Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

CHEM3050 – Kemian tekniikka ja prosessit

Hydrometallurgisten prosessien sähköistäminen

Oskari Parttimaa

Kandidaatin tutkielma
2025

Copyright ©2025 Oskari Parttimaa

Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

Tekijä Oskari Parttimaa

Työn nimi Hydrometallurgisten prosessien sähköistäminen

Koulutusohjelma CHEM3050 Kemian tekniikka ja prosessit

Vastuuopettaja/valvoja TkT Jari Aromaa

Työn ohjaaja(t) TkT Jari Aromaa

Päivämäärä 16.05.2025 **Sivumäärä** 44 **Kieli** suomi

Tiivistelmä

Tässä kandidaatintutkielmassa käsitellään hydrometallurgisten prosessien sähköistämistä ja sovelluskohteita. Hydrometallurgisella prosessilla tarkoitetaan vesikemiaan perustuvaa metallien jalostusta, johon liittyy keskeisesti liuotus, liuospuhdistus ja metallituotteen talteenotto.

Hydrometallurgiset prosessit käyttävät huomattavan määrän energiaa ja vaarallisia kemikaaleja, joiden vuoksi niiden kehittäminen energiatehokkaammiksi ja ympäristölle vähemmän raskaiksi on tärkeää ympäristötavoitteiden saavuttamiseksi.

Työssä esitellään perinteiset hydrometallurgiset prosessit ja niiden mahdollisuuksia prosessien sähköistämiseen. Työssä keskitytään erityisesti elektrolyyttisiin prosesseihin ja niiden yhdistämiseen muihin prosesseihin. Esittelyssä on leijupetielektrodi, EDRR-menetelmä, koriliuotus, kemikaalien tuotanto ja jätevedenkäsittely sähkökemiallisilla prosesseilla.

Tämä opinnäytetyö on toteutettu kirjallisuuskatsauksena olemassa olevan tiedon pohjalta. Katsauksen perusteella prosessien sähköistämisellä voidaan saada huomattavia etuja perinteisiin prosesseihin verrattuna. Ongelmia ovat kuitenkin muun muassa uusiutuvan sähköenergian saatavuus ja skaalauksessa teolliseen mittakaavaan.

Avainsanat Hydrometallurgia, Elektrolyysi, Vedenpuhdistus, Kemikaalituotanto

Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

Author Oskari Parttimaa
Title of thesis Electrification of hydrometallurgical processes
Programme CHEM3050 Chemical and Process Engineering
Thesis supervisor D.Sc. Jari Aromaa
Thesis advisor(s) D.Sc. Jari Aromaa
Date 16.05.2025 **Number of pages** 44 **Language** Finnish

Abstract

This bachelor's thesis explores the electrification of hydrometallurgical processes and their applications. A hydrometallurgical process refers to metal extraction based on aqueous chemistry, which typically involves leaching, solution purification, and metal recovery.

Hydrometallurgical processes consume significant amounts of energy and hazardous chemicals, which is why developing them to be more energy-efficient and environmentally friendly is important for achieving environmental goals.

This thesis presents traditional hydrometallurgical processes and examines the possibilities of electrifying these processes. The focus is especially on electrolytic processes and their integration with other process types. The topics covered include the fluidized bed electrode, the EDRR method, in-situ leaching, production of chemicals and wastewater treatment through electrochemical processes.

This thesis has been carried out as a literature review based on existing knowledge. According to the review, electrification of processes can offer significant advantages compared to traditional methods. However, challenges remain in the supply of renewable electricity and in scaling up to industrial levels.

Keywords Hydrometallurgy, Electrolysis, Water treatment, Chemical production

Sisällys

1 Johdanto 6
2 Hydrometallurgian perusteet 8
2.1 Yksikköprosessit 9
2.1.1 Esikäsittely ja liuotus 9
2.1.2 Liuospuhdistus ja talteenotto 13
2.2 Kestävän hydrometallurgian haasteet 14
3 Metallien elektrolyyttinen talteenotto 15
3.1 Perinteiset elektrolyyttiset prosessit 15
3.2 Elektrolyyttisten prosessien kehitys 16
3.2.1 Leijupetielektrodi 16
3.2.2 Leijupetielektrodin sovelluskohteet metallien talteenotossa 18
3.2.3 EDRR (Electrodeposition-redox replacement) 19
3.3 Energiankulutus 21
4 Metallien elektrolyyttinen liuottaminen 23
4.1 Litiumioniakkujen elektrolyyttinen liuottaminen 23
4.2 Koriliuotus 24
4.2.1 Neodyymimagneetin koriliuotus 25
4.2.2 Messingin koriliuotus 26
4.3 Energiankulutus 27
5 Kemikaalien tuotanto 28
5.1 Kloorialkalielektrolyysi 28
5.2 Veden elektrolyysi 29
5.3 Vetyperoksidi 31
5.4 Kemikaalien tuotantomäärät ja sähköntarve 32
5.5 Energiankulutus ja kestävyyden arviointi 33
6 Jätevedenkäsittely sähköllä 35
6.1 Natriumsulfaatin elektrolyyttinen erottaminen 35
6.2 Kovuussuolojen saostaminen jätevedestä 37
6.3 Orgaanisten yhdisteiden hajottaminen elektrolyysillä 38
7 Yhteenveto 39
Lähdeviitteet ja tekstiviitteet 41

1 Johdanto

Hydrometallurgiset prosessit ovat nykypäivän metallinjalostuksessa erittäin tärkeitä ja niitä käytetään laajasti erilaisissa käyttökohteissa. Hydrometallurgian voidaan yleisesti katsoa olevan muun muassa liuottamista, liuosten rikastusta ja puhdistamista sekä metallien talteenottoa/kierrätystä. Hydrometallurgiset prosessit perustuvat vesikemiaan, joissa erilaisia reagensseja tai sähköä käyttäen saadaan jalostettua metallituotteita. Nämä prosessit ovat elintärkeitä etenkin pyrometallurgisissa prosesseissa tuotettujen metallien puhdistamisessa, joskin tiettyjä metalleja tuotetaan lähes täysin hydrometallurgisin keinoin. Hydrometallurgisten prosessien tarve tulee kasvamaan runsaasti tulevaisuudessa esimerkiksi akkuteollisuuden vaatimien koboltin, nikkelin ja litiumin tarpeen kasvaessa. [1]

Hydrometallurgisten prosessien historia ulottuu aina ajalle ennen ajanlaskua. Arabialainen alkemisti Jabir Ibn Hayyan on jo noin 700 vuotta eaa. ensimmäisenä kehittänyt niin kutsutun kuningasveden, jolla kyetään liuottamaan kultaa, metallien kuningasta. Modernien hydrometallurgisten prosessien historian voidaan katsoa alkaneen vuonna 1880-luvulla, kun kaksi kehittynyttä ja tärkeää prosessia keksittiin. Nämä prosessit olivat skotlantilaisen John Stewart MacArthurin patentoima kullan syanidiliuotus ja itävaltalaisen Karl Bayerin patentoima alumiinin jalostukseen liittyvä Bayer-prosessi. [2] Esimerkiksi näitä kahta edelleen käytössä olevaa prosessia yhdistävät hankalat kemikaalit ja niistä muodostuva teollisuusjäte [1].

Nykypäivän hydrometallurgiset prosessit ovat edelleenkin ongelmallisia haastavien kemikaalien ja korkean sähkönkulutuksen vuoksi. Useat hydrometallurgiset prosessit käyttävät happoja, emäksiä sekä hapettimia ja pelkistimiä tuotteiden valmistukseen. Pääsääntöisesti hydrometallurgisissa prosesseissa käytetyt kemikaalit eivät ole regeneroitavissa ja prosessit tuottavat myös valtavia määriä kiinteää jätettä. Käytettyjen kemikaalien valmistus

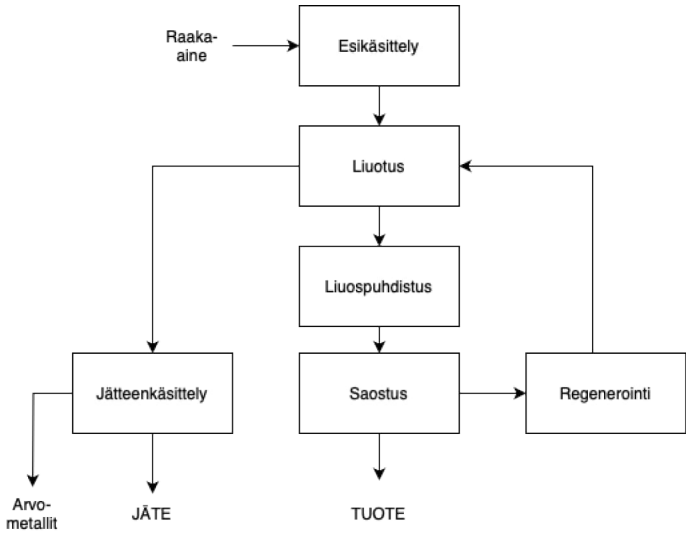
hydrometallurgisia prosesseja varten on myös hankalaa energiankulutuksen kannalta. Hydrometallurgisten prosessien suuren hiilijalanjäljen lähde pääosin ei ole niinkään prosessit itsessään, vaan tarvittavan energian tuottaminen fossiilisilla polttoaineilla. [1]

Tämän kandidaatintutkielman tavoitteena on käsitellä hydrometallurgisten prosessien sähköistämistä, mikä tarkoittaa sähkökemiallisten prosessien tarkastelua, kemikaalien tuotannon sähkökemiallisia mahdollisuuksia ja ympäristövaikutusten minimointia. Työ on tehty kirjallisuustutkimuksena. Tutkimuksen kysymys on se, kuinka sähkökemialliset reaktiot voivat vähentää vaikeiden kemikaalien käyttöä ja pienentää hydrometallurgisten prosessien kokonaishiilijalanjälkeä. Pääasiallinen tutkimuskysymys on selvittää sähkökemiallisten prosessien keskeiset hyödyt ja haasteet perinteisten hydrometallurgisten korvaamisessa tai kehittämisessä. Erityisesti uudet teknologiat metallien talteenotossa ja kierrätyksessä ovat kiinnostuksen kohteena. Työ selvittää myös miten perinteisten kemikaalien käytön voisi korvata sähkökemiallisilla hapetus- ja pelkistysreaktioilla. Prosessien ympäristöystävällisyys on myös otettava huomioon, jos halutaan edistää kiertotaloudellisia tavoitteita uusien hydrometallurgisten prosessien kehityksessä.

Luvussa 2 esitellään yleisesti hydrometallurgiset prosessit ja niiden mahdollisuuksia sähköistämiseen. Luku 3 käsittelee uusia talteenottoteknologioita ja näiden tehokkuutta käytännön kohteissa. Luvussa 4 keskitytään metallien kierrätykseen uusilla teknologioilla. Luvuissa 5 ja 6 käydään läpi kemikaalien tuotanto sähköllä sekä jätevedenkäsittelyä. Lopuksi tehdään yhteenveto kirjallisuuskatsauksen löydöistä ja arvioidaan esitettyjä teknologioita.

2 Hydrometallurgian perusteet

Hydrometallurgiset prosessit ovat liuoskemiaan perustuvia kokonaisuuksia, jotka koostuvat useista erilaisista yksikköprosesseista. Hydrometallurgisten prosessien tärkeimmät yksikköprosessit voidaan jakaa kolmeen päälohkoon, jotka ovat liuotus, liuospuhdistus ja tuotteiden saostus. Prosessit eivät kuitenkaan ole näin yksinkertaisia, ja ne tarvitsevatkin usein käyttökohteen mukaan muun muassa raaka-aineen aktivoinnin, reagenssien ja liuottimien regeneroinnin sekä jätteiden käsittelyn. Hydrometallurgisille prosesseille on tyypillistä, että haluttuun tavoitteeseen voidaan päästä useallakin eri tavalla ja tärkeä kysymys onkin valita paras yhdistelmä reaktionopeuden, saannon ja selektiivisyyden välillä. [3] Kuvassa 1 on havainnollistettu yleisesti hydrometallurgien prosessi. Tässä kappaleessa on tarkoitus esitellä keskeiset hydrometallurgisten prosessien yksikköprosesseja ja niiden mahdollisuudet näiden sähköistämiseen.



Kuva 1: Kaavio yleisestä hydrometallurgisesta prosessista.

