



Kestävämpiä metalljalostuksen prosesseja saostuskemikaalia vaihtamalla

Ulla Lassi, Sari Tuomikoski, Toni Kauppinen, Janne Pesonen, Pekka Tynjälä

Kestävän kemian tutkimusyksikkö

Oulun yliopisto



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



SATAKUNTALIITTO

Tiivistelmä

Selvitystyössä liittyy kaivannaisteollisuudessa ja metallinjalostuksessa muodostuvien sulfaattipitoisten sivuvirtojen hallintaan ja hyödyntämiseen kiertotalouden hengen mukaisesti. Erityisesti tarkastellaan saostusta ja saostuksessa käytettäviä kemikaaleja sekä tarkastellaan vaihtoehtoja saostuskemikaalien vaihtamiseksi ja toisaalta muodostuvien sulfaattituotteiden hyödyntämiseksi. Yleisesti tavoitteena on ympäristöystävällisempien prosessien kehittäminen ja sivutuotteiden kokonaisvaltaisen hyödyntämisen lisääminen.

Koska sulfaatinpoistoon ja saostuskemikaalien käyttöön ei ole löydettävissä yksiselitteisiä vastauksia (riippuvat prosessivesien/jätevesien olosuhteista, kuten pH:sta, liukoisuuksista ja pitoisuuksista), on tämä selvitystyö jaettu osa-alueisiin, joissa käsitellään erikseen mm. happamien kaivos- ja prosessivesien saostusta, akkukemikaalien saostusta ja valittuja talteenottoprosesseja.

Asiasanat: saostus, sulfaatti, kemikaali, jätevesi, prosessivesi

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	2
1. Johdanto	4
2. Selvitystyön tavoitteet	5
3. Saostamisen teoriaa	6
4. Saostuskemikaalit happamien sulfaattiliuosten käsittelyssä	9
5. Saostuskemikaalit ravinteiden talteenotossa	13
6. Saostuskemikaalit akkukemikaalien valmistuksessa ja kierrätyksessä	14
7. Yhteenveto	18
8. Viitteet	19

1. Johdanto

Natriumhydroksidia eli lipeää käytetään yleisesti erilaisten kaivos- ja metalliteollisuuden prosessien neutralointi- ja saostuskemikaalina. Lisäksi metallinjalostusprosessissa käytetään tyypillisesti sulfaattipohjaisia liuotusprosesseja. Prosesseista muodostuva natriumsulfaatti on jätettä tai yleensä heikosti hyödynnettävissä oleva vähäarvoinen tuote. Väkevä natriumsulfaatti voidaan talteenottaa kiteyttämällä, mikä on teollisesti tunnettu yksikköprosessi. Laimeammat sulfaattipitoiset vedet on tyypillisesti johdettu purkuvesistöön. Natriumsulfaatin mahdollisiin ympäristöhaittoihin on viime aikoina kiinnitetty yhä enemmän huomiota ja ympäristölupia sulfaattipitoisille vesistöjä päästöille on yhä vaikeampi saada. Eräs esimerkki on Finnulpin Kuopioon suunnittelema biotuotetehdas, joka ei saanut ympäristölupaa hankkeelleen. Hiljattain myös Harjavaltaan jo rakennettu BASF:n akkukemikaalitehdas sai ympäristölupaansa kielteisen päätöksen korkeimmalta hallinto-oikeudelta.

Natriumhydroksidin sijaan joissakin metallurgisissa prosesseissa voisi saostuskemikaalia vaihtamalla päästä eroon sulfaattipitoisesta jätteestä, kun syntyvä sulfaatti olisikin tuote, jolle löytyisi käyttökohteita. Yksi tällainen saostuskemikaalivaihtoehto on magnesiumhydroksidi, josta syntyvää magnesiumsulfaattia voidaan käyttää lannoitteena tai lannoiteteollisuuden raaka-aineena. Magnesiumhydroksidilla on myös muita etuja. Se on haitattomampi kemikaali. Useita eri metalleja sisältävien tuotteiden (kuten esim. akkujen) kierrättäminen vaatii tulevaisuudessa uudenlaisia prosesseja ja niiden kehittämisessä tulisi huomioida kestävyysnäkökulmat koko prosessin ja sen lopputuotteiden osalta. Vain siten voidaan metallien talteenottoastetta kasvattaa. Tähän kestävyteen kuuluu olennaisena myös kiertotalous, jossa kaikille prosessissa muodostuville sivuvirroille löytyy hyötykäyttökohteita, eikä prosesseista siten muodostu jätettä. Uusien prosessien suunnittelussa tarvitaan tietoa erilaisten saostuskemikaalien toimivuudesta ja käyttömahdollisuuksista. Selvityksen tavoitteena on parantaa yleistä ymmärrystä kaivos- ja metalliteollisuuden mahdollisuuksista muuttamalla prosessejaan kestävämmiksi ja päästöttömämmiksi. Selvitys on tuotettu osana EAKR-rahoitteista Kriittisten kierrätysmetallien koetehdaskonsepti-hanketta.

2. Selvitystyön tavoitteet

Selvitystyössä pyritään vastaamaan työn tilaajan esittämiin seuraaviin kysymyksiin:

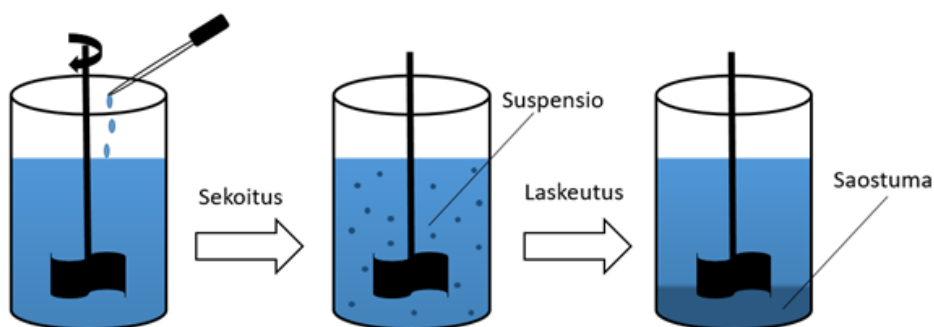
1. Millaisissa kaivos- ja metalliteollisuuden prosesseissa lipeästä voitaisiin luopua ja korvata se kemikaalilla, jonka käytöstä ei synny jätettä, kuten esimerkiksi magnesiumhydroksidilla?
2. Millaisia hyviä ja huonoja puolia saostuskemikaalin vaihtamiseen liittyy? Millaisissa prosesseissa edut voisivat olla suurempia kuin haasteet?
3. Millaisissa prosesseissa lipeää ei voi tai kannata korvata? Millaisia vaihtoehtoja on olemassa tällaisten prosessien kehittämiseksi ympäristöystävällisemmiksi ja kiertotalouden periaatteiden mukaisiksi?
4. Millaista tutkimustietoa erilaisten saostuskemikaalien käytöstä on saatavissa ja millaista tietoa ja tutkimusta tarvittaisiin lisää?

Koska em. kysymyksiin ei ole löydettävissä yksiselitteisiä vastauksia (riippuvat prosessivesien/jätevesien olosuhteista, kuten pH:sta, liukoisuuksista ja pitoisuuksista), on tämä selvitystyö jaettu osa-alueisiin, joissa erikseen käsitellään mm. happamien kaivos- ja prosessivesien saostusta, akkukemikaalien saostusta ja valittuja talteenottoprosesseja.

