



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**VANADIININ TALTEENOTTO JA
HYÖDYNTÄMINEN TERÄSTEOLLISUUDEN
SIVUVIRROISTA**

Maria Kokko

Ohjaajat: Toni Kauppinen ja Janne Pesonen

KEMIAN TUTKINTO-OHJELMA

Pro Gradu -tutkielma

Helmikuu 2022

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	3
2 VANADIINI JA SEN LUONNOLLINEN ESIINTYMINEN	5
3 TERÄSTEOLLISUUDEN SIVUVIRRAT.....	8
4 TALTEENOTTOON VAIKUTTAVAT TEKIJÄT	11
4.1 Liuotusolosuhteet.....	12
4.1.1 Lämpötila ja reaktioaika	12
4.1.2 L:S-suhde.....	14
4.1.3 Liuottimen konsentraatio	16
4.1.4 Sekoitus	17
4.1.5 Liuotukseen vaikuttavien parametrien väliset vuorovaikutukset	18
4.2 Kuonan koostumuksen vaikutus	19
4.2.1 Raekoko	19
4.2.2 Kuonan muut komponentit	20
4.3 Matalavalenttisten vanadiinioksidien hapettaminen	21
5 VANADIININ TALTEENOTTOMENETELMÄT	25
5.1 Liuotus	25
5.1.1 Liuotus ammoniumsuolan avulla	25
5.1.2 Emäsluotus	27
5.1.3 Happoliuotus.....	30
5.1.4 Ioninvaihto	31
5.2 Uuttoliuoksen puhdistus, vanadiinin erotus ja ammoniumsaostus	32
5.2.1 Puhdistus- ja erotusvaiheet	32
5.2.2 Ammoniumsaostus	34
6 VANADIININ HYÖDYNTÄMINEN	36
6.1 Vanadiinipentoksidin valmistus	37
6.2 Vanadiinipentoksidi ferrovanadiinin raaka-aineena	38
6.3 Vanadiinin hyödyntäminen energian tuotannossa ja varastoinnissa	39
6.3.1 Litiumioniakut	40
6.3.2 Läpivirtausakut	41
6.4 Vanadiinin hyödyntäminen katalyyttinä	44
7 YHTEENVETO	46
8 KIRJALLISUUSVIITTEET	49

1 JOHDANTO

Vanadiinilla on monia tärkeitä käyttökohteita, joista suurin on terästeollisuuden hyödyntämän ferrovaniinin valmistus. Vanadiinipentoksidia (V_2O_5) käytetään katalyyttinä hiilidioksidin talteenotossa sekä varastoinnissa ja sillä on myös iso katalyyttinen rooli kemianteollisuudessa muun muassa rikkihapon valmistuksessa. Lisäksi on todettu, että vanadiiniyhdisteet toimivat erittäin hyvin aurinkopaneelissa sekä akku- ja energiateollisuuden uusissa innovaatioissa.^{1,2} Vanadiinin kriittisten sovellusten, kuten akkuteknologian, kasvu ja vanadiinin lisääntyvä käyttötarve sovelluksissa tulevat lisäämään vanadiinin kysyntää ja luomaan tarvetta suuremmalle vanadiinin tuotannolle.³

Vanadiinia on maankuoressa enemmän kuin paljon louhittua kuparia tai nikkeliä. Se on levinnyt maankuoreen laajalti, eikä sitä löydy suurina esiintyminä. Tästä syystä sen talteenotto suoraan malmia käsittelemällä ei ole useinkaan enää taloudellisesti järkevää. Tällä hetkellä vain muutamissa valtioissa, kuten Kiinassa, Venäjällä, Australiassa ja Etelä-Afrikassa, tuotetaan osa valmistetusta vanadiinipentoksidista suoraan primaariraaka-aineista.⁴

Suurimmat vanadiinin tuottajamaat ovat Kiina, Etelä-Afrikka ja Venäjä.⁵ Vanadiini on nostettu kansallisen turvallisuuden kannalta strategiseksi metalliksi Euroopan, Yhdysvaltojen ja Japanin lisäksi myös Kiinassa.⁶ Euroopan ja Suomen toimintavarmuuden ja omavaraisuuden takaamiseksi vanadiinin tuotantoa onkin järkevä keskittää EU:n alueelle. Suomen ja Euroopan näkökulmasta katsottuna vanadiinin talteenotto terästeollisuuden sivuvirroista onkin tärkeä osa vanadiinipentoksidin riittävyyden ja omavaraisuuden takaamiseksi. Lisäksi Suomessa on terästeollisuutta, joten siitä syntyvän jätteen mahdollisimman monitahoinen jatkokäsittely on hyödyllistä.

Raudan ja teräksen valmistuksessa muodostuu vuosittain yli 400 miljoonaa tonnia kuonaa.⁷ Tällä hetkellä teräskuonaa, eli SS-kuonaa, hyödynnetään palauttamalla osa kuonasta takaisin teräksen valmistusprosessiin. Kuonaa hyödynnetään myös muilla teollisuuden sektoreilla sekä tie- ja talorakennusmateriaaleissa täyteen.^{8,9} Kierrätyksen lisäksi SS-kuonasta voidaan ottaa talteen arvokkaita alkuaineita kuten vanadiinia.^{3,8} Hyödyntämisellä edistetään kiertotaloutta vähentämällä kaatopaikkajätteen määrää, jätteen hävityskustannuksia ja hiilidioksidipäästöjä sekä säästämällä luonnonvaroja.⁸⁻¹⁰

Useissa valtioissa pyritään myös lainsäädännöllä ja asetuksilla vaikuttamaan vähentävästi syntyvän jätteen määrään.⁹

Maailmanlaajuisen suuren terästuotannon ja siitä syntyvän suuren kuonantuotannon vuoksi SS-kuonien kierrätysmahdollisuuksia ja hyödyntämistä on tarpeellista tutkia ja kehittää lisää.⁸ Tässä kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan vanadiinin metallurgisia talteenottomenetelmiä SS-kuonista sekä niitä tekijöitä, jotka vaikuttavat vanadiinin talteenottoon. Lisäksi katsauksessa esitellään vanadiinin nykyisiä käyttökohteita.

2 VANADIINI JA SEN LUONNOLLINEN ESIINTYMINEN

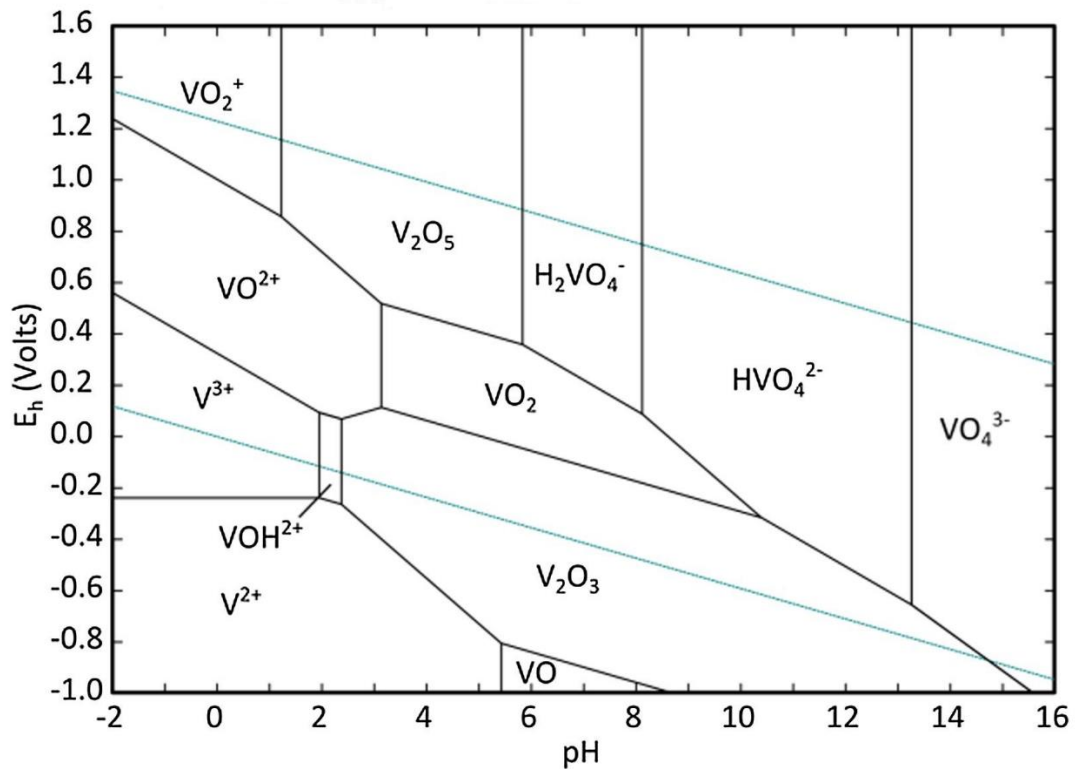
Vanadiini on siirtymämetalli, joka on kirkas, hopeanvalkoinen ja pehmeä puhtaana metallina.¹ Sitä ei kuitenkaan esiinny luonnossa puhtaana metallina, koska sillä on taipumus reagoida muiden alkuaineiden, erityisesti hapen kanssa. Vanadiini on maankuoren 22. yleisin alkuaine, eli yleisempi kuin esimerkiksi paljon louhitut kupari tai nikkeli. Vanadiinia on levinnyt maankuoreen laajasti, joten sitä ei löydy suurina esiintyminä. Vanadiinia esiintyy noin 70:ssä eri mineraalissa ja lisäksi raakaöljyssä orgaanisena kompleksina.^{1,11}