2.1 Yksikköprosessit

Kappaleessa käsitellään hydrometallurgiseen prosessiin liittyvät yksikköprosessit. Ensin esitellään esikäsittely yleisesti, jonka jälkeen muutamia erilaisia liuotusprosesseja. Liuospuhdistus ja talteenotto ovat hydrometallurgisen prosessin viimeisiä prosessivaiheita ennen tavoiteltua lopputuotetta.

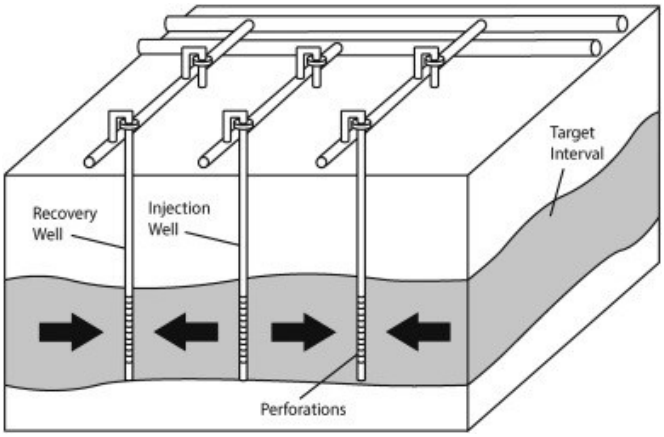
2.1.1 Esikäsittely ja liuotus

Hydrometallurginen prosessi alkaa raaka-aineen esikäsittelyllä. Raaka-aineen tulee olla esikäsitelty, jotta saadaan aikaiseksi halutut reaktiot tulevissa prosessivaiheissa. Esikäsittely on laaja käsite ja pitää sisällään useita eri yksikköprosesseja riippuen siitä mitä metallia jalostetaan. Esikäsittelyn tavoitteena yleisellä tasolla kuitenkin on kasvattaa reaktiivista pinta-alaa (jauhaminen, murskaus) tai muuttaa raaka-ainetta kemiallisesti. Raaka-aineen kemiallinen käsittely voi olla esimerkiksi niukkaliukoisten sulfidien pasutus oksidiksi pyrometallurgisessa prosessissa. Mekaanisen käsittelyn tavoitteena on saada mahdollisimman rikas tuote mahdollisimman hyvällä saannolla. Esikäsittelymetodin valinta riippuu myös siitä, onko raaka-aine primäärinen vai sekundäärinen. [3] Kierrätysmateriaalien esikäsittely voi olla huomattavan hankalaa, sillä esimerkiksi elektroniikkaromussa oleva arvometalli voi olla hankala saada raaka-aineeksi prosesseihin.

Liuotusprosessit ovat hydrometallurgisen prosessin osa, missä haluttu arvoaines saadaan liuotettua jatkokäsittelyä varten. Liuotusprosessin valinta riippuu hyvin paljon arvoaineksen määrästä ja laadusta. Yleisiä liuotusprosesseja ovat mm. in-situ -liuotus, kasaliuotus ja allasliuotus. Paljon arvomineraaleja sisältäviä rikasteita taas liuotetaan usein esimerkiksi autoklaavi- tai sekoitussäiliöreaktoreissa. [3]

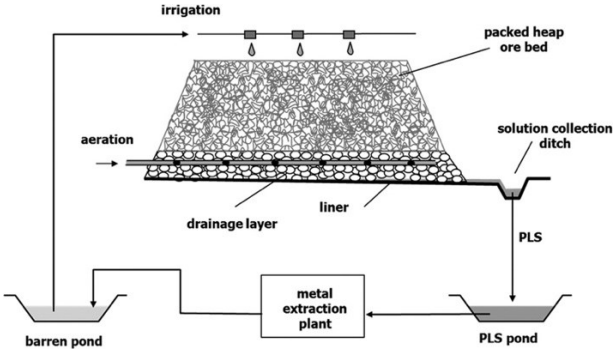
In-situ -liuotuksessa malmi liuotetaan suoraan maaperään porattujen reikien kautta. Reiät porataan malmiesiintymään, jonne pumpataan liuotinta.

Liuotin ja siihen liuennut rikaste pumpataan sen jälkeen takaisin maan pinnalle. [4] In-situ -liuotuksessa ei ole mahdollisuutta sähköistämiseen sen toimintaperiaatteen vuoksi. Kuvassa 2 on esitetty esimerkki kuparimalmin in-situ -liuotuksesta.



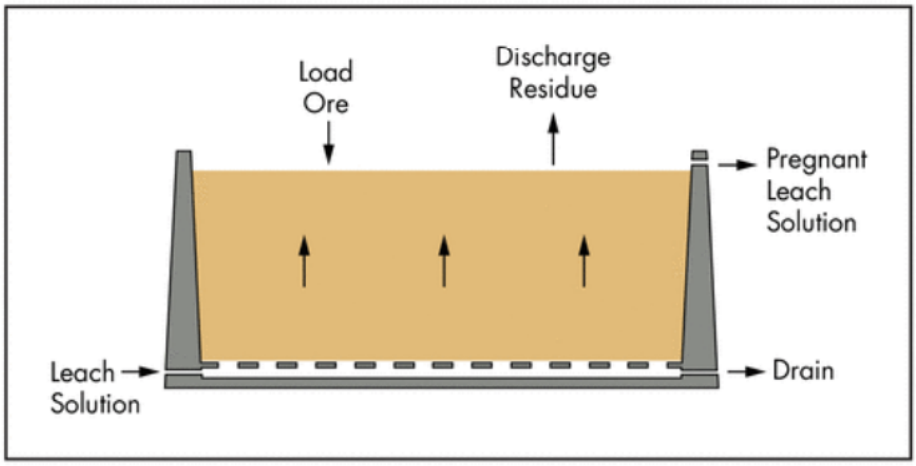
Kuva 2: In-situ -liuotusmenetelmän havainnekuva. [4]

Kasaliuotus perustuu nimensä mukaisesti suuren malmikasan liuottamiseen. Kasa toimii ns. epäideaalisena putkivirtausreaktorina. Perustuu kasan päälle suihkutettavaan liuokseen, jolloin kasan läpi kulkeva liuos liuottaa halutun aineksen pois. Rikastettu liuos otetaan talteen jatkokäsittelyä varten. [5] Liuoksen viipymäaika on usein päiviä ja kasan liuotus kestää kuukausia ennen kasan maa-aineksen vaihtoa [3]. Kasaliuotukseen liittyvästä sähköistämisestä ei juurikaan löytynyt tutkimusta. Tutkimukset liittyivät enemmänkin kasaliuotuksesta saatavan liuoksen käsittelyn sähkökemiallisesta käsittelystä. Kuvassa 3 on esitetty havainnekuva kasaliuotuksesta.



Kuva 3: Kasaliuotuksen havainnekuva. [6]

Allasliuotuksen toimintaperiaate on ladata allas täyteen murskattua/jauhettua tai agglomeroitua malmia. Altaaseen syötetään liuotinta malmipatjan alapuolelta ja liuos virtaa malmipatjan läpi, jolloin haluttua metallia sisältävä liuos saadaan otettua talteen altaan yläosasta. Tämä liuos siirretään jatkoprosesseihin liuoksen puhdistusta ja metallin talteenottoa varten. Liuotuksen jälkeen allas tyhjennetään ja siirretään jätteisiin. [5] Allasliuotuksen toimintaperiaatteen vuoksi tätä liuotusmenetelmää ei voi sähköistää. Kuvassa 4 on esitetty havainnekuva allasliuotuksesta.

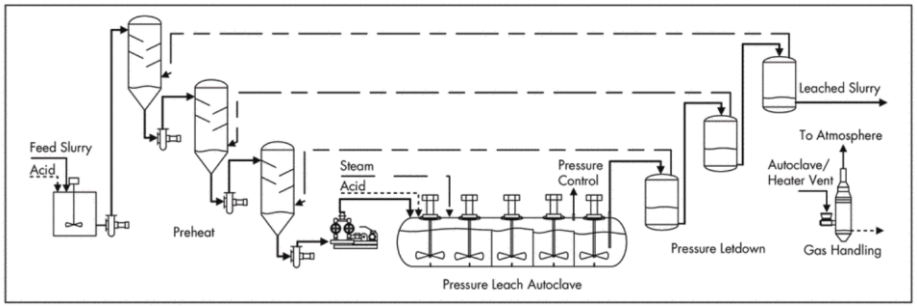


Kuva 4: Allasliuotuksen havainnekuva.[5]

Sekoitussäiliöreaktorit ovat monipuolisia ja niillä on laajasti erilaisia käyttökohteita hydrometallurgisissa prosesseissa. Sekoitussäiliöreaktorilla saadaan liuotettavan massan aktiivista pinta-alaa kasvatettua, sillä se on koko ajan liikkeellä. Reaktorityyppi liitetään usein osaksi jatkuvatoimista prosessia, jolloin prosessi pyritään saamaan mahdollisimman lähelle stationääritilaa. Sekoitussäiliöt koostuvat säiliöstä ja sekoittajasta sekä muista operointiparametrejä säätävistä osista, jotka ovat esitetty kuvassa 5. [5] Reaktorityyppiä käytetään niin perusmetallien valmistuksessa kuin arvometallien tuotannossa.

Kuva 5: Sekoitussäiliöreaktori. [5]

Autoklaavireaktoreilla toteutetaan yleisesti paineen alainen liuotus tai hapetus. Prosessi voi toimia happamissa tai emäksisissä olosuhteissa ja happikaasua käytetään usein riippuen käyttökohteesta. Autoklaavireaktoreilla saadaan aikaiseksi mm. sulfidimineraalien liukeneminen sulfaatteina. Yleisin emäksisissä olosuhteissa toteutettu prosessi on alumiinintuotannossa käytetty Bayer-prosessi. Nikkelilateriitin liuotus on taas yleistä happamissa olosuhteissa. Kultaa sisältävän malmin liuotuksessa on yleistä suora hapetus autoklaavissa. Autoklaavireaktorit ovat pääsääntöisesti jatkuvatoimisia, käyttöpaine- ja lämpötila vaihtelee suuresti riippuen prosessista. Kuitenkin yleensä paineen ollessa 300-5700 kPa ja lämpötilan ollessa n. 70-300 °C. Kuvassa 6 on esitetty nikkelilateriitin paineliuotusprosessi. [5]



Kuva 6: Autoklaaviliuotus. Nikkelilateraarin paineliuotusprosessi. [5]

2.1.2 Liuospuhdistus ja talteenotto

Liuospuhdistuksella tarkoitetaan yksikköprosesseja, joiden tarkoituksena on poistaa talteenotolle epäsuotuisia aineita tai siirtää puhtaaseen liuokseen haluttu aine. Talteenotto tarkoittaa nimensä mukaisesti halutun aineen talteenottoa sellaisessa muodossa, että se voidaan myydä tuotteena tai siirtää seuraavaan prosessivaiheeseen. Liuospuhdistuksessa ja talteenotossa hyödynnetään samoja yksikköprosesseja. Käytettyjä yksikköprosesseja ovat mm. kiteytys, saostus, sementaatio, elektrolyysi, kaasupelkistys, neste-nesteuutto, adsorptio ja ioninvaihto. [3] Tässä kappaleessa tarkastellaan prosessien sähköistämiseen soveltuvia yksikköprosesseja. Esiteltäviksi menetelmiksi valikoituu elektrolyysi ja sementaatio, sillä niiden kehityksellä voi olla merkittäviä etuja sähkökemiallisten reaktioiden optimoinnissa ja käyttökohteiden lisäämisessä.

Elektrolyysi on yksinkertaistettuna sähkövirran avulla pakotettu hapettumis-pelkistysreaktio. Tyypillisessä elektrolyysilaitteistossa on positiivisesti varautunut anodi ja negatiivisesti varautunut katodi. Elektrolyyttiliuos on yleensä vesiliuos, jossa elektrolyytit ovat hajonneet positiivisiksi tai negatiivisiksi ioneiksi. Metallien elektrolyysin tapauksessa ionit ovat lähtökohtaisesti positiivisesti varautuneita, jolloin metalli saostuu negatiiviselle katodille. Elektrolyysiä voi käyttää mm. metallien talteenotossa, puhdistuksessa, pinnoituksessa, kierrätyksessä sekä kemikaalien tuotannossa. [7] Elektrolyyttisten prosessien kehitys voi tuoda taloudellisia ja ympäristöllisiä etuja alan nykyisiin käytäntöihin verrattuna.

