

Oppilaan ohje

Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

Moduli 1

Litiumin ja koboltin eristys litium-akkujen LiCoO_2 katodimateriaalista

Taustaa

Tämän päivän ja lähitulevaisuuden suurimpia haasteita ovat energian tuotanto ja varastointi. Energian keräämisen mahdollistavat energian varastointilaitteet. Ne mahdollistavat monien kannettavien laitteiden ja kodinkoneiden tuotannon. Lisäksi ne edistävät puhtaan uusiutuvan energian hyödyntämistä ja sähköajoneuvojen käyttöönottoa. Litiumioniakut (LIB) ovat eniten käytettyjä niiden keveyden, suuren energiatiheyden, skaalautuvuuden, kestävyys ja pitkäikäisyyden vuoksi.

Litiumakkujen yleistä käyttöönottoa rajoittavat litiumin (Li), koboltin (Co), nikkelin (Ni), mangaanin (Mn) toimitusvaikeudet, esiintyvyys ja hinta. Yhdeksi ratkaisuksi on otettu käyttöön niin kutsuttu "urbaani kaivostoiminta" eli raaka-aineiden talteenotto LIB-kaupunkijätteestä. LIB-jätteiden kierrättäminen mahdollistaa ratkaisuja haasteisiin, kuten: jätteiden oikeanlaisen käsittelyn, kaatopaikalle viemisen välttäminen ja arvokkaiden raaka-aineiden talteenoton.

Yksi käytetyimmistä menetelmistä jätteiden käsittelyyn on hydrometallurginen prosessi, jossa käytetään epäorgaanisia happoja (HCl , H_2SO_4 ja HNO_3) kiinteiden raaka-aineiden liuottamiseen. Yksittäiset alkuaineet saadaan eristettyä uuttamalla ja ioniselektiivisellä saostuksella. Epäorgaanisten happojen käytön ongelmana on kuitenkin myrkyllisten kaasupäästöjen (Cl_2 , SO_x ja NO_x) ja valtavan jätehappoliuoksen tuottaminen. Tästä syystä viime vuosina on ilmestynyt monia tutkimuksia, joissa ehdotetaan vaihtoehtoja epäorgaanisille hapoille. Monet tutkimukset osoittavat, että orgaanisten happojen, kuten sitruuna-, askorbiini- ja oksaali happojen käyttö on mahdollista. Oikeissa olosuhteissa on mahdollista saada korkeat liukenemisaannot. Hapot ovat halpoja ja biohajoavia, eikä myrkyllistä jätettä ei synny.

Tämä laboratoriotyö keskittyy yleisimmän katodimateriaalin, eli LiCoO_2 :n liukenemistulosten vertailuun, käyttämällä epäorgaanisia ja orgaanisia happoja. Tavoitteena on Li:n ja Co:n talteenotto saostusvaiheiden kautta. Tärkeää on myös tehdä huomioita kemikaalien saannon lisäksi kiertotalouden näkökulmasta: toimenpiteiden turvallisuudesta, kustannuksista, ympäristöystävällisyydestä, jätteen synnystä ja hävityksestä.









Työssä liuotetaan LiCoO_2 :ta käyttämällä erilaisia happoja samoissa koeolosuhteissa, eli ajassa ja lämpötilaolosuhteissa, jotta voit tehdä suoran vertailun eri happojen välillä. Lopulta sinun on valittava paras vaihtoehto, jonka teet havaintosi, kokeellisten tulosten ja eri hapoista keräämiesi tietojen perusteella.

Oppilaan ohje

Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

Huomiolausekkeet



Yhdiste	Kaava	
Litiumkobolttioksidi	LiCoO_2	
Sitruunahappo	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	
Viinihappo	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	
Meripihkahappo	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	
Vetyperoksidi	H_2O_2	
Typpihappo	HNO_3	
Oksaalihappo	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	
Natriumkarbonaatti	Na_2CO_3	

Materiaalilista ja työkalut

- Suojalasit ja -käsineet
- 1 lusikka
- 2 Pipetti (5ml)
- 5 Keitinlasi (100ml)
- 4 Magneettisekoitinta
- 1 Lämpölevy
- 1 Kaksikaulainen pyörökolvi (50 tai 100mL),
- 1 Öljyhaude,
- 1 Pystyjäähdytin
- 2 Kumiketkua

Oppilaan ohje

Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

Kemikaalilista

- Litiumkoolttioksidi (LCO) jauhe 98%, cas. 12190-79-3
- Sitruunahappo-jauhe, Sigma-Aldrich, CAS 77-92-9
- Oksaalihappo-jauhe, Sigma-Aldrich, CAS 144-62-7
- Viinihappo-jauhe, Sigma-Aldrich, CAS 87-69-4
- Meripihkahappo-jauhe, Sigma-Aldrich, CAS 110-15-6
- Typpihappo 65% vesiliuos, Sigma-Aldrich, CAS 7697-37-2