3. Saostamisen teoriaa

Saostamisen kannalta avainasia on muodostuvien metallihydroksien (tai karbonaattien tai sulfidien) liukoisuudet tarkasteltavalla pH-alueella, jotka vaikuttavat saostuskemikaalin valintaan.

Saostaminen on prosessi, jossa fluidiin syntyy uusi, kiinteä faasi (Kuva 1). Kiinteän faasi eli saostuma vaatii muodostuakseen ylikylläiset olosuhteet. Kemiallisessa saostamisessa ylikylläisyys saadaan aikaiseksi kemiallisen reaktion avulla. Saostamisella aikaansaatu kiinteä faasi voi olla haluttu lopputuote, jolloin saostuman puhtaus ja laatu ovat tärkeitä. Saostumista voidaan käyttää myös epäpuhtauksien poistossa, jolloin tärkeintä on, että mahdollisimman suuri osa epäpuhtauksista saadaan saostettua. [1]



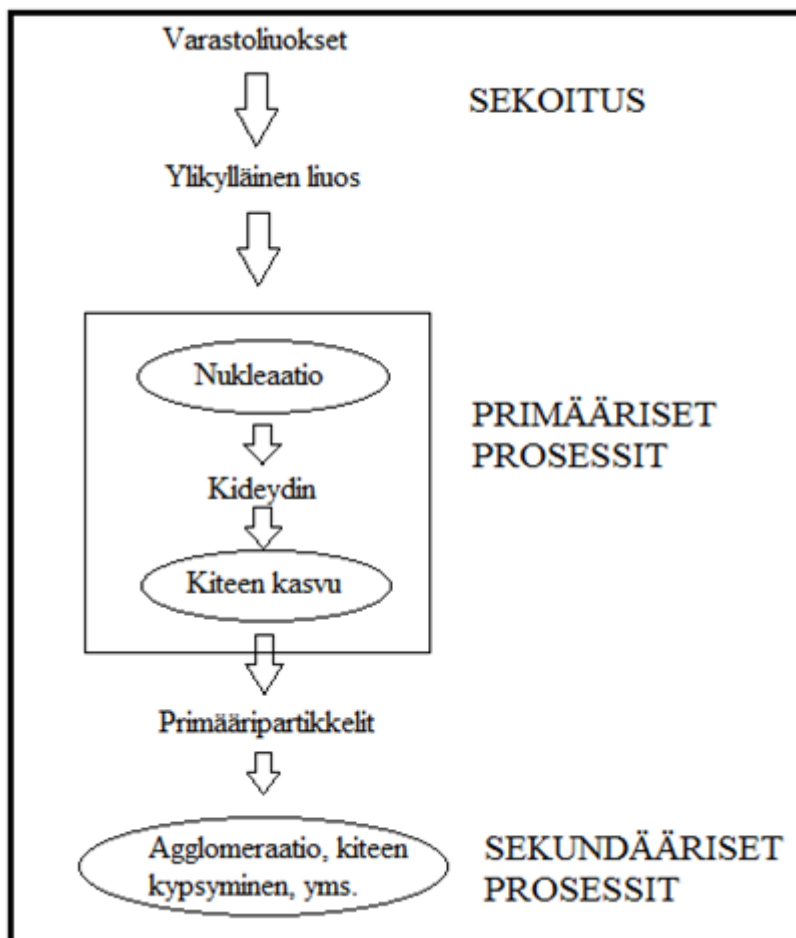
Kuva 1. Saostusprosessi on menetelmänä yksinkertainen, edullinen ja teollisesti toteutettavissa. Kuva: Emma Nurmesniemi.

Saostukseen liittyy useita tärkeitä ominaisuuksia, kuten liukoisuus ja ylikylläisyys. **Liukoisuudella** S tarkoitetaan aineen kokonaiskonsentraatiota kylläisessä liuoksessa. Liukoisuus on suurimmillaan, kun liukenevan aineen partikkelikoko on mahdollisimman pieni. Tällöin kiteiden kokonaispinta-ala on suuri. Suoloja, joiden liukoisuus on pienempi kuin yksi gramma liuotinlitraa kohti, sanotaan niukkaliukoisiksi. Kiteiden koon lisäksi myös liuoksessa esiintyvät epäpuhtaudet sekä liuoksen lämpötila vaikuttavat aineiden liukoisuuteen. Epäpuhtaudet tai lämpötilan nosto voivat joko parantaa tai huonontaa aineen liukoisuutta. Epäorgaanisilla suoloilla lämpötilan nosto ei yleensä vaikuta, tai se jopa huonontaa liukoisuutta. Esimerkiksi kalsiumkarbonaatin liukoisuus veteen huononee lämpötilan noustessa, minkä vuoksi kahvinkeitimiin ja vedenkeitimiin kertyy kalkkisaostumia. [2], [3]. Maa-alkalimetallisulfaateista $MgSO_4$ on erittäin vesiliukoinen, kuten natriumsulfaattikin. Kidevedettömänä $MgSO_4$:a liukenee 35,1 g/100 ml (20 °C) ja liukoisuus kasvaa lämpötilan funktiona. Magnesiumsulfaatti heptahydraatin ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) liukoisuus on vielä parempi, 113 g/100 mL (20 °C).

Kalsiumsulfaatin liukoisuus veteen on sen sijaan paljon huonompi, ainoastaan luokkaa 0,2 g/100 ml (20 ° C).

Kideytymien muodostumisen ja kasvamisen ensimmäinen perusedellytys on **ylikylläinen liuos**. Erittäin pieniä kiteitä voi muodostua myös kylläisissä liuoksissa. Kylläinen liuos on liuos, joka on termodynaamisessa tasapainossa tietyssä lämpötilassa siihen liuenneen kiinteän aineen kanssa. Liuokset sisältävät kuitenkin usein liuennutta ainetta enemmän kuin tasapainossa oleva, kylläinen liuos. Tällöin liuosta kutsutaan ylikylläiseksi. Ylikylläisyys kuvaa konsentraatioeroa ylikylläisen ja kylläisen liuoksen välillä. [4]

Saostumisen aikana tapahtuu primäärisiä ja sekundäärisiä prosesseja. Primäärisiä prosesseja ovat nukleaatio ja kiteen kasvu, joita tapahtuu aina saostuman muodostuessa. Lähes aina tapahtuu myös sekundäärisiä prosesseja, joihin luetaan muun muassa agglomeraatio ja kiteiden kypsyminen. Kuvassa 2 on esitetty saostamista kuvaava tapahtumaketju. [5]



Kuva 2. Saostumista kuvaava prosessiketju koostuu sekoituksesta ja primäärisistä sekä sekundäärisistä prosesseista. [5]

Saostusprosessilta ja sen tuotteelta odotetaan usein erilaisia ominaisuuksia. Halutut ominaisuudet liittyvät yleensä prosessin saannon ja selektiivisyyden lisäksi suspension suodatukseen, suodatuskakun puhtauteen, partikkeleiden muotoon, kokoon sekä kokojakaumaan. Näiden lisäksi seurataan myös tuotepartikkeleiden huokoisuutta, huokoskokojakaumaa ja uudelleenajoamista. Haluttujen ominaisuuksien saavuttaminen on kuitenkin monesti hankalaa saostusprosessien monimutkaisuuden takia. [1]