Vanadiinia voi esiintyä useilla hapetusluvuilla eri mineraaliesiintymissä. Useissa mineraaleissa matalavalenttiset vanadiinispesieket, kuten vanadiini(III)ionit (V^{3+}), voivat korvata esimerkiksi ferri-ionin (Fe^{3+}) tai alumiini-ionin (Al^{3+}), koska muun muassa V^{3+} - ja Fe^{3+} -ioneilla on lähes samat ionisäteet.^{2,12} Titaani-rautamalmassa vanadiini esiintyy polymetallisessa titaanirautaoksidissa¹³, jossa osa Fe^{3+} -ioneista on korvautunut V^{3+} -ioneilla². Rauta- ja titaaniesiintymät ovat suurimpia primaarisen vanadiinin lähteitä.²

Vanadiini voi esiintyä hapetusluvuilla +II, +III, +IV ja +V.¹⁴ Useista hapetusluvuista johtuen vanadiini voi liuetessaan esiintyä eri ioneina. Metavanadaattianionissa (VO_3^-) ja ortovanadaattianionissa (VO_4^{3-}) vanadiinin hapetusluku on +V kun taas oksovanadiini-ionissa, eli vanadyylissä (VO^{2+}) vanadiinin hapetusluku on +IV.¹⁵ Vanadiinin myrkyllisyys kasvaa hapetusluvun kasvaessa ja myrkyllisissä viidenarvoisissa vanadiiniyhdisteissä vanadiini voi olla joko anioninen tai kationinen, kuten ammoniumvanadaatissa (NH_4VO_3) tai vanadiinioksitrikloridissa ($VOCl_3$).¹⁴ Myrkyllisyys perustuu vanadiini(V)yhdisteen liukoisuuteen sekä kykyyn toimia hapettimena.¹

Vanadiinin vesikemia on monimutkainen.² Eri valenttisten vanadiinispesiesten liukoisuuteen vaikuttaa hapetusasteen lisäksi ympäristön pH-arvo. Liukenemisreaktioita ohjaa myös liuennon vanadiinispesieksen ja ympäristön väliset redox-reaktiot. Korkeimmalla hapetusluvulla olevat vanadiinispesieket ovat liukoisimpia ja yleisperiaatteena ominaisuus heikkenee hapetusluvun laskiessa.¹⁶

Vanadiinin talteenoton kannalta on syytä ymmärtää vanadiinin liukenemiseen vaikuttavia tekijöitä. Vanadiinin Pourbaix-diagrammi on esitetty kuvassa 1. Diagrammista on nähtävissä, millä hapetusluvulla vanadiini esiintyy tietyllä potentiaalilla ja pH-arvolla. On huomioitava, että diagrammi ei ota huomioon polyvanadaattimuotoja eikä lämpötilan muutosta, joten lämpötila T (25°C) ja paine p (1 atm) oletetaan vakioiksi.²



Kuva 1. Vanadiinin Pourbaix -diagrammi, joka näyttää vanadiinispesiisien jakautumisen 0,01 mol/l vanadiiniliuoksessa.²

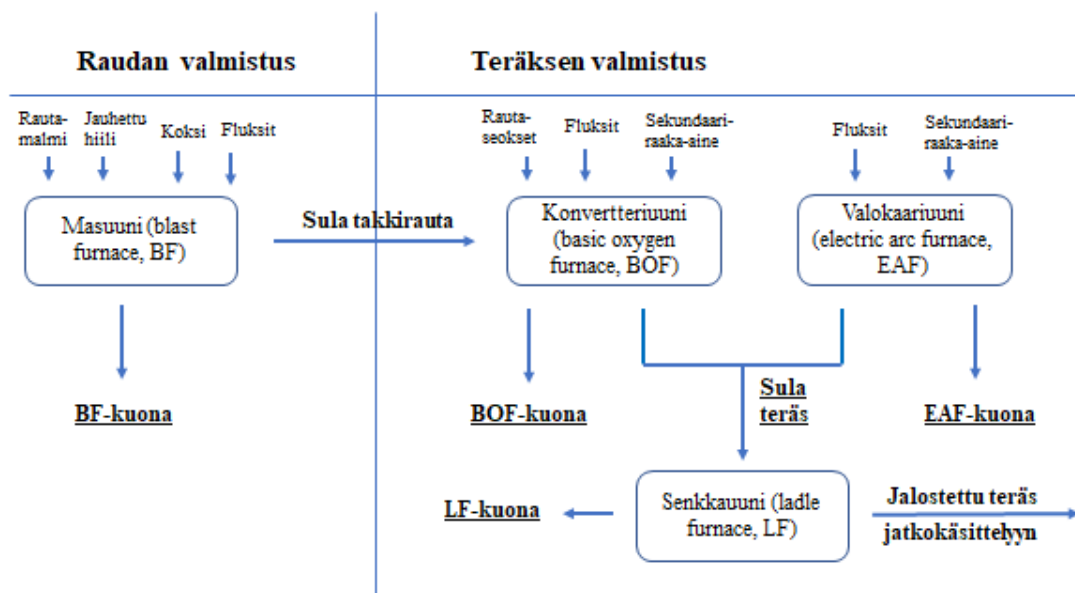
Vanadiini(V)-spesiesten liukenemisnopeus on suurempi verrattuna vanadiini(III)- ja vanadiini(IV)-spesieksiin.¹⁶ Vanadiinin liukeneminen on endoterminen reaktio, joten lisäksi lämpötilan nousu edistää vanadiinispesiesten liukenemistä.¹⁷ Hapettomissa ympäristöolosuhteissa pH-arvon ollessa <10 liuenneita vanadiinispesieksiä voi esiintyä hapetusluvulla +III. Liuenneet vanadiini(IV)spesiiekit ovat stabiileja pH-arvon ollessa <4,5 tai hapettomissa oloissa. Sen sijaan liuenneet vanadiini(V)spesiiekit ovat matalilla pH-arvoilla stabiileja hapettomissa olosuhteissa ja lisäksi pH-arvon ollessa >8 sekä hapettomissa että happipitoisissa ympäristöissä.¹⁶

Vanadiinin tiedetään esiintyvän eri oksidimuodoissa (VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅, V₃O₅, V₃O₇, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁ ja V₆O₁₃) ja näistä pentavalentitiset oksidit ovat

stabiileimpia.^{14,18} Vanadiinipentoksidi on amfoteerinen samaan tapaan kuin esimerkiksi raudan tai alumiinin oksidit.¹⁹ Emäksisiin liuoksiin se liukenee vanadaatti-ioneina ja erittäin happamissa liuksissa vanadaatti-ioni muodostaa $[\text{VO}_2]^+$ -kompleksin.^{2,19} Vanadiinipentoksidi liukenee erittäin huonosti veteen.¹⁹

3 TERÄSTEOLLISUUDEN SIVUVIRRAT

SS-kuona syntyy teräksen tuotannossa, jota nykyisin toteutetaan pääosin kahdella eri tavalla.^{7,20} Teräksen tuotannossa muodostuvia kuonatyyppijä ovat raudanvalmistuskuo na (BF-kuona), teräksen valmistuksessa muodostuvat SS-kuonat sekä sekundääriset jalostusvaiheen kuonatyyppit, kuten LF-kuona. SS-kuona voidaan jakaa konvertterikuonaan (BOF- tai LD-kuona) ja valokaariuunikuonaan (EAF-kuona).²⁰ Tällä hetkellä maailmanlaajuisesti noin 30 % teräksen valmistuksen raaka-aineesta on kierrätysterästä ja loput 70 % neitseellisiä raaka-aineita.⁷ Kuvassa 2 on esitetty yleisimmät teräksen valmistusmenetelmät ja niistä syntyvät kiinteät sivuvirrat.



Kuva 2. Raudan ja teräksen valmistus ja niistä syntyvät kiinteät sivuvirrat.¹⁰

SS-kuonat sisältävät useita alkuaineita, joiden talteenotto on taloudellisesti kannattavaa.⁸ Sekundaariraaka-aineiden käyttö säästää neitseellisiä raaka-aineita ja vähentää raudan ja teräksen tuotannosta syntyvän kaatopaikkajätteen määrää. Siitä muodostuva ongelma on suuri Intian ja Kiinan kaltaisissa maissa, joissa kiinteiden sivuvirtojen hyödyntämiskapasiteetti on pieni.^{9,21} Taulukossa 1 on esitetty suurimpia teräksen tuottajia sekä kiinteiden sivuvirtojen hyödyntämiskapasiteetit.

Taulukko 1. Suurimmat teräksen tuottajat sekä niiden hyödyntämiskapasiteetit kiinteiden sivuvirtojen osalta.