Lab Procedure

1. Orgaanisten happoliuosten valmistelu

Tätä osaa varten tarvitset 1 lusikan, 4 keitinlasia (100 ml), sitruunahappoa, oksaalihappoa, viinihappoa, meripihkahappoa, 4 magneettisekoitinta, 1 lämmityslevyn. Punnitse orgaaninen happo keitinlasissa punnitusvaa'alla. Lisää 20 ml tislattua vettä ja aseta sitten keitinlasi magneettilevylle, jonka sisällä on magneettisekoitin, jotta orgaaninen happo liukenee kokonaan. Seuraavassa taulukossa on esitetty tehtävien liuosten pitoisuudet ja punnittavien happojen painot:

<i>Orgaaninen happo</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>H₂O Tilavuus (ml)</i>	<i>Konsentraatio (mol/l)</i>
<i>Sitruunahappo</i>	4.8	20	1.25
<i>Oksaalihappo</i>	5.4	20	3
<i>Viinihappo</i>	6	20	2
<i>Meripihkahappo</i>	3.5	20	1.5

2. Epäorgaanisen happoliuoksen valmistus

- **Huomio.** Tämän osuuden tekee opettaja. Väkevä typpihappo on erittäin vaarallista. Voit käyttää suoraan myös 1 mol/l typpihapon liuosta.

Tähän osuuteen tarvitset seuraavat välineet: 1 lusikka, 1 pipetti, 1 keitinlasi (100ml), typpihappo, 1 magnetic stirrer, 1 heating plate.

Laita keitinlasiin 20 ml tislattua vettä, ota pipetillä 2 ml 65 % HNO₃:a. Muista lisätä ensin vesi ja vasta sitten happo, jotta vältetään voimakkaalta lämmön kehitymiseltä. Käynnistä

Oppilaan ohje

Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

magneettisekoitin ja sekoita muutaman minuutin ajan. Seuraavassa taulukossa on ilmoitettu tilavuudet ja liuoksen lopullinen pitoisuus

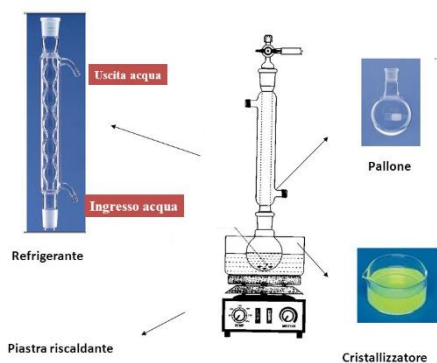
<i>Epäorgaaninen happo</i>	<i>Tilavuus (ml)</i>	<i>H₂O tilavuus (ml)</i>	<i>Konsentraatio (mol/l)</i>
<i>Typpihappo</i>	<i>2</i>	<i>20</i>	<i>1</i>

3. Liuottaminen

- Lämmityslaitteisto rakentaminen

Oppilasryhmä jaetaan 5 ryhmään (1 kutakin happoa varten). Ryhmät tarvitsevat: 1 pyörökolvin, jossa on kaksi kaulaa (50 tai 100 ml), 1 öljyhauteen, 1 pystyjäähdyttimen, 2 kumiletkaa, 1 magneettisekoittimen, 1 lämmityslevyn, 1 lusikan, 1 pipetin (5 ml), suodatinpaperin, 1 keitinlasiin (100 ml), 1 suppilon.

Kuvasta näet kuinka lämmitysjärjestelmä kootaan. Tärkeää tukea kourilla jäähdyttimen keskikohta sekä pyörökolvin kaula. Kun kaikki on ok ja tarkista onko lauhdutin kunnossa käynnistämällä vesikierto.



- Litiummetallioksidin liuottaminen

Laita happoliuos ja magneettisekoitin kolviin ja säädä öljyhauteen lämpötilaksi 75°C. Lisää samalla sekoittaen 400 mg LCO:ta (litiumkobolttioksidin). Sekoita 10 minuuttia kunnes seos on tasainen. **ÄLÄ ERIKSEEN PURA AKKUA TYÖTÄ VARTEN, SILLÄ SE VOI AIHEUTTAA RÄJÄHDYKSEN JA TULIPALON.** Lisää pipetillä liuokseen H₂O₂ (30 %) alla olevan taulukon mukaisesti. Tarkastele liuosta 1 tunnin kuluttua. Kun liuos on kylmä, erottele kiinteä faasi suodatinpaperilla ja laita suodosliuos keitinlasiin. Ota talteen mahdollinen liukenematon kiintoaine, kuivaa ja punnitse. Laske liukenemissaannot seuraavasti (W(aloitus LCO)- W(reagoimaton LCO)/W(aloitus LCO))*100.