4. Saostuskemikaalit happamien sulfaattiliuosten käsittelyssä

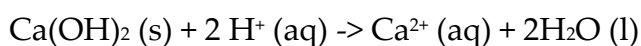
Miksi happamia kaivosvesiä tulee käsitellä? Sulfidimineraalien joutuessa kosketuksiin hapen ja veden kanssa muodostuu ympäristölle haitallisia kaivosvesiä, joissa on tyypillisesti korkeat pitoisuudet sulfaattia ja metalleja sekä alhainen pH. Happamat kaivosvedet aiheuttavat käsittelemättöminä merkittävää ympäristön pilaantumista ja vaikutukset ovat yleensä pitkäaikaisia. Lisäksi on hyvä muistaa, että happamia kaivosvesiä muodostuu kaivoksen toimiessa, mutta myös kaivoksen sulkemisen jälkeen. Sulfidimineraaleista johtuen korkeat sulfaattipitoisuudet ovat tyypillisiä ja niillä on useita haittavaikutuksia, kuten vastaanottavan järven suolaantuminen ja kerrostuminen, laksatiiviset vaikutukset juomavedessä ja putkiston korrosio. Lisäksi sulfaatti voi pelkistyä myrkylliseksi rikkivedyksi.

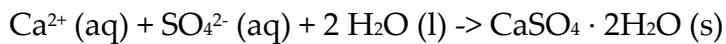
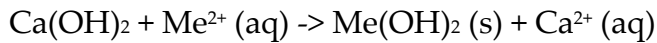
Happamia sulfaattipitoisia kaivos- ja prosessivesiä voidaan puhdistaa aktiivisilla ja passiivisilla menetelmillä, kuten saostamalla, adsorptiolla, ioninvaihdolla, elektrokoagulaatiolla, kalvomenetelmillä ja biologisesti riippuen sulfaattipitoisuudesta ja pH:sta. Lisäksi passiivisten menetelmien käyttö on mahdollista [6]. **Tässä selvityksessä tarkastellaan ainoastaan sulfaatin poistoa saostamalla.**

Happamia kaivosvesiä saostetaan yleisesti hydroksideina, mutta myös sulfidisaostus on mahdollista. Yleisesti metallihydroksidien liukoisuudesta voidaan todeta, että alkalimetallien hydroksidit, esimerkiksi natrium- ja kaliumhydroksidi, liukenevat runsaasti veteen. Maa-alkalimetallien hydroksidit, esimerkiksi kalsiumhydroksidi (sammutettu kalkki), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ovat jo selvästi niukkaliukoisempia, ja **useimmat muut metallihydroksidit eivät liukene käytännöllisesti katsoen lainkaan veteen.**

Natriumhydroksidi on yleisin kemikaali pH-säätöön ja saostukseen. Sen etuna ovat natriumhydroksidin ja -suolojen korkeat liukoisuudet vesiliuoksissa sekä liukoisuus laajalla pH-alueella, mikä mahdollistaa myös pH-säädön korkeammalle kuin esimerkiksi kalsium- ja magnesiumhydroksideilla. Kalsiumoksidia ja -hydroksidia käytetään myös yleisesti pH-säätöön ja epäpuhtauksien saostukseen. Kalsiumhydroksidin liukoisuus veteen on matala, joten se syötetään prosessiin lietteenä.

Kalkkisaostus joko kalsiumoksidilla (CaO) tai kalsiumhydroksidilla ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) on käytetyin menetelmä sulfaatin ja metallien erottamiseksi happamista kaivosvesistä. Kalsiumhydroksidi reagoi seuraavien yhtälöiden mukaisesti [7]:





Reaktioissa metallit saostuvat hydroksideina ja sulfaatti saostuu kipsinä. Osa hydroksidista kuluu happojen neutralointiin. Kalkkisaostuksen haasteena on siinä muodostuva suuri vesipitoisen kipsisakan määrä, jolle ei juurikaan ole hyödyntämiskohteita [8]. Kipsin liukoisuus veteen on myös melko suurta, minkä seurauksena kalkkisaostuksella päästään parhaimmillaan n. 1500 mg/l sulfaattipitoisuuksiin. Vedessä olevan magnesiumin on havaittu heikentävän kipsisaostuksen tehokkuutta, sillä magnesium reagoi sulfaatin kanssa samankaltaisesti kuin kalsium ja muodostuva MgSO_4 on erittäin liukoista veteen (n. 351 g/l), jolloin sulfaatti jää liukoiseksi. Kun pH nousee tarpeeksi korkeaksi (pH > 11), on Mg(OH)_2 :n muodostuksen havaittu tehostavan kipsisaostuksen tehokkuutta. Magnesiumhydroksidi toimii siemenkiteinä, joiden pinnalle kipsi alkaa saostua. Lisäksi sulfaattia saattaa kersaostua magnesiumhydroksidin mukana [9], [10].

Kuten edellä todettiin, magnesiumsulfaatti on erittäin vesiliukoista. Tästä johtuen sulfaatinpoisto ei onnistu magnesiumhydroksidia käyttämällä, koska muodostuva sulfaatti jää liukoiseksi. Happamien kaivosvesien neutralointiin magnesiumhydroksidi kuitenkin toimii ja sen käyttöä on jonkin verran tutkittu kirjallisuudessa. Koska magnesiumia käytettäessä ei saostu kipsiä, kuten kalkkia käytettäessä tapahtuu, voidaan metallit erottaa hydroksideina helpommin. Natriumhydroksidiin verrattuna magnesiumhydroksidi reagoi hitaammin ja nostaa paikallista pH:ta vähemmän, jolloin pH:n hallinta on helpompaa. Magnesiumhydroksidilla saadaan myös aikaisiksi nopeammin laskeutuva, tiiviimpi sakka kuin kalkilla tai NaOH:lla [11].

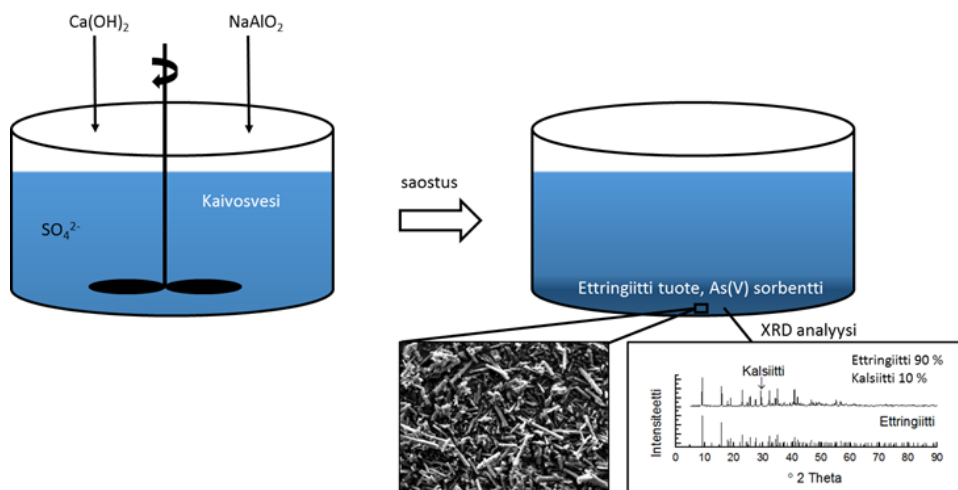
Sulaimanin ja ryhmän tutkimuksessa verrattiin magnesium- ja kalsiumhydroksidien tehokkuutta tinakaivoksen happamille vesille. Vesistä poistettiin nikkeliä, arseenia ja sinkkiä [12]. Arseenille ja sinkille molemmat kemikaalit toimivat, mutta koska magnesium nosti vähemmän käsitellyn liuoksen pH:ta (1 g/500 ml AMD: Ca(OH)_2 pH 11.3, Mg(OH)_2 pH 7.22), se täytti Malesian ympäristönsuojelulain vaatimukset paremmin. Toisessa saman ryhmän tutkimuksessa käytettiin magnesiumoksidia saman tinakaivoksen vesille [13]. Tutkimuksessa tutkittiin arseenin, kadmiumin, kromin, nikkelin, sinkin ja mangaanin poistoa. Mangaania lukuun ottamatta magnesiumoksidilla päästiin lainsäädännön raja-arvoihin tutkimuksessa.