VALTIO	VUOTUINEN RAAKA- TERÄSTUOTANTO (miljoonaa tonnia)	KIINTEIDEN SIVUVIRTOJEN HYÖDYNTÄMINEN (%)
Kiina	1065 ²²	29,5 ⁹
Eurooppa	179 ²²	87 ⁹
Intia	100 ²²	30 ²¹
Japani	83 ²²	98,4 ⁹
Yhdysvallat	73 ²²	84,4 ⁹

SS-kuona voi muodostua niin sanotussa Linz-Donawitz -prosessissa (LD-prosessi) eli emäshappimellotuksessa (BOS). Tällä menetelmällä raakarauta valmistetaan suurimmilta osin primaariraaka-aineista. Masuunissa valmistettu sula raakarauta siirretään konvertteriuuniin, jonne lisätään myös teräksen valmistuksessa käytettäviä sekundaariraaka-aineita, seosaineita, kuten nikkeliä (Ni) ja kromia (Cr) sekä kuonanmuodostajia, eli flukseja (kalkki ja dolomiitti). Konvertteriuunissa seoksen hiilipitoisuutta alennetaan ylhäältä puhallettavan happikaasun avulla korkeassa lämpötilassa. Raakaraudan epäpuhtaudet, kuten hiili (C), fosfori (P), pii (Si) ja metalliset epäpuhtauskomponentit, sekä kuonanmuodostajat hapettuvat muodostaen oksideja. Oksidit nousevat sulan teräksen pinnalle muodostaen kuonan. BOF-kuonan pääkomponentteja ovat eri kalsiumsilikaatit.²³

EAF-prosessi eroaa LD-prosessista uunin rakenteen ja sen toimintatavan osalta. Teräksen valmistuksessa EAF-prosessilla raaka-aineena voidaan käyttää teräsromua ja sen lisänä takkirautaa sekä suorapelkistyksellä tuotettua rautaa. Kehittyneissä maissa uuni ladataan usein kokonaan teräsromulla. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa romu ja kuonanmuodostajat ladataan valokaariuuniin. Sulatusvaiheen jälkeen uunin elektrodien välinen jännite nostetaan korkeaksi, jolloin romun ja kuonanmuodostajien komponenttien hapettuminen tapahtuu. EAF-prosessin tärkeimpiä seosaineita ja kuonanmuodostajia ovat kalkki ja dolomiitikalkki, romussa olevat oksidit, raudan suorapelkistyksen jäänteet ja hiilipitoiset lisätyt komponentit. EAF-kuonassa on useita pääkomponentteja, kuten kalsiumin, piin, raudan (Fe) ja magnesiumin (Mg) oksideja.^{10,23}

Raudan valmistusvaiheessa muodostuvan BF-kuonan komponenttien pitoisuudet ovat riippuvaisia käytetyistä raaka-aineista.²⁴ Kuona sisältää vanadiinia yleensä huomattavasti vähemmän kuin BOF- ja EAF-kuonat.²⁵ Vanadiinin talteenottoa on tutkittu BF-kuonasta, mutta on todettu, että BF-kuonan vanadiinipitoisuus on liian alhainen käytettäväksi sen

talteenottoon.⁸ Teräksen jalostusvaiheessa syntyvässä senkkakuonassa (LF-kuona) vanadiinia ei myöskään juuri esiinny, koska raakateräksen metalliset epäpuhtaudet siirtyvät kuonaan pääosin emäshappimellotuksessa tai valokaariuunissa.¹⁰

Taulukossa 2 on esitetty yhteenveto BOF- ja EAF-kuonien oksidikomponenttien yleisistä osuuksista ja kuten voidaan havaita, kuonat voivat olla hyvin erilaisia kemiallisilta ominaisuuksiltaan. Oksidikomponenttien osuudet voivat vaihdella merkittävästi eri valmistajilta tulevissa kuonissa. Kuonan koostumukseen vaikuttavat valmistustavan lisäksi valmistettavan teräksen laatu sekä käytettävien raaka-aineiden ja seosaineiden määrät ja koostumukset.^{10,26,27}

Taulukko 2. BOF- ja EAF-kuonien kemiallisten komponenttien osuudet.^{17,28–36}

Komponentti	BOF, m-%	EAF, m-%
CaO	6,4–54	15–30
Fe ₂ O ₃ / FeO	7–32,9	31–38
MgO	0,9–9,2	5–50
Al ₂ O ₃	1–2,6	1–15
SiO ₂	6,9–22,7	5–40
MnO	2,6–9,3	3,8–4
V ₂ O ₅ / V ₂ O ₃	0,3–8,5	0,1–2
Cr ₂ O ₃	0,1–3,1	0,5–30
TiO ₂	0,1–11	0,8–0,9
P ₂ O ₅	0,6–2,3	0,5–0,8
Na ₂ O	0,2–18,8	0,1–0,4

4 TALTEENOTTOON VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Vanadiinin hydrometallurgisen talteenottomenetelmän tehokkuuteen vaikuttavat muun muassa kuonan koostumus ja raekoko, valittu uuttoliuos, käytetyt liuotusolosuhteet ja reaktionopeutta ohjaava tekijä.^{3,37} Liuutusprosessi on heterogeeninen reaktio, jossa kiinteä faasi on osittain tai täysin nestefaasiin liunneena.³⁷ Kiinteän hiukkasen pinnalla oleva liukeneva materiaali liukenee ensin, jonka jälkeen kiinteään partikkeliin jää huokoinen rakenne. Liuotin läpäisee huokoisen pintarakenteen, jonka jälkeen se voi liuottaa hiukkasen sisältä.³⁸

Faasien välille muodostuu reaktorajapinta, jossa faasien välinen vuorovaikutus voi ilmetä monella tavalla, kuten tuotteiden diffuusiona kiinteän aineen sisäpinnalta ulkopinnalle ja tuotteen diffuusiona rajapinnan yli nesteeseen. Liukenemisreaktion aikana komponenttien alkupitoisuudet pienenevät lähtöfaaseissaan. Sen seurauksena kokonaisreaktionopeus laskee ja reaktio lähenee kemiallista tasapainotilaa liukenemisen suhteen.³⁷

Kirjallisuudessa vanadiinin liukenemistä kuvataan usein kutistuvan ydinmallin avulla. Kutistuvaa ydinmallia käytetään kuvaamaan tilanteita, joiden seurauksena lähtöaineen massa vähenee liukenemisreaktion seurauksena. Massansiirto tapahtuu faasien rajapinnalla.³⁷ Vanadiinin liukenemisessä massansiirto voi perustua joko kemialliseen reaktioon, diffuusion tai niiden yhdistelmään.^{17,39}

Diffuusion reaktionopeuden määräävä vaihe on reaktion hitain vaihe. Yksinkertaistetussa reaktiossa, jossa reagenssin ja liunneiden aineiden reaktion reaktionopeus on erittäin korkea, reaktionopeutta määräävä vaihe on liukenevan komponentin diffuusio rajapinnan läpi. Jos taas reagenssin ja liunneen komponentin välisen reaktion reaktionopeus on alhainen, liunnut aine kerääntyy liukseen ja näin ollen liukenemisprosessia ohjaa kemiallisen reaktion nopeus. Mikäli reagenssin ja liunneen komponentin reaktionopeus on yhtä suuri kuin diffuusio, prosessin nopeutta ohjaa molemmat.³⁷ Nopeutta säätelevä vaihe voi muuttua reaktio-olosuhteista riippuen. Lisäksi reagoivien aineiden kemialliset muutokset ja kiinteän faasin rakenteelliset muutokset liuotuksen aikana vaikuttavat reaktionopeuteen. Toisaalta myös monissa tapauksissa kokonaisreaktionopeus ei määräydy yksittäisen vaiheen ohjaamana.³⁷

Reaktiota ohjaava mekanismi voidaan selvittää reaktion nopeusvakion avulla määrittäen reaktiolle aktivaatioenergia Arrheniuksen yhtälön avulla (kaava 1),

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} \quad (1)$$

missä k_B on Boltzmanin vakio, h on Planckin vakio ja ΔG_A on Gibbsin aktivaatioenergia.³⁷

Diffuusio-ohjatulla reaktiolla aktivaatioenergian arvot ovat 4–13 kJ/mol, kun taas kemiallisen reaktion ohjaamissa prosesseissa aktivaatioenergian arvot ovat yleensä yli 42 kJ/mol. Toisinaan reaktiota ohjaa sekä diffuusio että kemiallinen reaktio, ja tällöin reaktion aktivaatioenergian arvot ovat yleensä 20–35 kJ/mol.³⁷

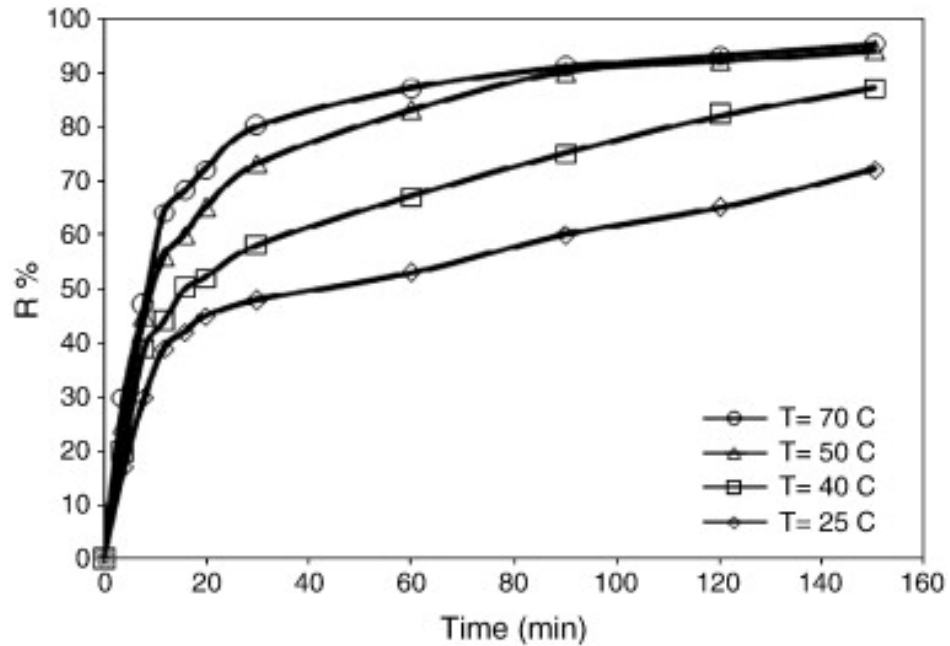
4.1 Liuotusolosuhteet

Liuotuksen tehokkuuteen vaikuttaa käytetyt olosuhteet, kuten käytetty liuotin ja sen pitoisuus, lämpötila, reaktioaika, neste-kiinteä -suhde (L:S -suhde) ja kuonan raekoko. Lisäksi on tärkeä tutkia, miten liuotusolosuhteet toimivat eri kuonatyypeille.³⁷ Siksi myös kuonan koostumus, komponenttien pitoisuudet sekä vanadiinin hapetusluku ovatkin yleisiä tekijöitä, jotka ohjaavat talteenottomenetelmän valintaa.^{3,40}