Sementaatiossa korkeammalla elektrodipotentiaalille oleva metalli saostuu epäjalon metallin läsnä ollessa. Teoriassa sementaatio on yksinkertainen vaihtoreaktio, jossa samalla hapetusluvulla oleva metalli saostaa yhden moolin toista metallia. Sementaatio vaatii suuren ominaispinta-alan toimiakseen tehokkaasti. [3] Esimerkiksi kuparin sementaatio tapahtuu kupari-ioneja

sisältävässä liuoksessa, jossa on puhdasta rautaa. Rauta hapettuu liuoksessa spontaanisti, kupari pelkistyy ja saostuu metallina pois [5]. Sementaatio soveltuu hyvin laimeille metalliliuoksille, joten yhdistettynä muihin sähkökemiallisiin yksikköprosesseihin sementaatiolla voidaan saavuttaa useita hyötyjä esimerkiksi jalometallien hyödyntämisestä jäteliuoksista [8].

2.2 Kestävän hydrometallurgian haasteet

Hydrometallurgiset prosessit käyttävät suuren määrän energiaa ja erilaisia kemikaaleja monissa käyttökohteissa. Hydrometallurgisten prosessien suurimpia haasteita ovatkin vaarallisten kemikaalien kuten happojen ja emästen suuri kulutus sekä vaarallisten kemikaalien syntyminen prosessissa. Hydrometallurgisten prosessien kehityksestä on tehty paljon tutkimusta 1900-luvulta tähän päivään asti, mutta edelleenkin valtaosa prosesseista noudattavat perinteisiä, usein paljon energiaa ja vaarallisia kemikaaleja käyttäviä/tuottavia yksikköprosesseja. Prosesseihin syötettävän energian määrää on hankala lähteä pienentämään merkittävissä määrin, sillä eräs keino parantaa hydrometallurgisten prosessien kestävyyttä on sähköistäminen. Sähkökemialliset prosessit kuten talteenotto- ja puhdistuselektrolyysi kuluttavat huomattavan määrän energiaa, johon ratkaisu olisi uusiutuvan sähköenergian saatavuuden lisääntyminen. [1]

3 Metallien elektrolyyttinen talteenotto

Metallien elektrolyyttinen talteenotto tarkoittaa halutun arvomateriaalin saostamista halutun lopputuotteen saavuttamiseksi. Elektrolyyttisen talteenoton ajava voima on sähkövirta, joka saa aikaiseksi hapettumis-pelkistymisreaktioita, jotka johtavat arvomateriaalin saostumiseen. [7]

3.1 Perinteiset elektrolyyttiset prosessit

Elektrolyyttiset prosessit ovat laajasti käytössä olevia prosesseja, joita käytetään metallien talteenotossa esimerkiksi sinkin ja kuparin tuotannossa. Elektrolyyttinen prosessi voidaan jakaa kahteen päälohkoon: talteenottoelektrolyysiin ja elektrolyyttiseen puhdistukseen. Näitä prosesseja käytetään laajasti erilaisten metallurgisten prosessien talteenottovaiheessa. Elektrolyysi sopii erinomaisesti metallien selektiiviseen saostamiseen oikeissa olosuhteissa.

Talteenottoelektrolyysillä tarkoitetaan prosessia, jossa liuoksesta saostetaan haluttu metalli katodille. Talteenotto tapahtuu usein laimeassa rikkihappoliuoksessa, missä metalli on sulfaattina. Hyvä esimerkki elektrolyyttisestä talteenotosta on sinkkisulfaatin elektrolyysi puhtaaksi (99,99 %-Zn) sinkiksi. Reaktiossa metalli-ionit pelkistyvät katodilla, ja anodilla tapahtuu kaasunkehitystä. Anodilla vapautuvat kaasut ovat happea sekä vetyä veden hajoamisen seurauksena. [7]

Elektrolyyttinen puhdistus on prosessi, missä elektrolyysin avulla poistetaan epäpuhtauksia halutusta metallituotteesta. Esimerkiksi kuparin valmistuksen loppuvaiheessa on erityisen tärkeää poistaa johtokykyä pienentäviä epäpuhtauksia kuten arseenia ja fosforia [7]. Kuparin elektrolyyttisen puhdistuksen seurauksena muodostuu niin sanottua anodiliejua, joka sisältää useita jalometalleja kuten kultaa ja hopeaa. Anodiliejun käsittelyä vastaava

prosessi voisi olla yksi tapa talteenottaa harvinaisia metalleja sekundäärisestä raaka-ainelähteestä [8]. Puhdistuselektrolyysi vaatii yleisesti ottaen väkevän liuoksen, jotta se onnistuu [5].

3.2 Elektrolyyttisten prosessien kehitys

Elektrolyyttisten prosessien kehitys on tärkeä suunta hydrometallurgiassa etenkin, kun puhutaan raaka-aineiden käytön maksimaalisesta optimoinnista. Perinteiset elektrolyysiprosessit ovat jo hyvin toimivia ja melko tehokkaitakin, mutta vaativat väkevän elektrolyyttiliuoksen toimiakseen tehokkaasti. Esimerkiksi kolmiulotteisten elektrodien tai elektrolyyttisen talteenoton ja sementaation yhdistelmä voisi olla keino hyödyntää sivu- ja jätevirroissa olevia pieniä metallipitoisuuksia. [1, 5, 9]

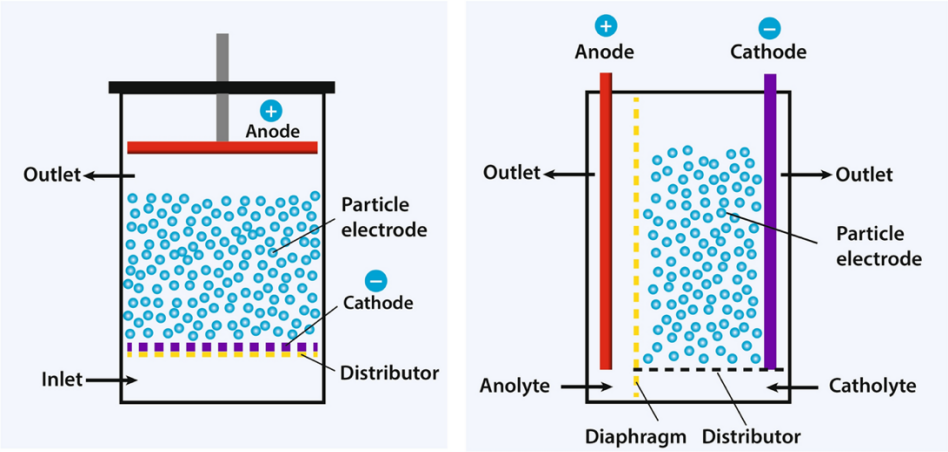
3.2.1 Leijupetielektrodi

Elektrolyyttisten prosessien kehitys on ollut jo vuosikymmeniä mielenkiinnon kohteena ja 1960-luvun loppupuolella alkoi FBE:n (Fluidized Bed Electrode) kehitystyö teoreettisesti sekä käytännössä [9]. Vuonna 1969 tehdyssä tutkimuksessa todettiin leijupetielektrolyysin toimivan katodisessa pelkistysreaktiossa, jossa saatiin aikaiseksi sähkökemiallinen reaktio orgaaniselle yhdisteelle. Tutkimus osoitti, että kolmiulotteisten elektrodien käyttö on tehokkaampaa verrattuna tavallisiin kaksiulotteisiin elektrodeihin [10].

Kolmiulotteisten elektrodien käyttöä on sittemmin jalostettu useisiin erilaisiin käyttökohteisiin kuten metallien talteenottoon. Esimerkiksi 1970-luvulla on tehty pilotointikokeita kuparin elektrolyysille leijupetireaktorissa [11]. Kuparin kolmiulotteisen elektrolyysin jälkeen on seurannut useita metallien talteenottoon liittyviä tutkimuksia ja kehityssuuntia. FBE:llä on tehty onnistuneita kokeita 1970- ja 1980-luvun vaihteessa mm. kuparin, sinkin, hopean, nikkelin ja koboltin talteenotossa [9]. Aiempi tutkimus osoittaa potentiaalia FBE:n käyttöön teollisuuden käyttökohteissa. Tässä kappaleessa on tarkoitus

tarkastella leijupetielektrolyysin toimintaperiaatteita sekä mahdollisia käyttökohteita.

FBE:n tyypillinen rakenne koostuu anodista ja katodista, virtauksenjakajasta mikä on reaktorin pohjalla oleva rakenne, joka vastaa virtauksen tasaisesta jakautumisesta, partikkelielektrodeista johon metalli saostuu sekä jonkinlaisesta erottimesta, joka pitää partikkelielektrodit sekä elektrodin irti toisistaan välttääkseen oikosulun. Kaksi yksinkertaista mallia leijupetielektrodista ovat ”plane parallel design”- ja ”side-by-side design”-reaktorit. Näiden reaktoreiden kuvaus on esitetty kuvassa 7. Metallien talteenotto leijupetireaktorissa tapahtuu partikkelielektrodien pinnalla tapahtuvassa pelkistysreaktiossa. Partikkelielektrodien hyöty johtuu huomattavasti suuremmasta aktiivisesta pinta-alasta verrattuna perinteisiin elektrodeihin, joissa elektrodin pinta-ala rajoittaa sähkökemiallisen pelkistysreaktion tapahtumista katodilla. FBE:n keskeisin etu verrattuna perinteiseen talteenottoelektrolyysiin tulee huomattavasti suuremmasta virrantiheydestä. FBE:llä on mahdollista talteenottaa tehokkaasti metalleja myös laimeammista liuoksista. Leijupetielektrodin toiminta kuitenkin vaatii useiden toisiinsa vaikuttavien parametrien optimointia ja niiden onnistunutta mallintamista. Esimerkiksi valittu kennorakenne, virtaustekniset ominaisuudet, virrantiheys ja elektrolyytti vaikuttavat oleellisesti reaktorin toimintaan. [9]



Kuva 7: "plane parallel design"- ja "side-by-side design"-reaktorit. [1]

3.2.2 Leijupetielektrodin sovelluskohteet metallien talteenotossa

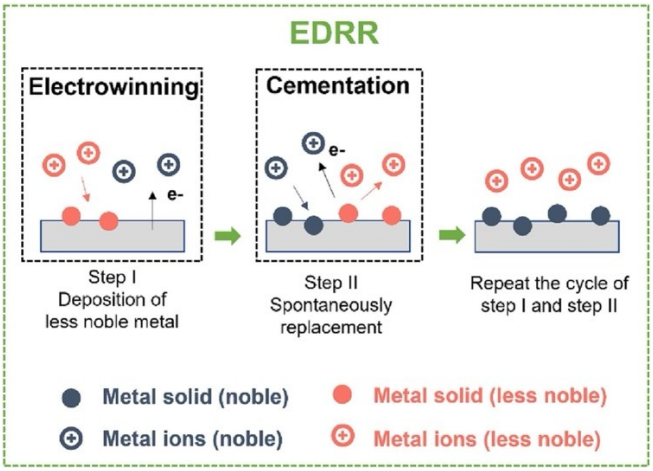
Leijupetielektrodien teollisen mittakaavan käytöstä ei ole tällä hetkellä laajasti saatavaa tietoa, mutta tämän menetelmän käyttöä on tutkittu useissa ei kohteissa laboratorio- ja pilot-mittakaavassa, joissa on saavutettu etuja kaksiulotteiseen elektrodiin nähden. Pääosin edut liittyvät suurempaan virrantiheyteen ja virtahyötysuhteeseen, jotka voivat olla käyttökohteen mukaan huomattavan paljon parempia kuin perinteisessä kaksiulotteisessa elektrodimallissa [9]. Leijupetielektrodia voidaan soveltaa esimerkiksi kuparin tai sinkin talteenottoelektrolyysissä. Myös muita metalleja, kuten hopeaa [12], nikkeliä ja kobolttia [13] on mahdollista talteenottaa tällä menetelmällä.