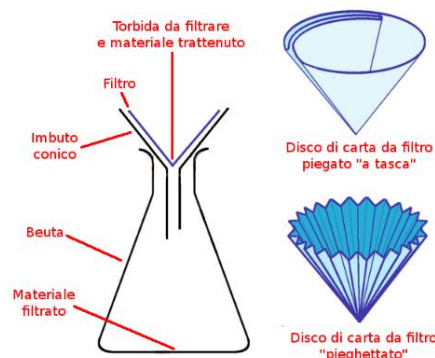
Oppilaan ohje

Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

Happo	Tilavuus H_2O_2 30% (ml)
Sitruunahappo	1
Oksaalihappo	/
Viinihappo	3
Meripihkahappo	3
Typpihappo	2

- Koboltin saostaminen

Käsittele saamaasi värillistä liuosta. Lisää siihen 370 mg oksaalihappoa (ekvivalenttinen määrä) ja sekoita. Saostuminen tapahtuu noin 15 min kuluessa. Erotta kiinteä faasi suodatinpaperilla ja siirrä suodosluios toiseen keitinlasiin litiumin saostamista varten. Saatua kiinteä faasi on $[Co(II)(C_2O_4)]$. Kuivaa ja punnitse jauhe. Kun otetaan huomioon LCO:n painotettu määrä alussa, on mahdollista laskea Co:n talteenoton saanto.



- Litiumin saostaminen

Suodosluiokseen lisätään 780 mg natriumkarbonaattia ja sekoitetaan, kunnes muodostuu valkoinen sakka. Suodata samalla tavalla kuin aiemmassa vaiheessa. Saatua kiinteä faasi on Li_2CO_3 . Punnitse jauhe. Kun otetaan huomioon LCO:n painotettu määrä alussa, on mahdollista laskea Li:n saanto.

Oppilaan ohje

Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

Johtopäätökset

Laboratoriotyön ideana on verrata eri liuottamisvaihtoehtojen tehokkuutta, vertailemalla niitä samoissa koeolosuhteissa. Tämä mahdollistaa suoran vertailun. Kehota opiskelijoita tekemään muistiinpanoja liukenemisnopeuden, liuosten värin, mahdollisen mustan kiintoaineen ja/tai valkoisen sakan yhtäläisyyksistä ja eroista. Kvantitatiivinen vertailu voidaan tehdä ottamalla huomioon liuotussaanto, Co:n talteenottosaanto ja Li-talteenottosaanto. LCO:n hajoamisen aikana (odotusaika 1 tunti) pyydä opiskelijoita etsimään tietoa käyttämiensä happojen kustannuksista, turvallisuudesta ja niiden käsittelyyn ja hävittämiseen liittyvistä riskeistä sekä oikeasta hävittämistavasta. Opiskelijat laativat taulukon, jossa otetaan huomioon hajoamissaanto, Co-saanto, Li-saanto, happojen kustannukset, riskeistä niiden käsittelyssä ja hävittämisestä. Pyydä opiskelijoita valitsemaan kokonaisarvioinnin perusteella paras liuotusaine. Pyydä myös perustelut heidän valinnalleen. Tämän keskustelun voi tehdä ryhmätyöskentelynä, joissa i) jokainen ryhmä tutustuu kaikkiin kohtiin taulukossa ii) kukin ryhmä valmistelee ratkaisun korostaen plussat ja miinukset muiden ryhmien kanssa keskustellen.



Kysymyksiä

- 1. Miksi on tärkeää löytää uusia liuottimia perinteisten epäorgaanisten happojen tilalle?**
Epäorgaaniset hapot voivat aiheuttaa myrkyllisiä kaasupäästöjä (Cl_2 , SO_x ja NO_x) ja jäteliuoksen. Viime vuosien painopiste on löytää uusia vaihtoehtoja ympäristöystävälliseksi kierrätysprosessiksi, käyttämällä orgaanisia happoja korvaamaan tyypillisesti käytettyjä happoja, uhraamatta uuttotehokkuutta.
- 2. Mikä on liuotusprosessin lopussa oleva kiinteä faasi? Ja mitä sen läsnäolo tarkoittaa?**
Kiinteä faasi on litiumkobolttioksidia, joka ei reagoi hapon kanssa, mikä tarkoittaa, että happo pystyi liuottamaan vain osan katodia tässä ajassa, lämpötilassa ja kiinteän aineen ja nesteen välisessä nopeudessa.
- 3. Käytä kaavaa $\% = \frac{\text{Lopun Co massa (g)}}{\text{Alun Co massa (g)}} * 100$ laskiessasi saannon koboltille. Tee samoin litiumille ($\text{LiCoO}_2 = 97.87\text{g/mol}$; $\text{CoC}_2\text{O}_4 = 146.95\text{g/mol}$; PM $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 73.89\text{g/mol}$ PM Co=58.93g/mol; PM Li = 6.94g/mol).**
- 4. Miksi liuokseen pitää lisätä H_2O_2 ?**
Litiumkobolttioksidin liukenemisen parantamiseksi tulee muuttaa koboltin hapettuminen 3+:sta 2+:ksi, koska Co(II) on vakaampi nestefaasissa. Vetyperoksidia käytetään pelkistävänä aineena.

Oppilaan ohje

Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

5. Vertaile tämän taulukolla erilaisia happoliuoksia, keskustele eri happojen eduista ja haitoista

Happo	Reaktion saanto	Co saanto	Li saanto	Hapon hinta	Turvallisuus	Jätteen käsittely

Turvallisuuteen liittyviä huomioita

- Erittäin varovaisesti typpihapon käsittely (HNO_3)
- Käytä aina suojalaseja, takkia ja nitrilikäsineitä