Muissa tutkimuksissa magnesiumhydroksidia on käytetty yhdessä kalkin tai bariumhydroksidin kanssa, jolloin magnesiumilla on ensin erotettu

metallihydroksidit, minkä jälkeen sulfaatti on saostettu joko kipsinä tai bariumsulfaattina. Kun neutralointiin yhdistetään ilmastus, voidaan Fe^{2+} hapettaa Fe^{3+} -muotoon, joka puolestaan saostuu hydroksidina. Akinwekomin ja ryhmän tutkimuksessa raudan hapettuminen oli hyvin hidasta ilman magnesiumhydroksidilisäystä, mutta magnesiumhydroksidin kanssa tulokset olivat verrannollisia kalkkikiven (CaCO_3) kanssa [14]. Myös Bologon ja ryhmän tutkimuksissa rauta saatiin kontrolloidusti hapetettua pH:ssa 5,5 magnesiumhydroksidin avulla [11], [15]. Sulfaatti saostettiin joko bariumsulfaattina tai kipsinä.

Edellä on kuvattu kipsisaostusta (kalkkisaostusta) reaktioissa, joissa metallit saostuvat hydroksidina ja sulfaatti saostuu kipsinä. Osa hydroksidista kuluu happojen neutralointiin. Kalkkisaostuksen haasteena on siinä muodostuva suuri vesipitoisen kipsisakan määrä, jolle ei juurikaan ole hyödyntämiskohteita. Kuvassa 3 on esitetty ns. tehostetun kipsisaostuksen malli (ettringiittisaostus), jossa etuina ovat muodostuneen sakan laatu ja alhaisempi jäännössulfaattipitoisuus.

Ettringiitti on kidevesipitoinen alumiinia ja kalsiumia sisältävä kiteinen sulfaattimineraali [16], [17]. Ettringiitti on luonnossa esiintyvä mineraali, jota voidaan valmistaa myös synteettisesti [18]. Ettringiittiä muodostuu Portlandsementin hydrataation alkuvaiheessa ja se on tärkeä Portlandsementin komponentti [17], [19]. Ettringiittiä esiintyy luonnollisesti emäksisissä olosuhteissa, kuten emäksisessä maaperässä ja kalsiumpitoisissa magmakivissä sekundäärinä mineraalina [17]. Ettringiittisaostuksessa sulfaattipitoiseen veteen lisätään kalkkia ja alumiinisulfaattia, jolloin muodostuu ettringiittiä $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ (s).



Kuva 3. Ettringiittisaostus on tehostettua kipsisaostusta, jonka etuina ovat muodostuneen sakan laatu ja alhaisempi jäännössulfaattipitoisuus. Kuva: Emma Nurmesniemi.

Ettringiittisaostuksella voidaan laskea jäteveden sulfaattipitoisuutta jopa arvoon 200 mg/l. Ettringiittisaostuksella on mahdollista saavuttaa reilusti alhaisempi sulfaattipitoisuus kuin perinteisellä kipsisaostuksella [6]. Alhainen sulfaattipitoisuus on mahdollista saavuttaa ettringiitin erittäin alhaisen vesiliukoisuuden ($pK_{sp} = 111,6$) ansiosta. Alhaisen liukoisuuden ja suuren sulfaatinpoistotehokkuuden ansiosta ettringiittisaostus on toimiva menetelmä teollisuuden sulfaattipitoisten jätevesien käsittelyyn [16], [20], [21].

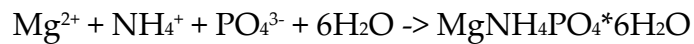
Ettringiitin muodostumiseen vaikuttavat merkittävästi reaktio-olosuhteet, kuten pH, lämpötila ja reagenssien annostus [22], [23]. Ettringiittisaostus vaatii emäksiset olosuhteet yhdisteen stabiilisuuden lisäksi myös alumiinireagenssin reaktiivisuuden vuoksi [24]. Ettringiittisaostus on mahdollista vain hyvin emäksisissä olosuhteissa ja saostus suoritetaan tavallisesti pH-välillä 11–12,5, sillä ettringiitti on stabiili yhdiste, kun pH on yli 10,5 [22], [25]. Alumiinin tulee olla amfoteerisena yhdisteenä $Al(OH)_4^-$, jotta ettringiitin muodostuminen on mahdollista. Emäksisissä olosuhteissa alumiini on ettringiittisaostukselle suotuisana amfoteerisena aluminaattianionina $Al(OH)_4^-$. Korkea pH kasvattaa ettringiitin stabiilisuutta ja mahdollistaa alumiinireagenssin reaktiivisuuden [24], [26]. Kalsium- ja alumiinireagenssien lisääminen ylimäärin voi johtaa sivutuotteiden muodostumiseen. Ettringiittisaostusta häiritsevät myös muut liuoksessa olevat ionit, joista merkittävimpiä häiriöitä aiheuttavat magnesiumionit. Sulfaatinpoistoa heikentävät kilpailevat reaktiot sekä sivutuotteiden muodostuminen [22]. Käsiteltävän jäteveden lämpötilan ja veden ionipitoisuuksien kontrollointi on haastavaa teollisuuden mittakaavassa.

Ettringiittisakan hyödyntämismahdollisuuksia on myös tutkittu jonkin verran. Ettringiitillä on havaittu olevan kyky stabiloida niin jätevesiä kuin raskasmetallipitoisia materiaaleja. Ettringiittimineraalin muodostumisen ansiosta sementit lujittuvat varsin nopeasti. Lisäksi vaaralliseksi jätteeksi luokitellut materiaalit saadaan nopeasti fysikaalisilta ominaisuuksiltaan sellaiseen muotoon, että ne eivät pääse leviämään ei-toivotuille alueille.

Vesien ja jätevesien käsittelyssä (neutraalit olosuhteet) käytetään tyypillisesti saostuskemikaaleina rauta(II)- ja rauta(III)sulfaattia tai alumiinisulfaattia, mutta myös muita saostusreagensseja on kehitetty tähän tarkoitukseen. Rautasulfaattien valmistuksessa tarvittava rauta saadaan magnetiitista tai usein sivutuotteena teollisista rautasakoista. Ferrisulfaatti (ja alumiinisulfaatti) poistaa orgaanista ainetta tehokkaasti, kunhan annostus on riittävää. Ferrosulfaattia käytetään fosforin poistoon hapettamalla se ensin kolmenarvoiseksi. Sulfaatin liukoisuus veteen riippuu lämpötilasta. Jos käytetään kylläistä liuosta, osa ferrosulfaatista kiteytyy lämpötilan laskiessa eli liuoksen ferrosulfaattipitoisuus alenee.