Kuparin elektrolyysi leijupetielektrodilla on toteutettu rikkihappoisessa liuoksessa, jossa on kuparielektrolyyttiä. Partikkelielektrodit ovat puhdasta kuparia, joiden muoto ja koko vaihtelee käytetyn reaktorityypin mukaan. Reaktorit ovat tyypillisesti sylinterimäisiä ”plane parallell” tai ”side-by-side”- reaktoreita. Elektrolyytti koostuu rikkihappoisesta kupariliuoksesta, jossa kuparia saostetaan kuparista valmistettujen partikkelielektrodien päälle. Parhaimmillaan kuparin leijupetielektrolyysillä on saavutettu 4300 A/m^2 virrantiheydellä, 92 % virtahyötysuhde ja 3,72 kWh/kg energiankulutus. [9]

Sinkin elektrolyysi leijupetireaktorilla toteutettuna toimii parhaiten liuoksessa, joka ei ole hapan ja/tai sisällä antimonia, nikkeliä tai kobolttia. Tutkimukset osoittivat, että rikkihappoisessa liuoksessa, elektrolyysin energiankulutus kasvoi reilusti ja virtahyötysuhde laski. Optimaalisissa olosuhteissa sinkin talteenotossa on saavutettu 1000 A/m^2 noin 11-16 g/l sinkkielektrolyytistä 95 % virtahyötysuhde sekä 1,92 kWh/kg energiankulutus. Happokonsentraation sekä liuoksessa olevien epäpuhtauksien kuten, antimonin, nikkelin ja koboltin, katsottiin olevan suurin syy sinkin talteenottoprosessin tehokkuuden laskemiseen. [9]

3.2.3 EDRR (Electrodeposition-redox replacement)

EDRR eli Electrodeposition-redox replacement on uusi kehityssuunta metallien talteenotossa, jossa yhdistetään kaksi erilaista teknologiaa: ED (electrodeposition) ja RR (redox replacement). Hydrometallurgisesti EDRR on yhdistelmä elektrolyysistä ja sementaatiosta Tällä teknologialla on tarkoitus talteenottaa metalleja, jotka ovat pieninä pitoisuuksina sekundäärisissä lähteissä. Tällaisia lähteitä voivat olla mm. hydrometallurgisista prosesseista tulleet liuokset, jotka sisältävät esimerkiksi kultaa, hopeaa, platinaa ja telluriumia. [8] EDRR-prosessia havainnollistava piirros on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8: EDRR-prosessin kuvaus. [8]

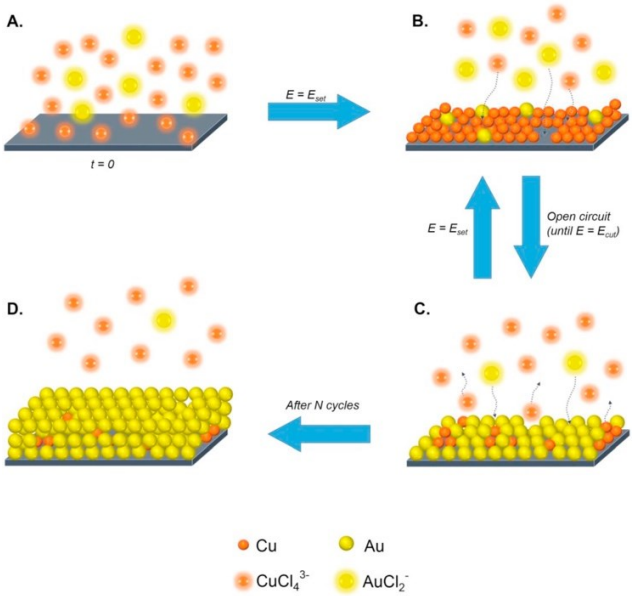
EDRR-prosessissa siis talteenotetaan ensin epäjalompi metalli elektrolyysillä, jolloin katodille muodostuu kiinteä metallikerros. Seuraavassa vaiheessa eli sementoinnissa liuoksessa olevat korkeamman elektrodipotentiaalin omaavat ionit korvaavat epäjalon metallin katodin pinnalla. Tätä sykliä toistetaan sovelluksen mukaisesti.

Hopean talteenotto suoraan hydrometallurgisista prosessivirroista, joissa hopeapitoisuudet ovat hyvin matalat voitaisiin toteuttaa EDRR-prosessilla. Prosessissa voidaan ensimmäisessä vaiheessa saostaa kahdenarvoinen sinkki katodille, jonka jälkeen hopea korvaa sinkin elektrodin pinnalla.

Talteenotetun hopean laatu voi olla jopa 20 kertaa parempi kuin perinteisellä elektrolyysillä toteutettuna ja energiankulutus oli myös huomattavasti parempi. [14] Hopean talteenotto EDRR-menetelmällä on esitetty kuvassa 9.

Kuva 9: Hopean talteenotto EDRR-menetelmällä. [14]

Kullan teollisen mittakaavan talteenotossa käytetään lähes poikkeuksetta syanidiliuotusta, jossa on läsnä terveydelle hyvin vaarallisia kemikaaleja. EDRR-menetelmä voisi soveltua hyvin matalan kultapitoisuuden liuoksiin (<5 ppm). Menetelmässä kultaa voitaisiin talteenottaa kuparikloridiliuoksista, jossa kupari toimii uhrimetallina sementointivaiheessa. Kullan talteenotto EDRR-prosessilla poistaisi ylimääräisten kemikaalien käytön tarpeen ja mahdollistaisi alkuainekullan talteenoton hyvin matalistakin pitoisuuksista. [15] Kuvassa 10 on esitetty havainnekuva kullan EDRR-talteenotosta kuparikloridiliuoksesta.



Kuva 10: EDRR-prosessi kullan talteenotossa kuparikloridiliuoksesta. [15]

Platina on usein perinteisen hydrometallurgian sivutuote, jota saadaan esimerkiksi nikkelin, kuparin ja sinkin valmistusprosessista. EDRR-prosessi voisi soveltua esimerkiksi nikkeliusulfaattiliuoksesta platinan selektiiviseen talteenottoon. Etenkin EDRR-prosessin sementointivaihe toi selvän eron perinteiseen talteenottoelektrolyysiin nähden, kun puhutaan talteenotosta laimeissa liuoksissa. Elektrodina käytettiin pyrolysoitua hiilielektrodia, jossa on kolmiulotteisen rakenteensa vuoksi suuri aktiivinen pinta-ala. [14]

3.3 Energiankulutus

Prosessien sähköistämisen vaatimus on sähköenergia, sillä sähkövirta on elektrolyyttisen prosessin ajava voima. Tässä kappaleessa on tarkoitus tehdä yhteenveto elektrolyyttisen talteenoton energiankulutuksesta ja tehokkuudesta FBE- ja EDRR-prosesseissa. Kappaleessa esitellään myös perinteisten prosessien energiankulutuksia. Taulukossa 1 on esitetty dataa FBE-prosessin sähköisistä ominaisuuksista sekä perinteisistä menetelmistä.

Taulukko 1: FBE-reaktorin talteenotto vs. perinteinen elektrolyysi

Metalli/menetelmä	Energiankulutus (kWh/kg)	Virrantiheys (A/m^2)	Virtahyötysuhde (%)	Pitoisuus elektrolyytissä (g/l)	Lähde
Kupari/FBE (EW)	3,72	4300	92	22	[16]
Sinkki/FBE (EW)	1,92	1000	95	11-16	[17]
Kupari/SX-EW	1,9-2,6	170-330	85-93	32-38	[5]
Sinkki/EW	3-3,5	400-700	88-92	45-65	[5]
Kupari/ER	0,28-0,35	260-400	93-99	40-50	[5]

Taulukosta nähdään, että energiankulutus on melko samanlaiset leijupetielektrodilla sekä perinteisellä prosessilla. Leijupetielektrodin hyöty tulee

huomattavasti suuremmasta saavutettavasta virrantiheydestä, joka vaikuttaa sähkökemialliseen reaktionopeuteen. Leijupetielektrodi voisi myös mahdollistaa tehokkaan talteenoton laimeista liuoksista. Perinteisen elektrolyysin ongelmana on nimenomaan heikko suorituskyky laimeiden metallipitoisuuksien talteenotossa.

EDRR-prosessi on myös hyvin varhaisessa vaiheessa oleva prosessi, ja tietoa energian kulutuksesta on niukasti. Energiankulutus riippuu myös erittäin paljon prosessien parametreistä ja käyttökohteista. Taulukossa 2 on esitetty eräiden tutkimuksien tuloksia energiankulutuksen osalta.

Taulukko 2: EDRR-prosessin energiankulutuksia kullan ja hopean talteenotossa.

Metalli	Energiankulutus (kWh/kg)	Pitoisuus elektrolyytissä (mg/l)	Lähde
Au	2,3	1,2	[15]
Ag	6,5	100	[18]

4 Metallien elektrolyyttinen liuottaminen

Metallien elektrolyyttinen liuottaminen on vaihtoehtoinen ratkaisu metallien kierrätykselle sekundäärisistä lähteistä. Perinteiset liuotusmenetelmät käyttävät usein voimakkaita happoja/emäksiä sekä muita vaarallisia kemikaaleja. Prosesseista myös tyypillisesti vapautuu haitallisia kaasua kuten esimerkiksi klooria. Kierrätysprosessien sähköistäminen on keino vähentää ylimääräisten kemikaalien käyttöä ja tuoda lisää vaihtoehtoja kiertotaloudellisten tavoitteiden saavuttamiseksi.

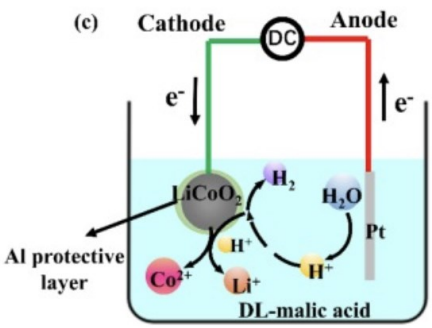
4.1 Litiumioniakkujen elektrolyyttinen liuottaminen

Käytettyjen litiumioniakkujen kierrätykseen soveltuu erinomaisesti hydrometallurginen käsittely. Hydrometallurgisen kierrätysprosessin voidaan katsoa yleisellä tasolla koostuvan akkujen esikäsittelystä, liuotuksesta ja talteenotosta [19]. Riippuen talteenottolaitoksesta ja mitä metalleja akuista talteenotetaan, voi käytetyt yksikköprosessit ja reagenssit vaihdella paljon ja ovat myös useassa tapauksessa yhdistelmä mekaanisia, pyrometallurgisia- ja hydrometallurgisia prosesseja. [20]

Akkujen käsittelyssä on tärkeää saada erotettua käytetty katodimateriaali $LiCoO_2$ (LCO) eli litiumkobolttioksidi. LCO on ensimmäisiä kaupallistettuja katodimateriaaleja litiumakkuihin ja tämän tyyppisiä litiumioniakkuja käytetään erittäin laajasti kuluttajaelektroniikassa [21]. LCO erotetaan akussa olevasta alumiinikerroksesta käyttämällä esimerkiksi orgaanisia liuottimia, alkaliliuotusta tai lämpökäsittelyä [22]. Näitä menetelmiä yhdistää myrkyllisten kemikaalien syntyminen ja/tai korkea energiankulutus. Yleisimmät LCO:n liuotuksessa käytetyt reagenssit ovat epäorgaanisia happoja kuten H_2SO_4. HCl ja H3PO4. Litiumkobolttioksidin liuottamisessa kuitenkin vapautuu haitallisia yhdisteitä kuten Cl_2, NO_x ja SO_2/SO_3, jotka voivat aiheuttaa vaaraa ympäristölle ja ihmisille [21]. Voimakkaat hapot ovat myös haitallisia

prosessilaitteistolle ja aiheuttavat korroosio-ongelmia pitkäaikaisessa käytössä.

Kuten jo aiemmassa kappaleessa mainittiin, litiumioniakkujen kierrätyksessä tällä hetkellä joudutaan käyttämään huomattavia määriä ongelmallisia kemikaaleja, jotka tuottavat haitallisia päästöjä. Eräs vaihtoehto kuluttajaelektroniikasta saatavan akkujätteen kierrätykselle on materiaalien (LCO) elektrolyyttinen liuotus. Elektrolyyttisessä liuotuksessa tarkoituksena on liuottaa käytetystä akkumateriaalista litium ja koboltti. Liuotuksen toimintaperiaate on hyvin yksinkertainen ja siinä käytetyt kemikaalit eivät ole ympäristölle tai ihmisille yhtä haitallisia kuin perinteisissä liuotusmenetelmissä. Litiumkobolttioksidin elektrolyyttisessä liuotuksessa käytettyä katodimateriaalia käytetään itsessään prosessin katodina. Katodimateriaalin päällä on akusta peräisin oleva ohut alumiinikerros. Anodina käytetään platinalevyä ja elektrolyyttinä toimii DL-omenahappo. Liuotettu katodimateriaali käsitellään ja muodostunut Co_3O_4 ja Li_2O_3 sekoitetaan oikeassa suhteessa, jonka jälkeen se sintrataan LCO:ksi. [22] Kuvassa 11 on esitetty elektrolyyttisen liuotuksen toimintaperiaate.