4.1.1 Lämpötila ja reaktioaika

Liukenemisen reaktionopeus on sidoksissa lämpötilaan ja liuotuslämpötilan nostaminen kiihdyttää usein liuotusprosesseja. On kuitenkin huomioitava, että monimutkaisemmissa reaktiomekanismeissa nopeus voi laskea lämpötilan noustessa. Lämpötila vaikuttaa sekä diffuusio-ohjattuihin että kemiallisen reaktion ohjaamiin prosesseihin. Kemiallisen reaktion ohjaamat prosessit ovat kuitenkin voimakkaammin lämpötilariippuvaisia.³⁷

Aarabai-Karasgani, Rashchi ja ryhmä (2010) tutkivat lämpötilan vaikutusta vanadiinin liuotustehokkuuteen natriumkarbonaattipäätetystä LD-kuonasta. Koeolosuhteet pidettiin vakioina raekoon (0,85 mm), rikkihapon (H_2SO_4) pitoisuuden (3 mol/l) ja L:S -suhteen (15:1) osalta.²⁸ Kuvassa 3 on esitetty lämpötilan vaikutus reaktioajan funktiona.



Kuva 3. Lämpötilan vaikutus vanadiinin talteenottoon rikkihappoliuotuksella.²⁸

Lämpötilan nostaminen lisäsi vanadiinin uutotehoa. Vanadiinin uutoteho lisääntyi jyrkästi ensimmäisen 15 minuutin aikana ja sen jälkeen uutonopeus laski. Ajallisesti tulokset jaettiin lyhyeen (0–30 minuuttia) ja pitkään vaiheeseen (30–150 minuuttia). Aktivaatioenergia lyhyen vaiheen reaktiolle oli 24,86 kJ/mol ja pitkän vaiheen reaktiolle 30,12 kJ/mol. Tutkijat esittivät tuloksissaan, että koko 150 minuutin aikana reaktiota ohjaa kemiallinen reaktio ja diffuusio kiinteän kerroksen läpi ja tämä pätee kaikilla lämpötiloilla.²⁸

Li, Du ja ryhmä (2017) tutkivat vanadiinin liuotukseen vaikuttavia parametrejä pasutetulle kuonalle ammoniumoksaaliliuoksella $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$. Liuotuslämpötilaa tutkittiin 30–90°C:een välillä 150 minuutin reaktioajalla, L:S -suhteella 4:1, raekoolla 0,09 mm ja ammoniumoksaalipitoisuuden ollessa 13 painoprosenttia (m-%). Myös heidän tutkimuksessaan todettiin, että vanadiinin uutoteho kasvoi merkittävästi ensimmäisen 30 minuutin aikana ja uutoteho hidastui sen jälkeen vähitellen 150 minuuttiin mennessä matalassa lämpötilassa. Lämpötilan noustessa liukenemisreaktio saavutti tasapainon nopeammin eli jälkimmäinen vaihe lyheni ajallisesti. 90°C:ssa sen merkitys oli enää hyvin pieni. Korkeimmissa lämpötiloissa vanadiinia ei enää merkittävästi liennut 60 minuutin jälkeen. Tutkijat määrittivät vanadiinin ammoniumliuotuksen aktivaatioenergiaksi 26,7 kJ/mol, ja esittivät tuloksissaan liuotuksen olevan massadiffuusiolla kontrolloitua.⁴¹

Peng, Liu ja Tao (2016) selvittivät suoran emäsluotuksen vaikutusta näytteelle, jonka he valmistivat rauta- ja terästeollisuudesta tulleesta jätevedestä. Vanadiinin osuus oli 3,11 m-%. Reaktio-olosuhteet pidettiin vakioina L:S -suhteen (4:1) ja natriumhydroksidin (NaOH) annostuksen (1 g/ 1 g jäännöstä) osalta. Lämpötiloja 30°C, 50°C, 70°C ja 90°C tutkittiin. Uuttoteho jäi 30°C:ssa 60 %:iin, mutta 90°C:ssa se nousi lähes 91 %:iin 120 minuutin reaktioajalla. Uuttoteho nousi jyrkästi 50°C:n, 70°C:n ja 90°C:n lämpötiloissa ensimmäisen 30 minuutin aikana, jonka jälkeen se hidastui. Tutkijat esittivät, että uuttotehokkuus parani, koska korkea lämpötila laskee liuoksen viskositeettia ja toisaalta vaikutti diffuusiotehokkuuteen. Vanadiinin emäsluotuksen aktivaatioenergiaksi määritettiin 16,58 kJ/mol ja tutkijat esittivät luotuksen olevan sekä diffuusion että pintakemiallisen reaktion ohjaama.⁴²

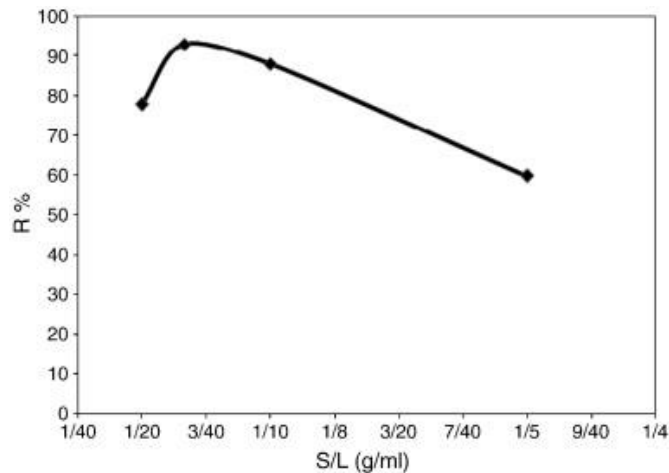
4.1.2 L:S-suhde

L:S -suhde kuvaa käytetyn nesteen (liquid) suhdetta kiinteään aineeseen (solid) määrään. Reaktion kannalta sopivalla L:S -suhteella on vaikutusta vakiokonsentraatioeron ylläpitämiseen, jolla vaikutetaan liukenemiseen. L:S -suhteen kasvattamisella on usein liukenemistä tehostava vaikutus, mutta suhde voi nousta myös liian suureksi. Muilla olosuhteilla on myös vaikutusta L:S -suhteeseen, joten optimaalisen L:S -suhteen määrittäminen on tarpeellista jokaiselle liuotusprosessille.³⁷

Han, Li ja tutkimusryhmä (2018) selvittivät ammoniumsulfaatti-kaliumvetysulfaatti pasutetun kuonan happoliuotuksen olosuhteita vanadiinin talteen ottamiseksi. Tutkijaryhmä käytti L:S -suhteita 2:1, 4:1, 6:1, 8:1 ja 10:1. Vanadiinin uuttoteho oli 99,2 %, kun liuotusaika oli 5 tuntia, rikkihappopitoisuus oli 12 tilavuusprosenttia (V-%) ja lämpötila 95°C. Uuttoteho nousi lähes lineaarisesti L:S -suhteeseen 8:1 asti, jonka jälkeen L:S -suhteen nostaminen ei enää vaikuttanut uuttotehoa nostavasti.⁴³

Aarabi-Karagani, Rashchi ja ryhmä (2010) tutkivat vanadiinin happoliuotusolosuhteita alkalipasutetulle LD-kuonalle. L:S -suhteita 5:1, 10:1, 15:1 ja 20:1 kokeiltiin. Reaktiolämpötilan (70°C), raekoon (0,85 mm) ja rikkihappopitoisuuden (3 mol/l) ollessa vakioina vanadiinin uuttoteho (93 %) oli korkeimmillaan L:S -suhteella 15:1. Kuvasta 4 havaitaan uuttotehon väheneminen L:S -suhteen kasvaessa liian suureksi. Yleensä L:S -suhteen nostaminen lisää vanadiinin uuttotehoa mutta tutkijaryhmän tuloksista havaitaan, että L:S -suhteen kasvattaminen liian suureksi (15:1) laskee

uuttotehon 77 %:iin. Tutkijaryhmä perusteli ilmiötä protoni-ionien pitoisuuden lisääntymisellä ja kiintoaineen määrän vähenemisellä liuoksessa. Nämä yhdessä vähensivät ionien välisiä vuorovaikutuksia liuoksessa ja siten laskivat uuttotehoa.²⁸