5. Saostuskemikaalit ravinteiden talteenotossa

Jätevedet ja maatalouslietteet voivat sisältää suuria määriä fosforia ja typpeä, jotka valuvat helposti vesistöihin aiheuttaen vesistöjen rehevöitymistä. Jätevesien liukoinen typpi ja fosfori voidaan saostaa emäksisissä olosuhteissa struviittina ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) magnesiumin avulla seuraavan yhtälön mukaisesti [27]:



Struviitti on hidasliukoinen lannoite, jota voitaisiin käyttää vähentämään vesistöjen rehevöitymistä [28], [29]. Struviittilannoitteet vähentävät myös tarvetta käyttää lannoitetuotannossa neitseellisiä materiaaleja, kuten fosfaattikiveä [30], [31]. Hallitsematon struviittisaostuminen voi kuitenkin aiheuttaa suuria ongelmia myös mm. jäteveden käsittelylaitoksia, koska se voi saostua spontaanisti oikeissa kemiallisissa olosuhteissa ja aiheuttaa siten putkien ja laitteiden tukkeutumista [32].

Struviitin saostamiseen jätevesistä käytetään magnesiumsuoloja (MgSO_4 , MgCl_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) [33]. Struviittisaostuksen kustannukset muodostuvat pääosin kemikaalikustannuksista ja on arvioitu, että jopa 75 % kustannuksista voisi muodostua Mg-suolan hinnasta [34]. Koska Mg sisältyy myös Euroopan unionin kriittisten materiaalien luetteloon [35], sivu-/jätevirtapohjaiset Mg-lähteet voisivat olla halvempi ja suositeltavampi vaihtoehto struviitin saostukseen. Erilaisia vaihtoehtoisia Mg-lähteitä on tutkittu paljon. Esimerkiksi brusiittia [34], [36], dolomiittia [37]–[39], lentotuhkaa [27], [38], [40] ja magnesiittia [41] on tutkittu saostuskemikaalina struviittisaostuksessa.

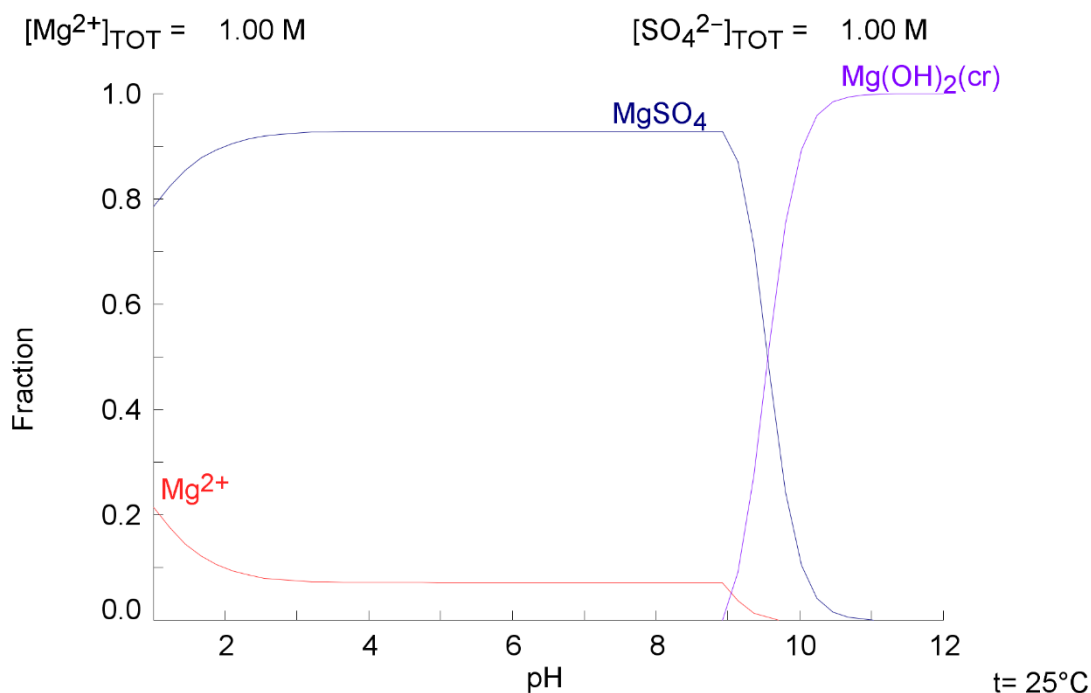
Sekä dolomiitti ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) että lentotuhka sisältävät myös suuria kalsiumpitoisuuksia, mikä voi estää struviitin muodostumisen, koska kalsium saostaa fosfaattia helposti kalsiumfosfaatteina [38], [42], [43]. Käsittely rikkihapolla saostaa kalsiumin liukenemattomana kipsinä samalla kun magnesiumoksidit/karbonaatit muuttuvat liukoiseksi magnesiumsulfaateiksi [38].

Euroopan unionin (EU) lannoitelainsäädäntö on hiljattain uudistunut, minkä seurauksena kierrätettyjä lannoitteita, kuten struviittia voidaan tuoda Euroopan markkinoille (European Commission, 2019). Tämä lisää jatkossa mielenkiintoa struviittipohjaisten lannoitteiden valmistamiseen.

6. Saostuskemikaalit akkukemikaalien valmistuksessa ja kierrätyksessä

Akkukemikaalien teollinen valmistus saostamalla tapahtuu yleensä alkalisissa olosuhteissa, tosin joissakin tapauksissa saostus voidaan tehdä myös ylipaineessa ja neutraaleissa tai happamissa olosuhteissa. Lisäksi tunnetaan korkealämpötilaprosesseja. Tässä selvityksessä tarkastellaan ainoastaan ns. keraosaostusta (engl. coprecipitation), joka on teollinen tapa prekursorimateriaalien valmistuksessa. Lisäksi tarkastellaan lyhyesti akkukemikaalien kierrätykseen liittyvää metallien saostusta, joka on identtinen primäärisaostuksen kanssa.

Koska akkukemikaalien keraosaostus (esim NMC-prekursorit) tehdään alkalisissa olosuhteissa, niin $\text{Mg}(\text{OH})_2$:n käyttö saostuskemikaalina ei ole mahdollista. Tarvittava lipeäpitoisuus on luokkaa 200-220 g/l, ja tyypillisesti saostetaan NaOH:lla. $\text{Mg}(\text{OH})_2$:n tapauksessa tällaista pitoisuutta (molaarisuutta) ei ole mahdollisuus saada, koska magnesiumhydroksidin liukoisuus veteen on hyvin pieni, ainoastaan joitakin mg/l. Lisäksi akkukemikaaliprekursorien saostusolosuhteissa magnesiumionit saostuisivat prekursoripartikkeleihin ja toimisivat täten douppausmetallina. [44, 45]. Tämä on selvästi nähtävissä kuvassa 4.