Kuva 11: LCO:n elektrolyyttisen liuotuksen havainnekuva. [22]

4.2 Koriliuotus

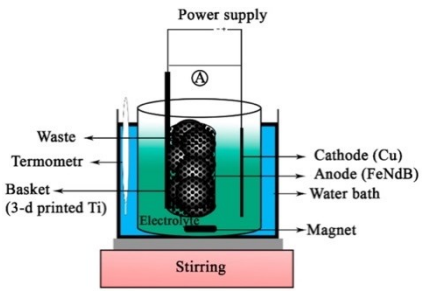
Koriliuotuksella tarkoitetaan metallien elektrolyyttistä liuotusta siten, että kierrätettävä materiaali pakataan inerttiin koriin. Sopivalla katodin ja

elektrolyytin valinnalla, saadaan anodina toimiva kierrätysmateriaali liukenemaan ja mahdollisesti saostumaan katodille. Tässä kappaleessa esitellään kaksi eri käyttökohdetta koriliuotukselle, harvinaisten maametallien (REE) kierrätys neodyymimagneetista sekä messingin liuotus ja kierrätys kupariksi sekä sinkiksi.

4.2.1 Neodyymimagneetin koriliuotus

Neodyymimagneetti eli neodyymistä, raudasta, boorista ja dysprosiumista valmistettu metalliseos (NdFeB) on yksi maailman voimakkaimmista magneeteista ja laajalti käytetty erilaisissa käyttökohteissa. Neodyymimagneettien sisältämä neodyymi ja dysprosium luokitellaan harvinaisiksi maametalleiksi, ja näiden metallien kierrätys on tärkeää, jotta primääristen lähteiden käyttö ei lisääntyisi. [23]

Neodyymimagneetin koriliuotus on toteutettu 3D-printatussa titaanikorissa, jonne pakattu magneettimateriaali toimii anodina. Katodimateriaaliksi prosessiin on valittu kupari. Liuottimena käytetään rikkihappoa ja neodyymin sekä dysprosiumin kompleksointiin käytetään oksaalihappoa. Harvinaiset maametallit ovat mahdollista talteenottaa kiinteinä oksalaatteina, ja osa näistä metalleista saostui myös kuparikatodin pinnalle. Tutkimus osoitti, että harvinaisia maametalleja sisältävien magneettien kierrätys on tällä menetelmällä mahdollista ja jatkotutkimus suuremmassa mittakaavassa on tarpeen. [23] Neodyymimagneettien koriliuotus on esitetty kuvassa 12.

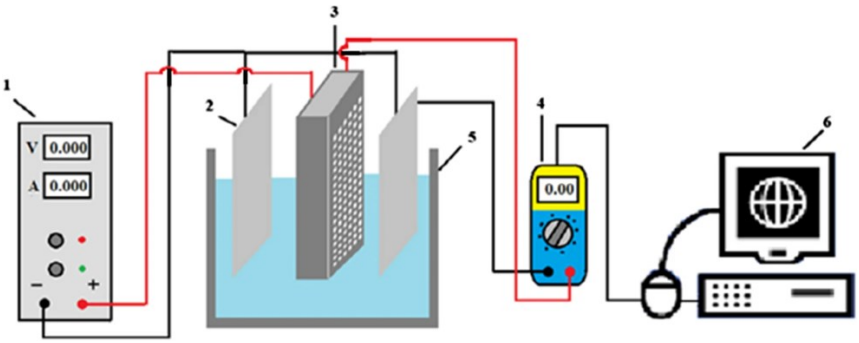


Kuva 12: Neodyymimagneetin koriliuotus. [23]

4.2.2 Messingin koriliuotus

Messinki on kuparista ja sinkistä koostuva metalliseos, jonka pitoisuudet eivät ole tarkkaan määritelty. Kuparin pitoisuus messingissä vaihtelee yleensä välillä 65-95 % ja sinkin pitoisuus välillä 5-35 % [24]. Messinkiä tulee teollisuuden jätteenä esimerkiksi materiaalin koneistuksen jälkeen. Tästäkin jätteestä on mahdollista kierrättää ja talteenottaa kuparia sekä sinkkiä. Messingin kierrätys on kuitenkin haastavaa, sillä sen uudelleensulatuksessa tapahtuu hapettumista seoksen pinnalla ja sinkkiä haihtuu. Messinki on myös melko haponkestävää ja esimerkiksi rikkihappoliuotus on hyvin epätehokasta messingille ilman hapettimia. Eräs vaihtoehto messingin liuottamiselle on elektrolyyttinen koriliuotus, jossa messinki toimii liukenevana anodina [25].

Messingin anodinen liuotus toteutetaan titaanista valmistetussa korissa. Katodimateriaalina toimii 316-ruostumaton teräs ja liuos on rikkihappoinen. Kun kennoon kytketään sähkövirta, niin titaanikorissa oleva messinki alkaa liukenemaan ja kupari saostuu teräskatodin pinnalle, jossa vapautuu myös vetykaasua. Sinkki liukenee rikkihappoon ja muodostaa sinkkisulfaattikristalleja. Prosessista saatu kupari ja sinkkisulfaatti voidaan tämän jälkeen vielä jalostaa puhtaaksi metallituotteeksi. [25] Kuvassa 13 on esitetty messingin koriliuotus.



Kuva 13. Messingin koriliuotus. [25]

4.3 Energiankulutus

Energiankulutukseen liittyvät arviot ovat laboratoriomittakaavassa toteutettujen tutkimuksen tuloksia, joten prosessien mahdollisesti skaalautuessa voi energiankulutus muuttua. Energiankulutukset löytyivät neodyymimagneetin koriliuotukselle sekä messingin koriliuotukselle. Litiumioniakkujen katodisesta liuottamisesta ei löytynyt data prosessin energiankulutukseen liittyen. Taulukossa 3 on esitetty neodyymimagneetin ja messingin koriliuotukselle arviot prosessien energiankulutuksesta.

Taulukko 3: Koriliuotuksen energiankulutus

Metalli	i (A/m^2)	Virtahyötysuhde (%)	kWh/kg	Lähde
NdFeB-magneetti	200	-	10	[26]
Messinki	250	97,3	0,782	[25]

Koska prosessit ovat laboratoriomittakaavan tutkimuksia, niin laajemman mittakaavan energiankulutuksen vaikutusten arviointi ei ole kovin mielekästä näille kohteille. Kuitenkin verrattuna yleisesti metallien talteenotossa kuluvaan energiaan, on prosesseilla potentiaalia olla järkeviä myös suuremmassa mittakaavassa.

5 Kemikaalien tuotanto

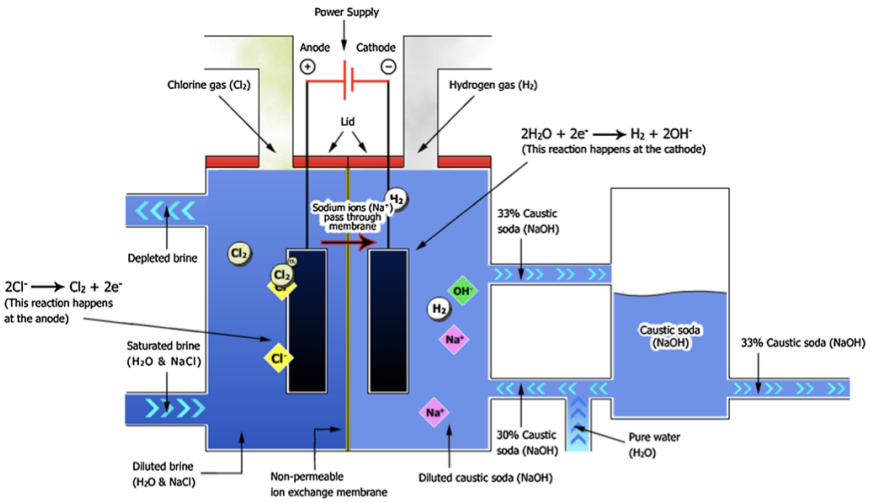
Kemikaalien tuotanto on maailmanlaajuisesti suuri hiilidioksidipäästöjen tuottaja. Kemianteollisuus tuottaa n. 5 % koko maailman hiilidioksidipäästöistä ja on tärkeä osa maailmanlaajuisia hiilineutraalisuustavoitteita [27]. Kemikaalien tuotantoa sähköisesti ei ole vielä viety useimmissa tapauksissa teolliseen mittakaavaan. Tässä kappaleessa on tarkoitus esitellä vaihtoehtoja kemikaalien tuotantoon sähköllä.

5.1 Kloorialkalielektrolyysi

Kun puhutaan kemianteollisuuden raaka-aineista ja käyttökemikaaleista, tulee monissa kohteissa vastaan kloorin tai natriumhydroksidin eli lipeän käyttö. Näitä kemikaaleja tarvitaan hyvin laajalti eri tuotteiden, esimerkiksi PVC-muovin valmistukseen. Kloorialkalielektrolyysi on jo teollisessa mittakaavassa sovellettu prosessi, jolla tuotetaan klooria sekä natriumhydroksidia. Sivutuotteena syntyy myös vetykaasua ja kloorikaasusta sekä natriumhydroksidista on myös mahdollista valmistaa natriumhypokloriittia, jota käytetään esimerkiksi sellun valkaisussa. Raaka-aineena kloorialkalielektrolyysi käyttää natriumkloridia (NaCl), vettä. Reaktion aikaansaamiseksi käytetään suurta määrää sähköenergiaa, mikä on myös eräs tämän prosessin heikkouksista. Menetelmä on tällä hetkellä maailman suurin teknologia kemikaalien sähköisessä valmistuksessa ja tuotteiden monipuolisten käyttökohteiden vuoksi, on oletettavaa tarpeen kasvavan myös tulevaisuudessa. [28]

Kloorialkalielektrolyysi toteutetaan usein membraanikennoilla, joka on tällä hetkellä paras saatavilla oleva teknologia (BAT) kloorialkalielektrolyysiin. Anodisella reaktiolla tapahtuu kloorikaasun kehitys suolaliuoksesta, josta vapautuvat natriumionit siirtyvät ioninvaihtomembraanin läpi katodiselle puolelle. Katodilla vapautuu vetykaasua, jolloin hydroksidi-ionit muodostavat

natriumin kanssa natriumhydroksidia. [28] Samankaltaista prosessityyppiä käytetään mm. Kemiran kloorialkalitehtaalla Joutsenossa. Kloorialkalielektrolyysin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14: Kloorialkalielektrolyysin toimintaperiaate membraanikennolla. [28]

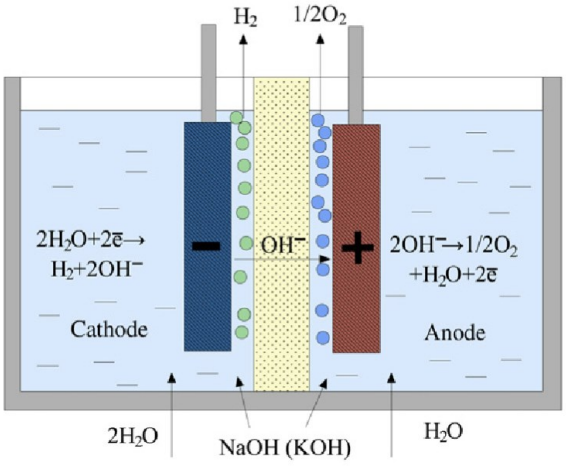
5.2 Veden elektrolyysi

Vedyn tuotanto toteutetaan nykypäivänä 96 % fossiilisista lähteistä. Yleisimpiä tapoja tuottaa vetyä on mm. höyrymetaanireformointi, jossa maakaasusta valmistetaan kaasumaista vetyä. Vety on käyttökohteiltaan monipuolinen alkuaine, ja sitä voi käyttää esimerkiksi energian varastointiin ja käyttöhyödykkeenä erilaisissa kemiallisissa prosesseissa kuten öljynjalostuksessa, petrokemiassa ja metallintuotannossa. Hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi myös vedyn tuotantoa on tarkasteltava ja eräs mahdollinen keino voisi olla vihreän vedyn tuottaminen veden elektrolyysillä.