Kuva 4. L:S -suhteen vaikutus vanadiinin liuotustehokkuuteen.²⁸

Li, Wang ja tutkimusryhmä (2016) tutkivat vanadiinin liuotusta ammoniumkarbonaatilla $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ kalkkipaahdetusta vanadiinikuonasta. Tutkijat käyttivät L:S -suhteita 2:1, 5:1, 10:1, 15:1, 20:1 ja 25:1. Muut koeolosuhteet oli vakioitu raekoon (45–74 μm), lämpötilan (80°C), konsentraation (200 g/l) ja reaktioajan (70 min) suhteen. Tulokset osoittivat, että optimaalisin L:S -suhde vanadiinin liuotukselle ammoniumsuloliuoksella oli 20:1 kyseisissä olosuhteissa. Tällä L:S -suhteella odotettiin olevan myös positiivisia vaikutusta vanadiinin saostumiseen ammoniumvanadaattina (NH_4VO_3) prosessin myöhemmässä vaiheessa, koska ammoniumioneja (NH_4^+) oli riittävästi uuttoliuoksessa. L:S -suhde 25:1 liuotti vanadiinia vielä hieman enemmän. Tutkijat kuitenkin esittivät, että liian suuri L:S -suhde vaikeuttaisi prosessin lopussa ammoniumvanadaatin saostumista liuoksesta, koska suuri nestemäärä alentaa vanadiinin pitoisuutta liuoksessa.⁴⁴

Li ja Xie (2012) tutkivat L:S -suhteen vaikutusta vanadiinin uuttotehokkuuteen emäsluotuksella. Alkuperäinen kuona sisälsi vanadiinin oksidimuotoa 8,45 m-%. Lisäaineettoman pasutuksen aikana vanadiinia sisältävät faasit hajosivat ja pasutuksen jälkeen vanadiini esiintyi kiintoaineessa kalsiumvanadaatteina $[\text{Ca}(\text{VO}_3)_2]$, rautavanadaatteina (FeVO_4) ja mangaanivanadaatteina $[\text{Mn}(\text{VO}_3)_2]$. Pasutettua kuonaa liuotettiin vakioiduissa reaktio-olosuhteissa natriumkarbonaatilla (Na_2CO_3 pitoisuus 160 g/l, lämpötila 95 °C, raekoko 0,074 mm ja reaktioaika 180 minuuttia). Tutkimukset

suoritettiin L:S -suhteilla 4:1, 6:1, 8:1, 10:1 ja 12:1. Vanadiinin uuttoteho nousi L:S -suhteeseen 10:1 asti, jonka jälkeen L:S -suhteen kasvattamisella ei ollut lisäävää eikä vähentävää vaikutusta vanadiinin liukenemiseen. Optimoilosuhteissa vanadiinin uuttoteho nousi yli 90 %:iin mutta samalla tutkijat totesivat, että epäpuhtauksista piitä ja fosforia esiintyi uuttoliuoksessa.³³

4.1.3 Liuottimen konsentraatio

Liuotusprosessissa on tärkeä tietää liuottimen reagoivan komponentin tarvittava vähimmäispitoisuus. Tällä voidaan varmistaa optimaalinen liuotustehokkuus. Yleensä kemiallisen reaktion nopeus kasvaa reagoivien aineiden pitoisuuksien kasvaessa mutta on silti huomioitava, että liiallinen reagenssien käyttö voi aiheuttaa toissijaisia ja epäsuotuisia reaktioita halutun liukenemisreaktion lisäksi. Lisäksi liiallinen reagenssien käyttö ei ole taloudellisesti järkevää.³⁷

Li, Du ja ryhmä (2017) tutkivat ammoniumoksaalaattipitoisuuden vaikutusta vanadiinin uuttotehoon. Tutkimuksessa käytettiin 5 m-%, 7 m-%, 10 m-%, 13 m-% ja 15 m-% ammoniumoksaalaattiliuoksia. Vakioidut reaktio-olosuhteet olivat lämpötila (70°C), L:S -suhde (4:1) ja raekoko (0,074 mm). Tutkimustulokset osoittivat, että kaikilla pitoisuuksilla vanadiinin liukeneminen oli aluksi nopeaa. 13 m-% pitoisuudella uuttoteho nousi jopa 90,3 %:iin 60 minuutissa, jonka jälkeen uuttoteho ei enää kasvanut. 15 m-% pitoisuus antoi vain hieman korkeamman uuttotehon vanadiinille 60 minuutin reaktioajalla. 5 m-% pitoisuudella uuttoteho oli vain noin 50,2 %, joka saavutettiin vasta 120 minuutin uuttoajalla.⁴¹

Wen, Jiang ja Arken (2020) selvittivät natriumvetykarbonaatin (NaHCO₃) pitoisuuden vaikutusta vanadiinin uuttotehoon kalkkipasutetusta vanadiini-kromi-kuonasta. Lämpötila (100°C), reaktioaika (120 min) ja L:S -suhde (10:1) pidettiin vakioina ja tutkittuja natriumvetykarbonaattipitoisuuksia olivat 20 g/l, 40 g/l, 60 g/l, 80 g/l ja 100 g/l. Tulokset osoittivat, että myös emäsluotuksessa liuottimen konsentraation nostamisella on vaikutusta vanadiinin uuttotehoon. 20 g/l pitoisuudella uuttoteho vanadiinille oli vain 29,93 %, kun se nousi jopa 92,98 %:iin 80 g/l -pitoisuudella. Kahden korkeimman pitoisuuden välillä ei havaittu enää merkittävää uuttotehon nousua.⁴⁵

Yang, Li ja ryhmä (2014) tutkivat rikkihappopitoisuuden vaikutusta vanadiinin uuttotehoon kalkkipasutetun vanadiinikuonan liuotuksessa. Pasuttamaton kuona sisälsi 8,55 m-% vanadiinin eri oksidimuotoja. Pasutuksen aikana lisätty kalsiumoksidi (CaO) reagoi vanadiinioksidien kanssa muodostaen kalsiumvanadaatteja, josta vanadiini liuotettiin rikkihappoon. Liuotuksessa lämpötila (55°C), reaktioaika (70 minuuttia), raekoko (0,38–0,55 mm) ja L:S -suhde (10:1) pidettiin vakioina. Tutkimuksessa käytettiin 1 %:n, 5 %:n, 15 %:n ja 27 %:n rikkihappoliuoksia. 1 %:lla ja 5 %:lla hapolla vanadiinin uuttoteho oli matala ja molemmilla miltei sama (55 % ja 60 %). Tutkijoiden mukaan matalilla pitoisuuksilla rikkihappo ei riittänyt stoikiometrisen laskennan mukaan, koska vanadiinin lisäksi myös kalsium ja mangaani (Mn) kuluttivat happoa liuotuksessa. Happopitoisuuden ollessa 15 %, vanadiinin uuttoteho nousi noin 90 %:iin mutta happopitoisuuden nostamisella 27 %:iin ei näyttänyt olevan enää merkittävästi uuttotehoa parantavaa vaikutusta. Tähän vaikutti oletettavasti pihappokolloidien ja kiinteän kalsiumsulfaatin muodostuminen kiintoaineeseen, jolloin nämä estivät vanadaatti-ionien liukenemistä.⁴⁶

4.1.4 Sekoitus

Lähtökohtaisesti sekoituksella ei ole merkittävää vaikutusta liuotusnopeuteen, jos kiinteä faasi ja nestefaasi ovat dispergoituneet suspensioksi.³⁷ Muussa tapauksessa liuottimen sekoituksella on merkittävä vaikutus liuotuksen kannalta. Sekoitus parantaa liukenevan materiaalin siirtoa hiukkasen pinnalta nesteen bulkkiin ja näin edistää muun muassa diffuusiota.³⁸ Sekoitusnopeudella on kriittinen arvo, joka ylittyessään voi aiheuttaa diffuusiota hidastavan ilmiön liuotukseen. Kriittiseen arvoon vaikuttavat monet tekijät kuten esimerkiksi kiinteiden partikkeleiden kemiallinen luonne.³⁷

Huang ja Xiang (2020) selvittivät tutkijaryhmänsä kanssa sekoituksen vaikutusta vanadiinin uuttotehoon rikkihappoliuotuksella. Tutkijat valmistivat kalsiumvanadaattia sisältävät näytteet. L:S -suhde (150:1), lämpötila (50°C), reaktioaika (30 minuuttia), raekoko (25 µm) ja liuoksen pH (4) pidettiin vakioina. Sekoitusnopeuksia 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm ja 500 rpm testattiin. Tutkijat totesivat, että vanadiinin uuttoteho kasvoi merkittävästi kierrosnopeuden noustessa 100:sta 300:aan, mutta tämän jälkeen sekoitusnopeuden suurentamisella ei katsottu olevan merkittävää vaikutusta uuttotehoon.⁴⁷

4.1.5 Liutukseen vaikuttavien parametrien väliset vuorovaikutukset

Liutuksen tehokkuutta analysoitaessa on syytä tutkia myös eri parametrien yhteisvaikutuksia, koska yleensä reaktioon vaikuttaa monet muuttujat. Esimerkiksi huoneenlämmössä suoritettujen liutusten uuttoteho on alhainen ja se saadaan nousemaan lämpötilaa nostamalla. Lämpötilan kohoaminen kiihdyttää liutusprosessia, jolloin liutusta rajoittavaksi tekijäksi voi muodostua liuottimen pitoisuus lämpötilan sijaan.³⁷