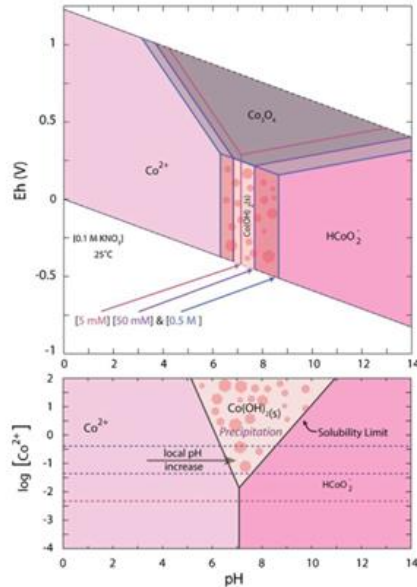


Kuva 4. Magnesiumin liukoisuus pH:n funktiona lämpötilassa $T=25^\circ\text{C}$. Kuva: Toni Kauppinen.

Liipeää (NaOH) ei voi korvata litiumioniakkujen katodiprekursorien saostusprosesseissa $Mg(OH)_2$:lla kuten edellä todettiin. Sen sijaan esim KOH:n ja LiOH:n käyttö on mahdollista (koska K ja Li eivät kersaostu alkalisissa olosuhteissa), mutta tämä nostaa toki merkittävästi saostusprosessin kustannuksia. Prekursorisaostuksissa (Kuva 5 ja kuva 6) sakkalietteen pH on yksi kriittisimmistä saostumiseen sekä tuotteen ominaisuuksiin vaikuttavista parametreista. Tästä johtuen saostinreagenssin tarkkaan kontrolloitu syöttö prosessiin on hyvin tärkeää. Saostuksissa käytettävä siirtymämetallisulfaattiliuos on väkevyydeltään tyypillisesti 1,5-2 mol/l, jolloin myös saostin reagenssilla on oltava korkea liukoisuus riittävän väkevän liuoksen aikaansaamiseksi. Konsentroitujen liuosten käytöllä voidaan pienentää muodostuvien suodosvesien määrää. Tyypillisesti prekursorisaostuksessa käytettävät lipeäpitoisuudet ovat luokkaa 5-5,5 mol/l. Esim. magnesiumoksidin/hydroksidin käytön prekursorisaostusten saostimena estää kyseisen yhdisteen hyvin alhainen vesiliukoisuus. Saostinlietteen riittävän tarkka syöttö saostusprosessiin ole mahdollista, ja lisäksi saostinlietteen sisältämät kiintoainepartikkelit toimisivat siemenkiteinä prekursoripartikkeliin saostumisessa. [46-48]



Kuva 5. Kersaostus on tyypillinen tapa saostaa akkukemikaaleja teollisesti. [46]

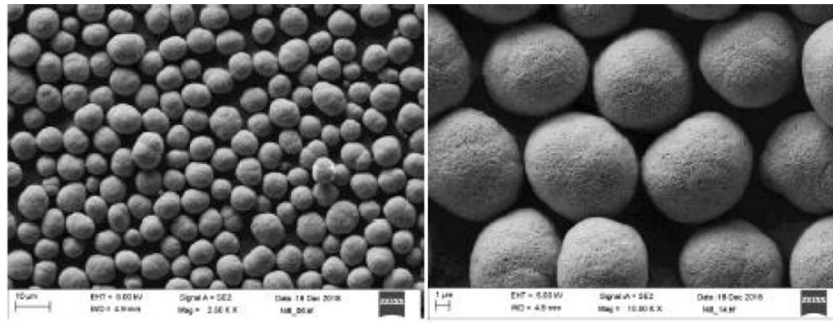


Kuva 6. Kerasaostuksessa saostusolosuhteet tulee valita tarkasti. Kuvassa on esitetty kobolttihydroksidin saostumisolosuhteet. [49]

Saostuksessa olennaista on muodostuvan prekursorin laatu ja ominaisuudet (sekä fysikaaliset että kemialliset, kuva 7). Suurimpia haasteita natriumhydroksidin käytössä katodiprekursorituotannossa on sivutuotteena muodostuva natriumsulfaattiliuos sekä sen jatkokäsittely. Tyypillisissä saostusprosesseissa muodostuvan suodoksen natriumsulfaattipitoisuus ylittää 100 g/l. Natriumsulfaatti on mahdollista konvertoida rikkihapoksi sekä natriumhydroksidiksi käytettäväksi edelleen esim. kierrätys- sekä saostusprosesseissa, mutta kyseisen elektrodialyysiprosessin energiankulutus on suuri ja kustannustehokkuus tämän vuoksi alhainen.

Saostuksessa muodostuvalle natriumsulfaatille tulisi kehittää sovelluskohteita, joissa sitä voitaisiin käyttää neutraalisen yhdisteen korvaajana (esim. teräksen peittäusliuoksena) tai tulisi kehittää kemiallisia prosesseja, joissa natriumsulfaatti olisi mahdollista konvertoida korkeamman arvon omaaviksi tuotteiksi [50]. Maailmalta löytyy myös patentoituja prosesseja, joissa KCl:lla konvertoidaan natriumsulfaatista kaliumsulfaattia [51-53]. Kaliumsulfaattia käytetään lannoiteraaka-aineena.

Natriumsulfaatin muodostuminen voidaan välttää käyttämällä saostinreagenssina muita alkalimetallihydroksideja kuin NaOH, sekä mahdollisesti kehittämällä uusia katodiprekursorin valmistusprosesseja, joissa muodostuvan sulfaattiliuoksen muodostuminen voitaisiin kokonaan välttää.



Kuva 7. SEM-kuva saostamalla valmistetusta litiumioniakkukemikaalista. Kuva: Tao Hu.

Saostusreagenssin valintaan vaikuttavat olennaisesti hydroksien ja muodostuvien suolojen liukoisuusominaisuudet, mutta myös hinta.

Akkumateriaalien hydrometallurgisessa kierrätyksessä mustamassa liuotetaan tyypillisesti hapolla (esimerkiksi rikkihappo ja vetyperoksidi), jonka jälkeen grafiitti ja muu kiintoaine erotetaan ja epäpuhtauksia poistetaan. Metallit (Ni, Co, Mn ja Li) jäävät kierrätysliuokseen, joka on pääsääntöisesti sulfaattipohjainen.

Mustamassan liuotusprosessin saantoon vaikuttavia tekijöitä ovat mm. käytetyn hapon konsentraatio, liuotusaika, liuotuslämpötila, kiintoaine/liuos-suhde sekä pelkistimen (esim. vetyperoksidi) käyttö. Päämetallien (Ni, Co, Mn) saostaminen ei ole välttämätöntä, vaan se olisi pelkästään ylimääräinen prosessivaihe. Mustamassan liuotuksesta saatu metallisulfaattiliuos voidaan johtaa liuospuhdistusvaiheen sekä metallikationien moolisuhdesäädön jälkeen suoraan prekursorisaostusvaiheeseen vastaavasti kun edellä on kuvattu.

7. Yhteenveto

Tässä selvitystyössä pyrittiin vastaamaan seuraaviin kysymyksiin:

1. Millaisissa kaivos- ja metalliteollisuuden prosesseissa lipeästä (NaOH) voitaisiin luopua ja korvata se kemikaalilla, jonka käytöstä ei synny jätettä, kuten esimerkiksi magnesiumhydroksidilla?
2. Millaisia hyviä ja huonoja puolia saostuskemikaalin vaihtamiseen liittyy? Millaisissa prosesseissa edut voisivat olla suurempia kuin haasteet?
3. Millaisissa prosesseissa lipeää ei voi tai kannata korvata? Millaisia vaihtoehtoja on olemassa tällaisten prosessien kehittämiseksi ympäristöystävällisemmiksi ja kiertotalouden periaatteiden mukaisiksi?
4. Millaista tutkimustietoa erilaisten saostuskemikaalien käytöstä on saatavissa ja millaista tietoa ja tutkimusta tarvittaisiin lisää?