Veden elektrolyysillä tarkoitetaan reaktiota, jossa sähkövirran avulla vesi erotetaan happi- ja vetykaasuksi. Prosessissa vesi johdetaan sähkövirran läpi elektrolyyttiliuoksessa kahden elektrodin välillä. Vetykaasu muodostuu katodisessa pelkistymisreaktiossa ja happikaasu syntyy anodisen

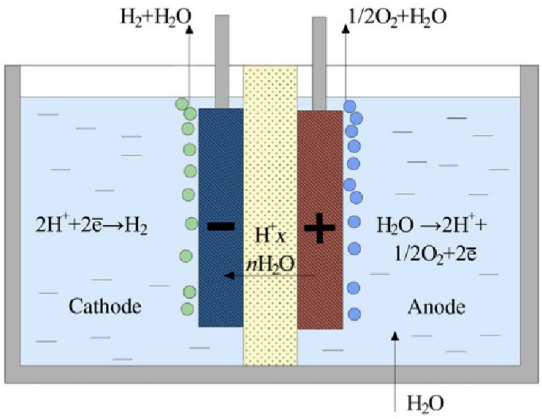
hapettumisreaktion seurauksena. Yleisimmät teollisessa mittakaavassa käytetyt menetelmät veden elektrolyysille ovat alkalielektrolyysi sekä protoninvaihtomembraanielektrolyysi. [29]

Alkalielektrolyysissä yleensä nikkelikatalyytillä pinnoitetut elektrodit upotetaan voimakkaan emäksiseen elektrolyyttiin, joka on yleensä 25-30 p-% kaliumhydroksidiliuos (KOH). Anodi ja katodi ovat erotettu toisistaan elektrolyytin läpäisevällä kalvolla, jotta syntynyt vety- ja happikaasu eivät pääse sekoittumaan keskenään, mikä voisi aiheuttaa räjähdysvaaran. [30] Kuvassa 15 on esitetty veden alkalielektrolyysi.



Kuva 15: Veden alkalielektrolyysi. [30]

PEM-elektrolyysi eli protoninvaihtomembraanielektrolyysissä usein iridiumilla ja/tai ruteniumkatalyytillä pinnoitettu anodi ja platinalla tai palladiumilla päällystetty katodi upotetaan puhtaaseen veteen. PEM-elektrolyysissä ei ole nestemäistä elektrolyyttiä. Elektrolyysin toimintaperiaate perustuu protoninvaihtomembraaniin, johon elektrodit ovat kiinnittyneet. Anodilla happikaasun kehityksessä vapautuvat protonit siirtyvät membraanin läpi katodille, jossa protonit pelkistyvät vetykaasuksi [30]. Kuvassa 16 on esitetty PEM-elektrolyysi.



Kuva 16: Veden PEM-elektrolyysi. [30]

5.3 Vetyperoksidi

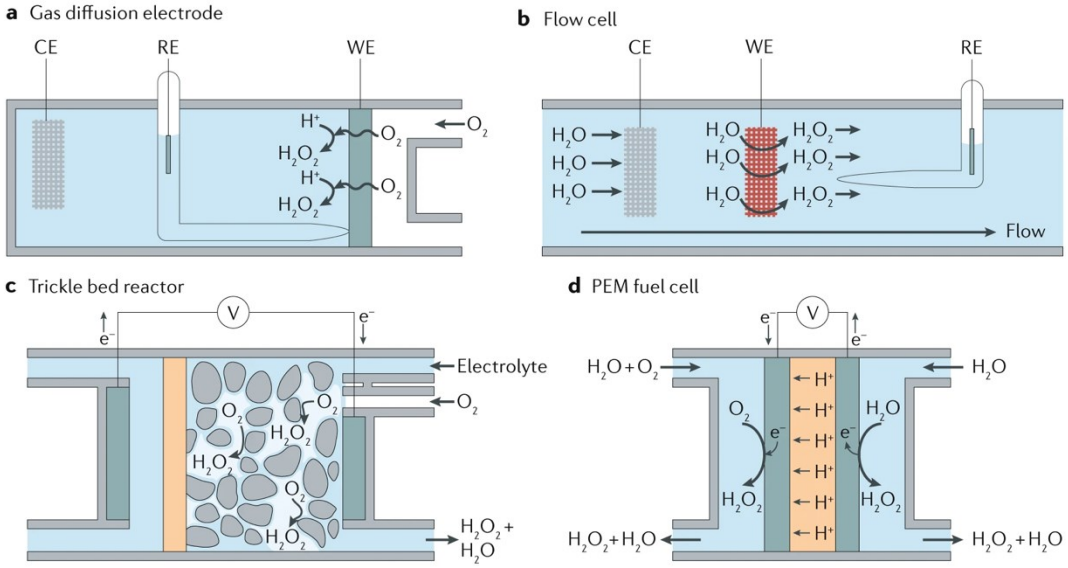
Vetyperoksidi (H_2O_2) on laajasti käytetty voimakas hapetin. Vetyperoksidia käytetään esimerkiksi useiden eri kemikaalien valmistuksessa sekä valkaisuaineena sellu- ja paperiteollisuudessa. Jopa 60% vetyperoksidista käytetään valkaisuaineena maailmanlaajuisesti [31]. Laajalti nykypäivänä käytetty valmistusmenetelmä vetyperoksidille on Riedl-Pfleiderer-prosessi, jolla tuotetaan 90 % koko maailman vetyperoksidista [32]. Tämä menetelmä kärsii kuitenkin korkeasta energiankulutuksesta sekä huomattavasta määrästä liuosjätettä [31]. Vetyperoksidin käytön tulevaisuudessa voidaan olettaa kasvavan, sillä se on hapettimena ympäristöystävällisempi kuin klooria sisältävät hapettimet kuten HOCl eli hypokloorihapoke [33].

Vetyperoksidin tuotannolle vaihtoehtoinen kehityssuunta voisi olla elektrosynteesi, jossa vetyperoksidia tuotettaisiin vedestä ja hapesta. Elektrosynteesi poistaisi ylimääräisten kemikaalien käytön tuotantoprosessissa ja olisi ympäristöystävällinen vaihtoehto vetyperoksidin tuotantoon. Vetyperoksidin tuotantoon sähköllä on kehitetty useita erilaisia vaihtoehtoja [33]:

a) Kaasudiffuusioelektrodissa happikaasua syötetään hydrofobisen työelektrodin läpi ja reaktio tapahtuu elektrodin ja nesteen rajapinnassa.

b) Virtauskennossa elektrolyyttiliuokseen liuennut happi virtaa verkkomaisen elektrodin läpi, missä se pelkistyy vetyperoksidiksi.
c) Triklekerrosreaktorissa elektrolyytti ja happikaasu virtaa katoditilaan, mikä on pakattu katalyytillä. Elektrolyytti muodostaa katalyytin pinnalle ohutkalvon, jossa tapahtuu hapen välitön pelkistyminen vetyperoksidiksi.
d) PEM-kenno, jossa vesi hapetetaan anodilla. Anodilta siirtyvä protoni kulkee protoninvaihtomembraanin lävitse katoditilaan, jossa tapahtuu happikaasun pelkistyminen vetyperoksidiksi.

Kuvassa 17 on esitetty edellä mainitut kennorakenteet vetyperoksidin elektrosynteesille.



Kuva 17: Vetyperoksidin elektrosynteesi eri kennorakenteilla. [33]

5.4 Kemikaalien tuotantomäärät ja sähköntarve

Kappaleessa esitettyjen kemikaalien tuotantomäärät ovat vedyn ja vetyperoksidin osalta pääosin fossiilisia lähteitä hyödyntäen tuotettu. Kloorialkalielektrolyysi on menetelmä, jolla tuotetaan suurin osa globaalisti tuotetusta kloorista jatkoprosesseja varten. Kemikaalien tuotantomäärät per vuosi

(Mt/a) sekä sähkönkulutus per tuotettu kilogramma (kWh/kg) on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4: Kemikaalien tuotantomäärä ja sähkönkulutus

Kemikaali	Tuotanto Mt/a	Sähkönkulutus kWh/ kg	Lähde
H_2	97	-	[34]
H_2 (elektrolyysi)	1	50	[29, 34]
Cl_2 (elektrolyysi)	100	2,5-3,5	[35, 36]
H_2O_2	6,5	-	[37]
H_2O_2 (elektrolyysi)	-	1,7	[38]

5.5 Energiankulutus ja kestävyyden arviointi

Arvioidessa sähkökemiallisten prosessien kestävyyttä energiankulutuksen kautta, on saatavilla olevan vihreän energian merkitys oleellinen. Esimerkiksi vihreän vedyn tuotantoon vaadittava sähköenergia on erittäin suuri. Jos kaikki vety tuotettaisiin sähköenergian avulla, olisi tuotannon kokonaiskulutus jopa 5 PWh/a, joka olisi noin 16 % koko maailman tämän hetkisestä sähköntuotannosta. Arvion mukaan vuonna 2025 sähköä tuotetaan maailmanlaajuisesti 30 PWh/a [39]. Petawattitunti (PWh) on biljoona kilowattituntia (kWh). Tuotettu sähköenergia saadaan pääosin uusiutumattomista lähteistä, jolloin hiilijalanjälki siirtyisi myös vedyn tuotantoon sähköllä.

Kloorialkalielektrolyysin käyttö sen sijaan on jo olemassa oleva prosessityyppi, joka on laajasti käytössä ympäri maailmaa pääasiallisena tuotantomenetelmänä [40]. Kloorialkalielektrolyysi on myös hyvin paljon sähköä kuluttava prosessi ja kloorin tuotannon ollessa noin 100 miljoonaa tonnia vuodessa, on sähkönkulutus noin 250-350 TWh/a, joka on n. 1 % vuotuisesta sähköntuotannosta. Vetyperoksidin teollisen mittakaavan tuotannosta ei löytynyt tietoa, joten energiankulutuksen määritys ja arviointi voidaan

toteuttaa vasta siinä vaiheessa, kun prosessi on kehittynyt suurempaan mittakaavaan.

Kokonaisuudessaan kemikaalien tuotanto sähköllä on kuitenkin huomattavia määriä sähköenergiaa vaativia prosesseja, jolloin riittävä uusiutuvista lähteistä tuotettu sähkö on elintärkeää. Tulevaisuuden ratkaisuja tähän ongelmaan voisi mahdollisesti olla aurinko-, vesi-, tuuli- ja ydinvoiman lisääminen energiantuotannossa.

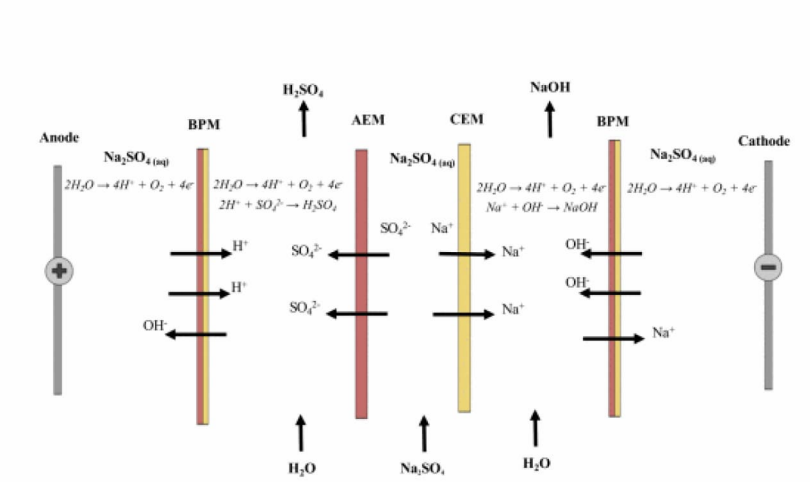
6 Jätevedenkäsittely sähköllä

Jätevedenkäsittely on globaalisti tunnistettu haaste, ja erityisesti teollisuuden jätevirroista on mahdollista talteenottaa poistaa niin jatkokäytössä hyödyllisiä aineita kuin terveydelle ja ympäristölle haitallisia saasteita. Tässä kappaleessa esitellään vaihtoehtoja jätevesien käsittelylle tulevaisuudessa.