Mirazimi, Rashchi ja Saba (2015) tutkivat vanadiinin liukenemiseen LD-kuonasta vaikuttavia parametrejä ja niiden välisiä vuorovaikutuksia. Näyte sisälsi 1,2 m-% vanadiinia. Heidän tutkimuksessaan käytetty kuona oli pasuttamaton ja vanadiinin liutussaanto pyrittiin optimoimaan suoralla happoliutuksella. Kokeessa tutkitut liutusparametrit olivat L:S -suhde (10:1–20:1), lämpötila (40–70°C), hapon konsentraatio (1,5–3,0 mol/l), sekoitusnopeus (500–700 rpm) ja reaktioaika 60–120 minuuttia). Optimointi tehtiin mainittujen parametrien osalta vastepinnan menetelmällä, jonka mukaan vanadiinin uuttoteho oli 98 % optimoiduissa olosuhteissa (L:S -suhde 17,52:1, lämpötila 70°C, konsentraatio 2,82 mol/l ja reaktioaika 120 minuuttia).¹⁷

Tutkijoiden esittämien tulosten mukaan matalassa lämpötilassa L:S-suhteen vaikutus oli merkittävämpi kuin korkeassa lämpötilassa. Tämän he perustelivat sillä, että vanadiinin liukeneminen on endoterminen reaktio ja lämpötilan nosto itsessään on tehokkain liukenemiseen vaikuttava parametri. Lämpötilan nostaminen voi taas matalalla happokonsentraatiolla jopa laskea vanadiinin talteenotto prosenttia esitettyjen tulosten valossa. Tämän voi aiheuttaa rikkihapon heikko hapetuskyky pienellä pitoisuudella, jolloin lämpötilan nosto ei vaikuta vanadiinin talteenottoon riittävän tehokkaasti.¹⁷

Tutkijat totesivat, että happokonsentraatiota nostamalla hapetuskykyä voidaan vahvistaa, jolloin se voi muuttaa vanadiiniyhdisteet liukoisempaan muotoon. Korkeammalla happokonsentraatiolla vanadiinin talteenottoa voidaan tehostaa lämpötilaa nostamalla. Toisaalta tutkijat kuitenkin totesivat, että liian korkea happokonsentraatio laskee vanadiinin talteenotto prosenttia. Syy tähän voi olla liuoksessa oleva protonien suuri ylimäärä, josta seuraa protoneista muodostuva inhiboiva kerros kuonapartikkelin ympärille.¹⁷

Mirazimi, Rashchi ja Saba (2015) eivät käyneet läpi suoran happoliuotuksen vaikutuksia matriisin muiden komponenttien liukenemiseen. Kuonassa oli muun muassa rautatri(III)oksidia (Fe_2O_3) 17,57 m-%, mangaani(II)oksidia (MnO) 4,52 m-%, magnesiumoksidia (MgO) 0,98 m-% sekä titaani(IV)oksidia (TiO_2) 0,98 m-%, joiden osalta aiemmin esitetty Aarabi-Karasganin, Rashchin ja ryhmän (2010) tutkimus koosti, että edellä mainittuja komponentteja liukenee uuttoliuokseen epäpuhtautena. Liuotusolosuhteet olivat samat mutta Aarabi-Karasgani, Rashchin ja ryhmän (2010) käyttämä kuona oli natriumkarbonaattipäsuutettu kuona.^{17,28}

4.2 Kuonan koostumuksen vaikutus

Näytteen koostumuksella ja kiinteän partikkelin rakenteella voi olla merkittävä vaikutus liukenemisreaktioon.^{3,37} Terästeollisuuden kuonan koostumus vaihtelee tuotettavan teräslaadun, käytetyn raaka-aineen ja seosaineiden sekä valmistustavan mukaan.^{3,8,10} Näin ollen kuonan koostumuksen määrittäminen ennen liuotusprosessia on tärkeää. Epäpuhtauskomponenttien läsnäolo voi aiheuttaa muutoksen liukenemisen reaktiomekanismeissa tai reaktionopeudessa.³⁷ Toisaalta myös kiinteän partikkelin morfologia ja muoto sekä partikkelin pinnan laatu voivat vaikuttaa liukenemisreaktion kulkun. Rosoinen ja epätasainen pinta vaikuttaa lähtökohtaisesti edistävästi liukenemisreaktioon, kun taas sileän pinnan tiedetään hidastavan reagenssien vaikutusta.³⁷

4.2.1 Raekoko

Raekoolla katsotaan olevan merkitystä liukenemiseen. Liukeneminen tehostuu, kun raekoko pienenee. Tämä perustuu siihen, että kiinteän faasin ja nestefaasin kosketuspinta-ala kasvaa, kun partikkelikoko pienenee. Lisäksi pienet hiukkaset voivat liueta nopeammin kuin suuremmat, mikä myös vaikuttaa halutun komponentin liukenemiseen.³⁷

Li, Liu ja tutkimusryhmä (2017) selvittivät reaktion vaikutusta vanadiinin uuttotehoon pasutetusta kuonasta. Muut reaktio-olosuhteet, kuten lämpötila (50°C), ammoniumvetykarbonaattipitoisuus (35 m-%), L:S -suhde (4:1) ja reaktioaika (150 min) pidettiin vakioina. Tutkitut partikkelikoot oli jaettu 0,4–0,149 mm, 0,149–0,074 mm ja

0,074–0,054 mm kokoluokkiin. 30 minuutin uuton jälkeen suurimman raekoon uutossa vanadiinin uuttoteho oli 41,4 %, mutta pienimmän raekoon uutossa se oli 57,4 %. Kun reaktioaika pidennettiin 150 minuuttiin, uuttotehot olivat nousseet suurimmalla raekoolla 70,7 %:iin ja pienimmällä jopa 85,1 %:iin. Tutkijat esittivät tulosten perusteella, että vanadiinin uuttoteho kasvaa raekoon pienentyessä.⁴⁸

Yang ja Li (2014) tutkivat ryhmänsä kanssa kuonan raekoon vaikutusta vanadiinin uuttotehoon. Heidän käytössään oli vanadiinikuona, joka kalkkipasutettiin ennen happoliuotusta. Vanadiini oli pasutetussa kuonassa kalsiumvanadaatteina. Lämpötila (55°C), reaktioaika (70 min), L:S -suhde (10:1) ja happopitoisuus (15 %) pidettiin vakioina. Raekoko jaettiin kokoluokkiin >10 mm, 4–10 mm, 0,38–0,55 mm, 0,15–0,18 mm, 0,096–0,109 mm ja <0,075 mm. Yleisesti havaittiin, että uuttoteho laski raekoon kasvaessa ja korkein uuttoteho saavutettiin, kun raekoko oli <0,075 mm. Tämän katsottiin olevan linjassa yleisesti ymmärretyn tosiasian kanssa, että raekoon pienentyessä ominaispinta-ala kasvaa, mikä tehostaa näin vanadaatti-ionin liukenemistä.⁴⁶

4.2.2 Kuonan muut komponentit

Kuonan koostumuksella ja liuotusmenetelmän valinnalla on merkitystä muun muassa liuotusprosessin kestoon, reagenssien kulutukseen ja menetelmän selektiivisyyteen.² Kuonan pasutus ennen liuotusta voi vaikuttaa siihen, minkä metallin kanssa vanadiini muodostaa vanadaatteja pasutuksen aikana. Kuonat sisältävät yleensä suuren määrän kalsiumoksidia, ja kuonassa on myös magnesiumoksidia tai mangaani(II)oksidia.^{31,33–35} Lisäksi kuonalle voidaan tehdä ennen liuotusta esimerkiksi natriumsuolapasutus, jolloin vanadiini voi pasutuksen jälkeen esiintyä natrium-, kalsium-, mangaani- tai magnesiumvanadaattina.^{2,30} Uuttoliuoksen valinnalla on tällöin tärkeä merkitys, koska muun muassa karbonaattiliuokset voivat saostaa liuenteen kalsiumin kalsiumkarbonaattina.^{30,45}

Happoliuotuksen on raportoitu liuottavan kuonasta muun muassa rautaa, alumiinia, magnesiumia, mangaania, kalsiumia, fosforia ja kromia epäpuhtauksina.^{40,49} Kuona voi sisältää myös titaania (Ti), jonka on havaittu liukenevan todella happamissa olosuhteissa.² Happoliuotuksessa suodokseen päätyy runsaasti eri epäpuhtauskomponentteja ja niiden pitoisuudet voivat olla suuriakin. Näiden syiden takia happoliuotuksen suodos vaatii

usein monimutkaisia puhdistusvaiheita liuotuksen jälkeen. Lisäksi happoliuotus edellyttää usein pidempiä reaktioaikoja ja kuluttaa liuotinta enemmän kuin emäsliuotus.⁴⁹

Vanadiinin emäsluotusten yhteydessä on raportoitu piin, fosforin ja mangaanin liukenemisesta epäpuhtautena uuttoliuokseen.³ Etenkin kuonasta liennut piidioksidi (SiO_2) on havaittu olevan emäsluotusten ongelmana ja liennut pii on poistettava liuoksesta ennen ammoniumvanadaatin saostamista. Kromilla on taipumus liueta suurina määrinä, jos liuotusolosuhteet ovat voimakkaasti hapettavia tai pH-arvon ollessa joko alle 2 tai yli 10.² Kirjallisuudessa onkin raportoitu, että etenkin natriumhydroksidiliuotuksessa vanadiinin lisäksi liukenee myös kromia.^{30,33}