Koska em. kysymyksiin ei ole löydettävissä yksiselitteisiä vastauksia (riippuvat prosessivesien/jätevesien olosuhteista, kuten pH:sta, liukoisuuksista ja pitoisuuksista), tarkasteltiin tässä selvityksessä erikseen mm. happamien kaivos- ja prosessivesien saostusta, akkukemikaalien saostusta ja valittuja metallien talteenottoprosesseja.

Kuten selvityksessä on todettu, lipeä (NaOH) voitaisiin korvata esim. $Mg(OH)_2$:lla happamissa olosuhteissa (kaivosvedet/happamat prosessivedet), jolloin natriumsulfaatin muodostuminen voidaan estää. Esimerkiksi raudan saostukseen $Mg(OH)_2$ on jopa NaOHia parempi kemikaali, koska se reagoi hitaammin ja nostaa paikallista pH:ta vähemmän. Täten se vähentää esim. päämetallin kersaostumista rautasakkaan. Magnesiumsulfaatin liukoisuus on varsin hyvä, kun operoidaan happamissa ($pH < 7$) olosuhteissa. Muodostuva Mg-sulfaatti voidaan talteenottaa mikäli liuoskonsentraatiot ovat sopivat taloudelliselle prosessille. Sen sijaan $Mg(OH)_2$ ei sovellu akkukemikaalien valmistukseen saostavaksi kemikaaliksi alkalisissa olosuhteissa, koska Mg kersaostuu. Sama toki pätee muihinkin kahden- ja kolmenarvoisiin hydroksideihin alkalisissa olosuhteissa.

Alkalisissa olosuhteissa (akkukemikaalien saostus) se voidaan korvata KOH:lla ja LiOH:lla liukoisuusalueella, missä em. muodostuvat sulfaattisuolat eivät kiteydy.

8. Viitteet

- [1] M. Kind, "Colloidal aspects of precipitation processes," *Chemical Engineering Science*, vol. 57, no. 20, pp. 4287–4293, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0009-2509(02)00345-7.
- [2] J. W. Mullin, "Crystallization and Precipitation," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003. doi: 10.1002/14356007.b02_03.
- [3] H. Tung, J. A. McCauley, and M. Midler, "Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective | Wiley," *Wiley.com*, 2002. <https://www.wiley.com/en-us/Crystallization+of+Organic+Compounds%3A+An+Industrial+Perspective-p-9780470447789> (accessed Sep. 29, 2022).
- [4] W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriot, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 1st ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1993.
- [5] M. L. J. van Leeuwen, *Precipitation and mixing*. Delft University Press, 1998.
- [6] H. Runtti, E.-T. Tolonen, S. Tuomikoski, T. Luukkonen, and U. Lassi, "How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment—A review of potential methods," *Environmental Research*, vol. 167, pp. 207–222, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.envres.2018.07.018.
- [7] B. Aubé and D. Lee, "The High Density Sludge (HDS) Process and Sulphate Control," p. 10.
- [8] M. Chen, W. Huang, Y. Zhao, Y. Chen, L. Zhao, and W. Ni, "Using Milk of Lime for Neutralization Precipitation in a High Density Sludge Process to Treat Acid Mine Drainage of a Gold-Copper Mine," in *2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, Jun. 2009, pp. 1–6. doi: 10.1109/ICBBE.2009.5163738.
- [9] A. J. Geldenhuys Maree, J. P. ., De Beer, M. & Hlabela P., "An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal," *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 103, no. 6, pp. 345–353, Jul. 2003, doi: 10.10520/AJA0038223X_2806.
- [10] E.-T. Tolonen, J. Rämö, and U. Lassi, "The effect of magnesium on partial sulphate removal from mine water as gypsum," *Journal of Environmental Management*, vol. 159, pp. 143–146, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.05.009.
- [11] V. Bologo, J. P. Maree, and F. Carlsson, "Application of magnesium hydroxide and barium hydroxide for the removal of metals and sulphate from mine water," *Water SA*, vol. 38, no. 1, pp. 23–28, 2012, doi: 10.4314/wsa.v38i1.4.
- [12] A. Sulaiman, A. Othman, I. Ibrahim, and M. S. M. Rozi, "The Use of Calcium and Magnesium Hydroxides in Acid Mine Drainage Treatment," *EDUCATUM Journal of Science, Mathematics and Technology*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Jun. 2019, doi: 10.37134/ejsmt.vol6.1.2.2019.
- [13] A. Sulaiman, A. Othman, and I. Ibrahim, "The use of magnesium oxide in acid mine drainage treatment," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 10, Part 2, pp. 21566–21573, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.07.005.
- [14] V. Akinwekomi, K. K. Kefeni, J. P. Maree, and T. A. M. Msagati, "Integrated acid mine drainage treatment using Mg(OH)₂ or Mg(HCO₃)₂ and Ca(OH)₂: Implications for separate removal of metals and sulphate," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 155, pp. 83–90, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.minpro.2016.08.009.

- [15] V. Bologo, J. P. Maree, and C. M. Zvinowanda, "Treatment of Acid Mine Drainage using Magnesium Hydroxide," p. 10.
- [16] Y. Jin *et al.*, "Sequential combination of nanofiltration and ettringite precipitation for managing sulfate-rich brines," *Environmental Research*, vol. 187, p. 109693, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.envres.2020.109693.
- [17] E. Álvarez-Ayuso and H. W. Nugteren, "Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewaters of aluminium anodising industry," *Water Research*, vol. 39, no. 1, pp. 65–72, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2004.07.029.
- [18] H. F. W. Taylor, "Crystal structures of some double hydroxide minerals," *Mineralogical Magazine*, vol. 39, no. 304, pp. 377–389, Dec. 1973, doi: 10.1180/minmag.1973.039.304.01.
- [19] M. Fridrichová, K. Dvořák, D. Gazdič, J. Mokrá, and K. Kulíšek, "Thermodynamic Stability of Ettringite Formed by Hydration of Ye'elimite Clinker," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, p. e9280131, Sep. 2016, doi: 10.1155/2016/9280131.
- [20] E.-T. Tolonen, T. Hu, J. Rämö, and U. Lassi, "The removal of sulphate from mine water by precipitation as ettringite and the utilisation of the precipitate as a sorbent for arsenate removal," *Journal of Environmental Management*, vol. 181, pp. 856–862, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.06.053.
- [21] M. Huhta, "Sulfaatinpoisto jätevedestä ettringiittisaostuksella ja teollisuuden ettringiittiprosessit," 2021.
- [22] P. Fang, Z.-J. Tang, X.-B. Chen, J.-H. Huang, Z.-X. Tang, and C.-P. Cen, "Removal of High-Concentration Sulfate Ions from the Sodium Alkali FGD Wastewater Using Ettringite Precipitation Method: Factor Assessment, Feasibility, and Prospect," 2018. <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2018/1265168/> (accessed Sep. 30, 2022).
- [23] M. H. El Awady, M. A. Ahmed, and A. A. Dahaba, "Sulfate Reduction and Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater via Advanced Calcium-Aluminum Precipitation Method," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 63, no. 5, pp. 1697–1712, Aug. 2020, doi: 10.21608/ejchem.2019.18501.2145.
- [24] C. Germishuizen, S. Franzsen, H. Grobler, G. S. Simate, and C. M. Sheridan, "Case study modelling for an ettringite treatment process," *Water SA*, vol. 44, no. 1, pp. 86–92, 2018, doi: 10.4314/wsa.v44i1.10.
- [25] I. D. Barbosa Segundo, T. F. C. V. Silva, F. C. Moreira, G. V. Silva, R. A. R. Boaventura, and V. J. P. Vilar, "Sulphur compounds removal from an industrial landfill leachate by catalytic oxidation and chemical precipitation: From a hazardous effluent to a value-added product," *Science of The Total Environment*, vol. 655, pp. 1249–1260, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.274.
- [26] R. E. Damons and F. W. Petersen, "An Aspen Model for the Treatment of Acid Mine Water," vol. 2, no. 2, p. 13, 2002.
- [27] P. Myllymäki, J. Pesonen, H. Romar, T. Hu, P. Tynjälä, and U. Lassi, "The Use of Ca- and Mg-Rich Fly Ash as a Chemical Precipitant in the Simultaneous Removal of Nitrogen and Phosphorus—Recycling and Reuse," *Recycling*, vol. 4, no. 2, p. 14, Jun. 2019, doi: 10.3390/recycling4020014.
- [28] X. Z. Li and Q. L. Zhao, "MAP Precipitation from Landfill Leachate and Seawater Bittern Waste," *Environmental Technology*, vol. 23, no. 9, pp. 989–1000, Sep. 2002, doi: 10.1080/09593332308618348.