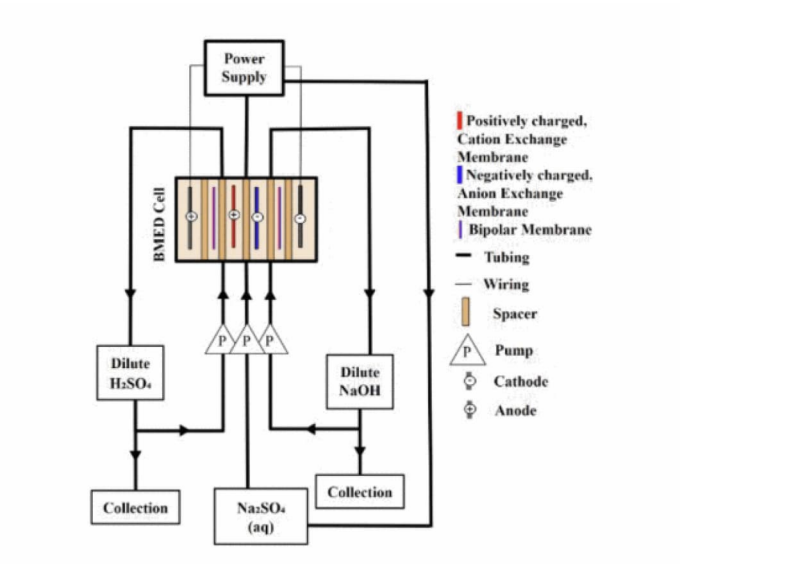
6.1 Natriumsulfaatin elektrolyyttinen erottaminen

Natriumsulfaatti (Na_2SO_4) on myrkytön epäorgaaninen suola, jota muodostuu useissa erilaisissa kemiallisissa prosesseissa. Esimerkiksi nikkelintuotannossa syntyy huomattavia määriä natriumsulfaattia, jossa muodostuu arviolta kaksi kilogrammaa natriumsulfaattia yhtä nikkelikiloa kohden. Natriumsulfaatti syntyy rikkihapon lipeäneutraloinnin johdosta [41]. Natriumsulfaatin käsittelyä ei tehdä, sillä natriumsulfaatin käsittelyyn ei ole saatavilla taloudellisesti kannattavaa ja ympäristöystävällistä teknologiaa. Täten lähtökohtaisesti kaikki natriumsulfaatti loppusijoitetaan jäteasemille. Natriumsulfaatin säilöminen jätteenä aiheuttaa kuitenkin riskin ympäristölle liuetessaan maaperään tai muodostaessaan myrkyllistä rikkivetyä (H_2S). Mahdollinen keino kierrättää natriumsulfaattia on sen hajottaminen BMED-menetelmällä rikkihapoksi (H_2SO_4) ja natriumhydroksidiksi (NaOH). [42]

BMED-menetelmä eli bipolaarinen membraanielektrodialyysi on testattu toimivan hyvin natriumsulfaatin hajottamisessa rikkihapoksi ja natriumhydroksidiksi. BMED-kenno sisältää grafiitista valmistetun katodin ja anodin, anionin- ja kationinvaihtomembraanit sekä ns. bipolaarimembraanit. Kennon toimintaperiaate on esitetty kuvissa 18 ja 19.



Kuva 18: BMED-kennon ioninen virtauskaavio. [42]



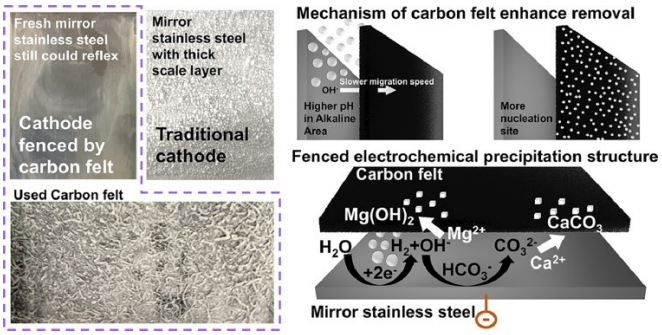
Kuva 19: BMED-järjestelmän virtauskaavio. [42]

Menetelmällä saadut tulokset osoittavat, että natriumsulfaatin käsittely onnistuu bipolaarisella membraanidielektrolyysillä ja soveltuu myös teollisen mittakaavan kohteisiin. Natriumsulfaatin muuttaminen rikkihapoksi ja natriumhydroksidiksi voi palvella esimerkiksi metallientuotantolaitoksia, sillä nämä aineet voidaan käyttää uudelleen prosessissa tai myydä ulkopuolelle. Nämä seikat huomioon ottaen BMED-systeemillä on hyvät edellytykset toimia taloudellisesti kannattavana ja kiertotaloudelliset tavoitteet huomioon ottavana prosessina.

6.2 Kovuussuolojen saostaminen jätevedestä

Veden kovuudella tarkoitetaan sitä, kun siihen on liuenneena tiettyjä kivennäisaineita. Usein näillä kivennäisaineilla tarkoitetaan kalsium- ja magnesiumioneja (Ca^{2+}, Mg^{2+}). Kovuussuolojen läsnäolo vaikuttaa veden laatuun ja etenkin teollisen jäteveden käsittelyssä ne aiheuttavat ongelmia prosessien toiminnan kannalta. Suolot voivat esimerkiksi johtaa prosessiyksiköiden ennenaikaisiin alasajo- ja huoltotoimenpiteisiin, varsinkin membraaniteknologialla toteutetussa vedenpuhdistuksessa. Eräs tapa poistaa kovuussuoloja on nostaa veden pH-arvoa kalkilla (CaO), jolloin vedessä oleva kalsium saostuu kalsiumkarbonaattina ($CaCO_3$) ja magnesium saostuu magnesiumhydroksidiksi ($Mg(OH)_2$). Menetelmässä käytetään kuitenkin turhaan ylimääräisiä ioneja ja prosessista syntyy paljon liejua. [43]

Sähkökemiallinen veden pehmennys on vaihtoehtoinen ratkaisu kovuussuolojen poistoon saostamalla niitä. Kovuussuolojen poisto elektrolyysillä perustuu katodilla tapahtuvaan paikalliseen pH:n nousuun, joka johtuu katodisesta veden pelkistysreaktiosta, jossa syntyy hydroksidi-ioneja. Paikallinen pH-arvon nousu aiheuttaa kalsiumin ja magnesiumin saostumisen karbonaattina ja hydroksidina. Suolojen saostuminen kuitenkin aiheuttaa katodimateriaalin likaantumista, ja saostumisen tapahtuminen pyritään siirtämään toiseen materiaaliin. [43] Mekanismi kovuussuolojen poistoon elektrolyysillä on esitetty kuvassa 20.

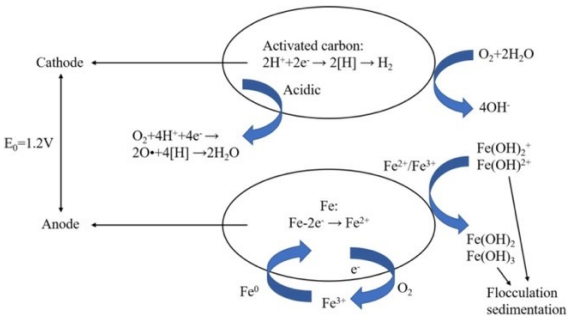


Kuva 20. Kovuussuolojen poisto katodisella pH-arvon nousulla. [43]

6.3 Orgaanisten yhdisteiden hajottaminen elektrolyysillä

Orgaaniset yhdisteet jätevesissä ovat iso ongelma, sillä usein ne ovat monella tapaa terveydelle ja ympäristölle haitallisia. Jätevesissä olevat orgaaniset yhdisteet voivat olla suoraan myrkyllisiä, karsinogeenisiä tai mutageenisiä. Erityisen haitallisia ovat pysyvät orgaaniset saasteet (POP), joiden hajoaminen on hidasta ja ne kerääntyvät helposti ympäristöön. Näiden yhdisteiden poistamiseen on käytetty mm. käänteisosmoosia ja useita kemiallisia teknologioita. Ongelma on siinä, että yhdisteitä ei varsinaisesti pystytä hajottamaan kokonaan, vaan niiden rakennetta muutetaan toisiksi orgaanisiksi yhdisteiksi. [44]

Parempi vaihtoehto näiden vaarallisten orgaanisten yhdisteiden käsittelyyn on hajottaa ne hiilidioksidiksi, vedeksi ja epäorgaanisiksi suoloiksi. Erinomaiseksi menetelmäksi on osoittautunut Fe-C mikroelektrolyysisysteemi, jossa valurautaromua käytetään anodina ja hiiltä katodina. Anodina toimiva rauta hapettuu kahdenarvoisena ja reagoi muodostuneen vetyperoksidin kanssa muodostaen hydroksyyliradikaaleja. Radikaalit ovat erittäin voimakkaita hapettimia ja voivat suoraan hajottaa orgaanisen kemikaalin rakenteen hiilidioksidiksi, vedeksi ja epäorgaaniksi suoloiksi. Elektrolyysissä oleva rauta myös saostuu hydroksideina ja toimii flokkulanttina edelleen parantaen orgaanisten yhdisteiden poistoa jätevedestä. [44] Kuvassa 21 on esitetty Fe-C mikroelektrolyysin toimintaa.



Kuva 21: Fe-C mikroelektrolyysi. [44]

7 Yhteenveto

Hydrometallurgisten prosessien sähköistäminen on laaja käsite ja sovelluskohteet voivat olla hyvinkin monipuolisia. Mainittaessa metallurgian, tulee ensimmäisenä mieleen vain metallien jalostus, mutta kuten työstä huomaa, niin hydrometallurgiassa käytetyt prosessit voivat olla hyödyllisiä esimerkiksi jätevesien käsittelyssä ja kemikaalien tuotannossa. Hydrometallurgisten prosessien sähköistäminen ei ole vain olemassa olevien prosessien muuttamista tai kehittämistä, vaan kiertotaloudellisten kokonaisuuksien rakentamista, joissa raaka-aineita, sivutuotteita ja jätteitä pyritään hyödyntämään niin pitkälle kuin mahdollista. Työn tarkoituksena oli selvittää uusien teknologioiden hyötyjä sekä mahdollisia haasteita perinteisten prosessien korvaamisessa tai kehittämisessä ja selvitetyt teknologiat vastasivat hyvin asetettuun kysymykseen.

Monet sähköisistä prosesseista nykypäivänä ovat edelleen laboratorio- tai pilot-mittakaavassa. Tämä johtuu pitkälti siitä, että primääristen raaka-aineiden ja fossiilisen energian käyttö teollisissa prosesseissa on usein taloudellisesti kannattavampaa. Prosessien sähköistämisen suurin ongelma on uusiutuvan sähköenergian saatavuus. Edelleenkin valtaosa maapallon sähköntuotannosta toteutetaan fossiilisia lähteitä käyttäen, jolloin sähköiset prosessit tuottaisivat edelleen hiilidioksidipäästöjä välillisesti. Uusiutuvan sähköenergian saatavuuden kasvaessa tulevaisuudessa, on kuitenkin realistista nähdä prosessien sähköistämistä myös isomman mittakaavan kohteissa.

Skaalautuvuus on kysymys, johon monet kehitettävät teknologiat eivät vielä anna vastausta. Esimerkiksi FBE:n käytössä on epäselvää, kuinka prosessit käyttäytyisivät suuremmassa mittakaavassa sillä laskennalliset mallit reaktorin sisäisille virtausominaisuuksille eivät pidä enää teollisen mittakaavan sovelluksessa. EDRR-prosesseja on myös tutkittu vain pienen mittakaavan laboratoriokokeita, joten prosessien skaalautuvuudesta on vielä hankalaa

sanoa mitään. EDRR-prosessit ovat kuitenkin osoittaneet potentiaalia pienten metallipitoisuuksien talteenotossa esimerkiksi teollisuuden sivu- ja jätevirroista. FBE:en liittyvää tutkimustyötä tulee jatkaa tulevaisuudessa, jotta teollinen käyttökohde löytyisi ja prosessin parametrit saataisiin toimimaan myös suuremmassa mittakaavassa. Työssä esitellyt koriliuotusmenetelmät messingille sekä harvinaisille maametalleille ovat myös laboratoriomittakaavan kokeita, jotka osoittavat potentiaalia suuremman mittakaavan kehitystyölle ja mahdollisille käyttökohteille. Litiumioniakkujen kierrätysteknologiat ovat olleet viime vuosina kovassa nosteessa, ja akkukemikaalien kierrätys tulee varmasti kehittymään tulevaisuudessa. Työssä esitetty LCO-kierrätysprosessi voisi olla yksi näistä, joita hyödynnettäisiin kuluttajaelektroniikan kierrätyksessä.