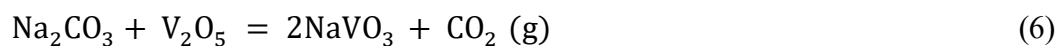
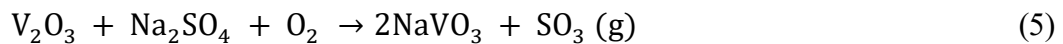
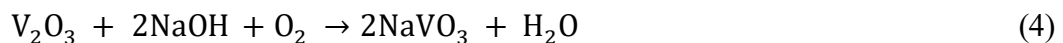
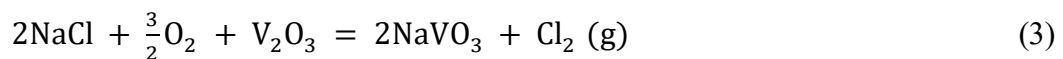
Wen, Jiang ja Arken (2020) tekivät kattavan tutkimuksen, jossa vanadiinin liuotus pasutetusta vanadiini-kromi-kuonasta tehtiin natriumvetykarbonaatilla. Vanadiinin lisäksi epäpuhtauskomponenteista piin, kromin, raudan ja mangaanin liukenemiskäyttäytymistä tutkittiin. Optimiolosuhteissa (natriumvetykarbonaattipitoisuus 80 g/l, reaktiolämpötila 100°C, reaktioaika 120 minuuttia, L:S -suhde 10:1) vanadiinin uuttoteho oli 92,98 % ja vastaavasti epäpuhtauskomponenttien uuttotehot olivat vain 1,84 % (Si), 0,05 % (Cr), 0,06 % (Fe) ja 0,05 % (Mn). Liuoksen vahva emäksisyys vaikutti piin runsaampaan liukenemiseen ja sen todettiin myös nousevan uuttoajan pidentyessä. Vastaavasti raudan ja mangaanin uuttotehojen todettiin laskevan uuttoajan pidentyessä. Sekä piin että raudan liukenemiskäyttäytymisen oletettiin johtuvan liuoksen pH-arvon asteittaisesta noususta liuotusajan pidentyessä. Lisäksi kaikkien tutkittujen komponenttien uuttotehojen havaittiin nousevan lämpötilan ja L:S -suhteen noustessa.⁴⁵

4.3 Matalavalenttisten vanadiinioksidien hapettaminen

Vanadiini voi esiintyä raaka-aineessa eri hapetusluvulla, jolloin liukoisuuden parantamiseksi matalavalenttinen vanadiini voidaan hapettaa korkeimmalle hapetusluvulle.³⁹ Kuonan emäksisyys edistää siinä olevan vanadiinin hapettumista hapetusluvulle +V ja kuonan emäksisyyden vaikutus vanadiinin hapettumiseen kasvaa korkeammissa lämpötiloissa.² Lisäksi perinteinen teräskuona tai primaariraaka-aine voidaan käsitellä pyrometallurgisesti natriumsuolan kanssa pasuttamalla, jossa muodostuu hyvin liukoista natriummetavanadaattia (NaVO_3).^{3,17}

Pasutuksen tavoitteena on hajottaa stabiilit spinellifaasit liukoisempiin muotoihin, jolloin vanadiinin liukeneminen tehostuu.³ Pasutuksessa panosta kuumennetaan korkeassa lämpötilassa ilman tai lisätyn hapen läsnä ollessa. Hapetus voi kohdistua myös muihin matriisin komponentteihin, kuten rautaoksidiin. Pasutuksen aikana kiintoaineen huokoisuus lisääntyy, jolloin natriumsuola sekä happi kykenevät reagoimaan vanadiinin kanssa. Tämä lisää entisestään vanadiinin liukoisuutta, koska vanadiini pääsee vapautumaan rautaspinelirakenteesta.^{18,26}

Natriumsuolana käytetään laajasti natriumkloridia, -karbonaattia, -sulfaattia sekä -oksalaattia.¹⁸ Vanadiinin hapetus voidaan tehdä myös natriumhydroksidilla.² Reaktioyhtälöillä 2, 3, 4, 5 ja 6 esitetään natriumyhdisteiden, hapen ja vanadiinioksidien välisiä reaktioita:^{2,18}

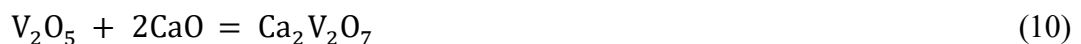
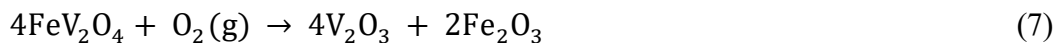


Natriumkloridia käytettäessä on huomioitava, että liian vähäinen suolan käyttö voi johtaa veteen liukenemattomien vanadaattien muodostumiseen. Toisaalta liian pitkä pasutus aika voi aiheuttaa natriumpyrovanadaattien muodostumisen, jotka nostavat reagenssin kulutusta. Natriumsulfaattia käytettäessä hapen läsnäolo ei ole välttämätöntä, sillä sulfaatti luovuttaa kuumennettaessa happea reaktioon hajoten rikkitrioksidin kautta rikkidioksidiksi. Toisaalta natriumkarbonaatilla on emäksinen luonne, jonka ansiosta se toimii tehokkaimmin rautavanadiinispinellien (FeV_2O_4) hapettamisessa.^{18,19}

Li, Liu (2017) esittivät tutkimusryhmänsä kanssa nykyaikaisen, taloudellisen ja ympäristöystävällisen tavan vanadiinin hapettamiselle, sillä SS-kuonan pasutus suoritettiin ilman lisäaineita. Tutkijat havaitsivat tuloksista, että pasutuksen aikana kaikki

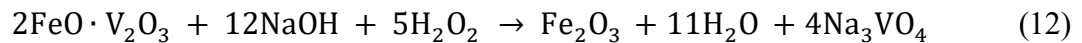
vanadiini(III)- ja vanadiini(IV)oksidit eivät hapettuneet kuitenkaan vanadiini(V)oksidiksi irrotten rautafaasista. Lisäksi hapettunut vanadiini liittyi kuonan magnesium- tai mangaanifaaseihin muodostaen mangaanivanadaattia ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) ja magnesiumvanadaattia ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$).⁴⁸

Wen, Jiang ja ryhmä (2018) sekä Yang, Li ja heidän ryhmänsä (2014) esittivät ympäristöystävällisen ja päästöttömän pasutusmenetelmän, jossa lisäaineena käytettiin kalsiumoksidia. Pasutuslämpötila oli 850–950°C. Molemmat tutkijaryhmät totesivat tutkimuksissaan, että pasutuksen aikana rauta- ja vanadiinioksidien muodostamien spinellien (FeV_2O_4 -spinellien) pinnalla olevat rautasilikaattifaasit hajosivat ensin muuttuen kalsiumsilikaateiksi.^{46,50} Spinellin sisällä oleva kolmenarvoinen vanadiini hapettuu viidenarvoiseksi vanadiiniksi ja reaktiot etenevät pääosin reaktioyhtälöiden 7, 8, 9, 10 ja 11 mukaisesti.⁵⁰



Wen ja Jiang (2018) tutkimusryhmänsä kanssa esittivät, että kaikkia kolmea kalsiumvanadaattia muodostuu pasutuksen aikana. Yang ja Li (2014) tutkimusryhmänsä kanssa puolestaan esittivät vanadiinin reagoivan suurimmaksi osaksi reaktioyhtälön 9 mukaisesti kalsiumvanadaatiksi. Kalsiumvanadiinifaasit ovat veteen liukenemattomia²⁶, mutta niiden liuottaminen onnistuu rikkihapolla tai karbonaattiliuoksella²⁸. Molempien tutkimusryhmien tuloksista on todettavissa, että vanadiini saatiin hapetettua liukoisempaan muotoon kalsiumoksidipasutuksella. Lisäksi ne edustivat päästöttömämpää menetelmää verrattuna natriumsuolapasutukseen, koska kalsiumoksidipasutus ei tuota kaasumaisia epäpuhtauksia kuten kloori-, vetykloridi-, rikkidioksidi- tai rikkitrioksidikaasua.^{46,50}

On kuitenkin tiedossa, että pyrometallurginen tapa hapettaa vanadiini liukoisempaan muotoon kuluttaa valtavasti energiaa.¹⁷ Peng, Liu ja Tao (2018) esittivätkin vaihtoehdoisen menetelmän hapettaa matalavalenttiset vanadiinikomponentit korkeammille hapetusluvulle liuotuksen aikana. Nestefaasihapetuksessa tutkijat käyttivät hapettimena vetyperoksidia (H₂O₂). Tutkijat valmistivat rauta- ja terästeollisuudesta tulleesta jätevedestä kiinteää lähtöainetta, jossa vanadiinin osuus oli 1,63 m-%. Vanadiinin katsottiin olevan rautavanadiinikromispinelleissä kiintopartikkeleiden ytimessä. Kun uuttoliuoksena käytetty natriumhydroksidi oli reagoinut partikkelin pinnalla olevan silikaatin kanssa, spinellin vanadiini pääsi hapettumaan vetyperoksidin vaikutuksesta reaktion 12 mukaisesti.⁵¹