- [29] A. Negrea, L. Lupa, P. Negrea, P. Ciopec, and C. Muntean, "Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate Ions from Wastewaters and Characterization of the resulting Product," *Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara*, vol. 55, no. 2, pp. 136–142, 2010.
- [30] Z. Benredjem and R. Delimi, "Use of extracting agent for decadmiation of phosphate rock," *Physics Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1455–1460, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.phpro.2009.11.116.
- [31] J. Cooper, R. Lombardi, D. Boardman, and C. Carliell-Marquet, "The future distribution and production of global phosphate rock reserves," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 57, pp. 78–86, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.009.
- [32] G. Tchobanoglous *et al.*, *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. Metcalf & Eddy, 2014.
- [33] Y. Liu, S. Kumar, J.-H. Kwag, and C. Ra, "Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 88, no. 2, pp. 181–189, Feb. 2013, doi: 10.1002/jctb.3936.
- [34] J. Hövelmann and C. V. Putnis, "In Situ Nanoscale Imaging of Struvite Formation during the Dissolution of Natural Brucite: Implications for Phosphorus Recovery from Wastewaters," *Environmental Science & Technology*, vol. 50, no. 23, pp. 13032–13041, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b04623.
- [35] "Critical Raw Materials – CRM Alliance," 2022. <http://criticalrawmaterials.org/critical-raw-materials/> (accessed Mar. 06, 2022).
- [36] H. M. Huang, X. M. Xiao, L. P. Yang, and B. Yan, "Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation," *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, vol. 63, no. 3, pp. 468–474, 2011, doi: 10.2166/wst.2011.245.
- [37] L. Chen *et al.*, "Capture and recycling of ammonium by dolomite-aided struvite precipitation and thermolysis," *Chemosphere*, vol. 187, pp. 302–310, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.065.
- [38] J. Pesonen, E. Sauvola, T. Hu, and S. Tuomikoski, "Use of side stream-based MgSO₄ as chemical precipitant in the simultaneous removal of nitrogen and phosphorus from wastewaters," *Desalination and Water Treatment*, vol. 194, pp. 389–395, 2020.
- [39] J. Pesonen *et al.*, "Use of Calcined Dolomite as Chemical Precipitant in the Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate from Synthetic Wastewater and from Agricultural Sludge," *ChemEngineering*, vol. 3, no. 2, p. 40, Jun. 2019, doi: 10.3390/chemengineering3020040.
- [40] P. Myllymäki *et al.*, "The Use of Industrial Waste Materials for the Simultaneous Removal of Ammonium Nitrogen and Phosphate from the Anaerobic Digestion Reject Water," *Waste Biomass Valor*, vol. 11, no. 8, pp. 4013–4024, Aug. 2020, doi: 10.1007/s12649-019-00724-8.
- [41] A. Gunay, D. Karadag, I. Tosun, and M. Ozturk, "Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 156, no. 1, pp. 619–623, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.067.
- [42] L. Hu, J. Yu, H. Luo, H. Wang, P. Xu, and Y. Zhang, "Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite

- precipitation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, p. 123001, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123001.
- [43] R. K. Shah, M. N. Fahmi, A. H. Mat, and A. A. Zainal, "The synthesis of hydroxyapatite through the precipitation method," *The Medical Journal of Malaysia*, vol. 59 Suppl B, pp. 75–76, May 2004.
- [44] Kauppinen, T., Laine, P., Välikangas, J., Tynjälä, P., Salminen, J., Lassi, U., (2022) Effect of impurities on the battery performance of NMC811: Use of manganese sulphate from anode sludge processing, submitted
- [45] Laine, P., Hietaniemi, M., Välikangas, J., Kauppinen, T., Tynjälä, P., Hu, T., Wang, S., Singh, H., Lassi, U., Co-precipitation of Mg-doped Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂: Effect of magnesium doping and washing on the battery cell performance, submitted
- [46] Hietaniemi, Marianna; Hu, Tao; Välikangas, Juho; Niittykoski, Janne; Lassi, Ulla (2021) Effect of precursor particle size and morphology on lithiation of Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)₂. - *Journal of applied electrochemistry online first*, online first. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-021-01596-4>
- [47] Tynjälä, P., Laine, P., Välikangas, J., Kauppinen, T., Lassi U. (2022) Effect of process conditions on the coprecipitation of Ni(OH)₂ for LNO battery chemicals, BIWIC2022, conference paper
- [48] Välikangas, Juho; Laine, Petteri; Hietaniemi, Marianna; Hu, Tao; Tynjälä Pekka; Lassi Ulla (2020) Precipitation and Calcination of High-Capacity LiNiO₂ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Applied sciences* 10 (24), 8988. <https://doi.org/10.3390/app10248988>
- [49] Dong, J.; Hietaniemi, M.; Välikangas, J.; Hu, T.; Lassi, U. (2019) Modification of Layered Oxide Cathode Materials. *Future Lithium-ion Batteries*. Eftekhari, Ali. London. 44-71. <http://dx.doi.org/10.1039/9781788016124-00044>
- [50] Tuovinen, Teemu; Tynjälä, Pekka; Vielma, Tuomas; Lassi, Ulla (2021) Utilization of waste sodium sulfate from battery chemical production in neutral electrolytic pickling. - *Journal of cleaner production* 324, 129237. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129237>
- [51] Method to treat wastes presented in the form of sodium sulfate, Patent RU94042250
- [52] Method for treating wastes resulting from processing crude potassium salts and constituted, predominantly, by sodium sulfates, patent RU02108972.
- [53] Process for the utilisation of waste sodium sulphate, patent DE000004340839.