Kemikaalien tuotanto ja jäteveden käsittely ovat erittäin mielenkiintoisia tutkimuskohteita prosessien sähköistämisen kannalta. Erityisen kiinnostavia niistä tekee se, että joissakin tapauksissa ne yhdistyvät. Esimerkiksi jätteenä pidetystä natriumsulfaatista voidaan tuottaa kemikaaleja teollisuuden käyttöön. Kemikaalien tuotanto ja jätevesien käsittely sähköllä on tulevaisuutta ja uskon uusien prosessien kehittyvän tulevaisuudessa, sillä nykyisissä menetelmissä on ongelmia haitallisten kemikaalien käytössä ja haasteita epäpuhtauksien selektiivisessä poistamisessa.

Prosessien sähköistäminen metallien talteenotossa, kemikaalien tuotannossa ja jätteiden käsittelyssä on kehityssuunta, mitä yhä tiukempien ilmastotavoitteiden täyttäminen vaatii. Prosessien kehitykseen ja rakentamiseen investointi vaatii rohkeutta ja sitoutumista alan toimijoilta. Kirjallisuuskatsauksen lopputuloksena voidaan todeta useiden teknologioiden tarvitsevan jatkotutkimusta isommassa mittakaavassa, mutta esimerkiksi kemikaalien tuotannossa on jo toteutettu toimivia teollisen mittakaavan sovelluksia.

Lähdeviitteet ja tekstiviitteet

[1] K. Binnemans and P. T. Jones, "The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy," *Journal of Sustainable Metallurgy,* vol. 9, no. 1, pp. 1-25, 2023/03/01 2023, doi: 10.1007/s40831-022-00636-3.

[2] F. Habashi, "A short history of hydrometallurgy," *Hydrometallurgy,* vol. 79, no. 1-2, pp. 15-22, 2005, doi: https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.01.008.

[3] J. Aromaa. CHEM-C2460 Metallurgian prosessit. [Luentokalvot].

[4] L. Sinclair and J. Thompson, "In situ leaching of copper: Challenges and future prospects," *Hydrometallurgy.,* vol. 157, pp. 306-324, 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.08.022.

[5] R. C. Dunne, S. K. Kawatra, and C. A. Young, "SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook," Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2019.

[6] Y. Ghorbani, J.-P. Franzidis, and J. Petersen, "Heap leaching technology – current state, innovations and future directions: A review," *Mineral processing and extractive metallurgy review.,* vol. 37, no. 2, p. 73, 2015, doi: 10.1080/08827508.2015.1115990.

[7] K. I. Popov, S. S. Djokić, and B. N. Grgur, *Fundamental aspects of electrometallurgy*. New York: Kluwer/Plenum, 2002.

[8] L. Cui, K. Yliniemi, J. Vapaavuori, and M. Lundström, "Recent developments of electrodeposition-redox replacement in metal recovery and functional materials: A review," *Chemical Engineering Journal,* vol. 465, p. 142737, 2023/06/01/ 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142737.

[9] J. Cheng, H. Yang, C. Fan, R. Li, X. Yu, and H. Li, "Review on the applications and development of fluidized bed electrodes," *Journal of solid state electrochemistry : current research and development in science and technology.,* vol. 24, no. 10, pp. 2199-2217, 2020, doi: 10.1007/s10008-020-04786-w.

[10] J. R. Backhurst, J. M. Coulson, F. Goodridge, R. E. Plimley, and M. Fleischmann, "A Preliminary Investigation of Fluidized Bed Electrodes," *Journal of the Electrochemical Society.,* vol. 116, no. 11, p. 1600, 1969, doi: 10.1149/1.2411628.

[11] B. J. Sabacky and J. W. Evans, "Electrodeposition of Metals in Fluidized Bed Electrodes: Part II . An Experimental Investigation of Copper Electrodeposition at High Current Density," *Journal of the Electrochemical Society.,* vol. 126, no. 7, pp. 1180-1187, 1979, doi: 10.1149/1.2129239.

[12] T. Huh, J. W. Evans, and C. D. Carey, "The fluidized bed electrowinning of silver," *Metallurgical Transactions B,* vol. 14, no. 3, pp. 353-357, 1983, doi: 10.1007/BF02654353.

[13] W. G. Sherwood, P. B. Queneau, C. Nikolic, and D. R. Hodges, "Fluid bed electrolysis of nickel," *Metallurgical Transactions B,* vol. 10, no. 4, pp. 659-666, 1979, doi: 10.1007/BF02662568.

[14] P. Halli, H. Elomaa, B. P. Wilson, K. Yliniemi, and M. Lundström, "Improved Metal Circular Economy-Selective Recovery of Minor Ag Concentrations from Zn Process Solutions," *ACS sustainable chemistry & engineering.,* vol. 5, no. 11, pp. 10996-11004, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02904.

[15] I. Korolev, E. Kolehmainen, M. Haapalainen, K. Yliniemi, and M. Lundström, "Gold Recovery from Chloride Leaching Solutions by Electrodeposition-Redox Replacement Method," 2019.

[16] I. F. Masterson and J. W. Evans, "Fluidized bed electrowinning of copper; experiments using 150 ampere and 1,000 ampere cells and some mathematical modeling," *Journal of light metals.,* vol. 13, no. 1, pp. 3-13, 1982, doi: 10.1007/BF02666950.

[17] T. Huh, G. Savaskan, and J. W. Evans, "Further studies of a zinc-air cell employing a packed bed anode part II: Regeneration of zinc particles and electrolyte by fluidized bed electrodeposition," *Journal of applied electrochemistry.,* vol. 22, no. 10, pp. 916-921, 1992, doi: 10.1007/BF01024139.

[18] Z. Wang *et al.*, "Recovery of Silver from Dilute Effluents via Electrodeposition and Redox Replacement," *Journal of the Electrochemical Society.,* vol. 166, no. 8, pp. E266-E274, 2019, doi: 10.1149/2.0031910jes.

[19] Z. J. Baum, R. E. Bird, X. Yu, and J. Ma, "Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends," *ACS energy letters.,* vol. 7, no. 2, pp. 712-719, 2022, doi: 10.1021/acsenergylett.1c02602.

[20] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, and R. Serna-Guerrero, "A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective," *Batteries.,* vol. 5, no. 4, p. 68, 2019, doi: 10.3390/batteries5040068.

[21] Q. Meng, Y. Zhang, and P. Dong, "Use of electrochemical cathode-reduction method for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries," *Journal of cleaner production.,* vol. 180, pp. 64-70, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.101.

[22] S. Zhou *et al.*, "Recycling of spent LiCoO2 materials by electrolytic leaching of cathode electrode plate," *Journal of Environmental Chemical Engineering,* vol. 9, no. 1, p. 104789, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104789.

[23] I. Makarova, E. Soboleva, M. Osipenko, I. Kurilo, M. Laatikainen, and E. Repo, "Electrochemical leaching of rare-earth elements from spent NdFeB magnets," *Hydrometallurgy.,* vol. 192, p. 105264, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105264.

[24] H. L. Hong, Q. Wang, C. Dong, and P. K. Liaw, "Understanding the Cu-Zn brass alloys using a short-range-order cluster model: significance of specific compositions of industrial alloys," *Scientific reports.,* vol. 4, no. 1, p. 7065, 2014, doi: 10.1038/srep07065.

[25] S. Vaghar, S. Ghasemi, and M. Pourabdoli, "Anodic dissolution of waste brass chips in sulfuric acid for the recovery of copper and zinc," *International journal of environmental science and technology :*

IJEST., vol. 19, no. 11, pp. 10933-10944, 2022, doi: 10.1007/s13762-022-04297-3.

[26] A. Kumari and S. K. Sahu, *Development and Assessment of Different Hydrometallurgical Processes for Sustainable Recovery of Rare Earths from Spent NdFeB Magnets* (Rare Metal Technology 2024). Springer Nature Switzerland, 2024, pp. 33-39.

[27] P. Gabrielli *et al.*, "Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources," *One Earth,* vol. 6, no. 6, pp. 682-704, 2023/06/16/ 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.oneear.2023.05.006.

[28] S. Lakshmanan and T. Murugesan, "The chlor-alkali process: Work in Progress," *CLEAN TECHNOLOGIES AND ENVIRONMENTAL POLICY,* vol. 16, no. 2, pp. 225-234, 2014, doi: 10.1007/s10098-013-0630-6.

[29] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, and P. Millet, "Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology," *International journal of hydrogen energy.,* vol. 45, no. 49, pp. 26036-26058, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.109.

[30] P. Millet and S. Grigoriev, *Water Electrolysis Technologies*. Amsterdam :: Elsevier, 2013, pp. 19-41.

[31] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, and J. L. G. Fierro, "Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process," *Angewandte Chemie.,* vol. 45, no. 42, pp. 6962-6984, 2006, doi: 10.1002/anie.200503779.

[32] A. Wang, A. Bonakdarpour, D. P. Wilkinson, and E. Gyenge, "Novel organic redox catalyst for the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide," *Electrochimica acta.,* vol. 66, pp. 222-229, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.01.086.

[33] S. C. Perry *et al.*, "Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen," *Nature Reviews Chemistry,* vol. 3, no. 7, pp. 442-458, 2019, doi: 10.1038/s41570-019-0110-6.

[34] IEA. "Global Hydrogen Review 2024." https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024 (accessed.

[35] Statista. Market volume of chlorine worldwide from 2015 to 2022, with a forecast for 2023 to 2030 [Online] Available: https://www.statista.com/statistics/1310477/chlorine-market-volume-worldwide/

[36] I. Garcia-Herrero, M. Margallo, R. Onandía, R. Aldaco, and A. Irabien, "Environmental challenges of the chlor-alkali production: Seeking answers from a life cycle approach," *The science of the total environment.,* vol. 580, pp. 147-157, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.202.

[37] G. Gao, Y. Tian, X. Gong, Z. Pan, K. Yang, and B. Zong, "Advances in the production technology of hydrogen peroxide," *Chinese journal of catalysis催化学报.,* vol. 41, no. 7, pp. 1039-1047, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(20)63562-8.

[38] Y. Gu *et al.*, "Industrial electrosynthesis of hydrogen peroxide over p-block metal single sites," *Nature synthesis.,* 2025, doi: 10.1038/s44160-024-00722-2.
[39] IEA, "Electricity 2025," 2025. [Online]. Available: https://www.iea.org/reports/electricity-2025.
[40] R. Brooks, "Chlor-alkali Production, Safety, and Industry Leadership," *The Electrochemical Society interface.,* vol. 26, no. 2, pp. 77-81, 2017, doi: 10.1149/2.F08172if.
[41] O. S. L. Bruinsma, D. J. Branken, T. N. Lemmer, L. van der Westhuizen, and S. Rossouw, "Sodium sulfate splitting as zero brine process in a base metal refinery: Screening and optimization in batch mode," *Desalination,* vol. 511, p. 115096, 2021, doi: 10.1016/j.desal.2021.115096.
[42] T. Nguyen *et al.*, "Conversion of Sodium Sulfate Using Bipolar Membrane Electrodialysis for a Circular Economy," *2024 Waste-management Education Research Conference (WERC),* pp. 432-7, 2024, doi: 10.1109/WERC62138.2024.10570057.
[43] Q. Yang, L. Xu, Q. He, and D. Wu, "Reduced cathodic scale and enhanced electrochemical precipitation of Ca2+ and Mg2+ by a novel fenced cathode structure: Formation of strong alkaline microenvironment and favorable crystallization," *Water research.,* vol. 209, p. 117893, 2022, doi: 10.1016/j.watres.2021.117893.
[44] D. Ren *et al.*, "Removal mechanism of persistent organic pollutants by Fe-C micro-electrolysis," *Environmental technology.,* vol. 43, no. 7, pp. 1050-1067, 2022, doi: 10.1080/09593330.2020.1814426.