Reaktio-olosuhteet optimoitiin lämpötilan (90°C), L:S -suhteen (4:1), reaktioajan (120 minuuttia), raekoon (74 µm) ja natriumhydroksidiliuoksen annostuksen (1 g NaOH / 1 g kiinteä lähtöaine) osalta. Tutkijat totesivat tuloksistaan, että vetyperoksidin lisäys 0,2 ml / 1 g kiinteää lähtöainetta antoi vanadiinin talteenotto prosentiksi 86,62 %. Kun vetyperoksidin annostus nostettiin 1 ml / 1 g kiinteää lähtöainetta, vanadiinin talteenotto prosentti nousi 98,6 %:iin.⁵¹

5 VANADIININ TALTEENOTTOMENETELMÄT

Vanadiinin talteenotto tapahtuu pääosin raudan ja teräksen valmistusprosesseista muodostuneista kiinteistä sivuvirroista mutta myös primaariraaka-aineista. Raaka-aineen lähteestä riippumatta vanadiinin talteenotto prosessi sisältää liuotuksen, mahdolliset erotus- ja puhdistusvaiheet sekä talteenoton saostuksella. Vanadiini saattaa esiintyä matalammilla hapetusluvuilla sekä primaari- että sekundaariraaka-aineissa, jolloin raaka-aine on pasutettava ennen liuotusta. Vanadiini voidaan hapettaa liukoisempaan muotoon myös nestefaasihapetuksella.^{18,26,51} Vanadiinin talteenotto sekundaariraaka-aineita on noussut suuren mielenkiinnon kohteeksi, sillä primaariraaka-aineet sisältävät vanadiinia varsin pieniä pitoisuuksia.⁸ Vanadiinin talteenottoa sekundaariraaka-aineista tehdään suurelta osin pasutusavusteisella liuotuksella, mutta prosessi ja siinä käytetyt reagenssit voivat vaihdella suuresti riippuen käytetyn sekundaariraaka-aineen koostumuksesta.³ Lisäksi viime aikoina liuotusprosessien kehittämistä on suunnattu täysin hydrometallurgisten menetelmien suuntaan.⁸

Liuotus ei aina kuitenkaan ole selektiivinen, jolloin muita metalleja voi uuttua liuokseen epäpuhtautena. Vesiliuoksesta vanadiini voidaan erottaa usealla tekniikalla kuten sähkökemiallisella pelkistyksellä, kemiallisella saostuksella tai metallisuo lan kiteyttämällä.¹⁸ Yleensä erotus tehdään kuitenkin ammoniumsaostuksella.⁴⁰

5.1 Liuotus

Vanadiinin liuotusta on tutkittu paljon ja yleisiä menetelmiä ovat suora emäs- tai happoliuotus sekä autoklaaviliuokset emäs- tai happoliuoksella. Autoklaaviliuotuksessa liuotusta pyritään tehostamaan painetta nostamalla.³⁹ Uusimpana menetelmänä on löydetty selektiivisempi ja ympäristöystävällisempi ammoniumsulaliuotus.^{40,44,52}

5.1.1 Liuotus ammoniumsulolan avulla

Kirjallisuudessa on esitetty, että vanadiinin uutto ammoniumsulaliuoksella on selektiivinen ja ympäristöystävällinen vanadiinin liuotusmenetelmä, koska ammoniumliuos voidaan palauttaa takaisin liuotusprosessiin.^{44,52,53} Yleisesti käytettyjä ammoniumsulaliuoksia vanadiinin uuttamiseksi ovat ammoniumkarbonaatti,

ammoniumvetykarbonaatti, ammoniumnitraatti (NH_4NO_3) ja ammoniumsulfaatti $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$.⁵³ Ammoniumsuoaliuotuksen etuna happo- ja emäsluotuksiin verrattuna on se, että yleensä reaktiolämpötila on alhaisempi.³ Ammoniumliuotus on yhdistetty pasutuskäsittelyyn, jolla matalavalenttiset vanadiinikomponentit muutetaan paremmin liukenevaan muotoon ja ammoniumsuoaliuotus onnistuu.⁵² Ammoniumvanadaatti kiteytyy jäähtyessään, jolloin erillisten saostusreagenssien lisäykseltä tai pH-arvon säädöltä vältytään.⁴⁴

Li, Wang ja tutkimusryhmä (2016) tutkivat vanadiinin liotusta ammoniumkarbonaattiliuoksella kalkkipasutetusta vanadiinikuonasta, jossa vanadiinioksidin osuus oli 15,44 m-%. Koeolosuhteet oli optimoitu raekoon (45–74 μm), lämpötilan (80°C), konsentraation (600 g/l), L:S -suhteen (20:1) ja reaktioajan (70 min) suhteen. Ammoniumkarbonaattiliuoksen uuttoteho vanadiinille oli 96 % ja tutkimuksessa todettiin vanadiinin uuttuvan selektiivisesti, sillä epäpuhtaudet säilyvät kiintoaineessa tai niitä liukeni hyvin vähän. Artikkelin mukaan ammoniumvanadaatti saadaan saostettua ammoniumkarbonaattiliuotuksen jälkeen ilman pH-arvon säätöä tai reagenssin lisäystä. Lisäksi uuttoliuos voitiin kierrättää takaisin liuotusprosessiin, koska siihen ei ollut liuennut epäpuhtauksia tai tehty reagenssilisäyksiä. Tutkijat esittivät myös, että ammoniumvanadaatin saostus onnistuu suodatuksen jälkeen jäähdyttämällä liuos, koska ammoniumvanadaatti kiteytyy lämpötilan laskiessa.⁴⁴

Li, Liu ja ryhmä (2017) tutkivat vanadiinin liotusta ammoniumvetykarbonaatilla vanadiinikuonasta, joka oli pasutettu ilman lisäaineita. Vanadiinin uuttoteho oli 85 %, kun liuotusolosuhteet oli optimoitu reaktiolämpötilan (50°C), ammoniumvetykarbonaattipitoisuuden (35 m-%), reaktioajan (150 minuuttia), L:S -suhteen (4:1) ja raekoon (<0,074 mm) osalta. Myös tämä tutkimus osoitti, että kuonan ammoniumsuoaliuotus on selektiivinen vanadiinille ja uuttoliuos oli kierrätettävissä takaisin liuotusprosessiin. Lisäksi vanadiinin erottaminen myyntikelpoiseksi tuotteeksi ei edellyttänyt reagenssien lisäystä. Tutkijaryhmä ehdotti, että prosessista jäänyt jäännössakka voitiin siirtää raudanvalmistukseen raaka-aineeksi, sillä se ei sisältänyt alkalimetalleja.⁴⁸

Li, Du ja tutkimusryhmä (2017) tutkivat ammoniumoksaalatiuoksen toimivuutta vanadiinin liotuksessa. Tutkijaryhmä käytti menetelmää vanadiinikuonalle, joka oli

pasutettu ilman lisäaineita. Optimaalisissa uutto-olosuhteissa (70°C:een lämpötila, 13 m-%:n ammoniumoksaalaattipitoisuus, 60 minuutin reaktioaika, 4:1 L:S -suhde ja 0,074 mm raekoko) vanadiinin uuttoteho oli noin 90 %. Vanadiinin tehokkaan, ympäristöystävällisen ja selektiivisen talteenoton sekä jäännöskannan kierrätyksen lisäksi tutkijaryhmä esitti, että tämä uuttoliuos on edullisempi ja yksinkertaisempi ammoniumkarbonaattiliuoksiin verrattuna. Tutkijat perustelivat esityksensä sillä, että ammoniumoksaalaatti kestää korkeampaa käsittelylämpötilaa ennen hajoamista ja näin ollen prosessin ammoniumpitoisuus on helpompi ja edullisempi hallita.⁴¹

Wen, Jiang ja ryhmä (2019) tutkivat ammoniumliuoksen kierrätystä vanadiinin ammoniumsulfaattiliuotuksen jälkeen. Liuotuksessa osa ammoniumioneista reagoi vanadaattien kanssa, jonka seurauksena oli ammoniumionien määrän lasku nesteessä. Tutkijaryhmä tutki sekä uuttoliuoksen suoraa kierrätystä että uuttoliuoksen kierrätystä ammoniumlisäyksellä. Prosessissa käytettiin suurta ammoniumylimäärää, jotta kierrätys ilman lisäystä oli mahdollista suorittaa. Vanadiinin liuotus tehtiin pasutetulle vanadiinikuonalle ammoniumsulfaatin ja rikkihapon seoksella. Vanadiinin uuton jälkeen liuoksen pH-arvo säädettiin, jotta ammoniumvanadaatin saostuminen tapahtui. Ensimmäisen liuotuksen uuttoteho optimiolosuhteissa oli 93,45 %. Kun ammoniumsulfaattilisäystä ei tehty, kuudennella kierrätyskerralla uuttoliuoksen uuttoteho laski alle 80 %:iin. Mikäli ammoniumsulfaattilisäystä tehtiin, uuttoteho säilyi lähes muuttumattomana kuudenteen uuttokertaan asti.⁵³

Lisäksi tutkijat havaitsivat, että ammoniumvanadaatin saanto saostuksessa laski kierrätysmäärien lisääntyessä, kun ammoniumsulfaattia ei lisätty. Kuudennen kierrätys syklin saostumisteho laski alkuperäisestä 99,75 %:sta 98,5 %:iin. Toisessa kokeessa tutkijaryhmä teki tarvittavan ammoniumlisäyksen jokaisen uuttokierroksen jälkeen. Tuloksista oli todettavissa, että vanadiinin saostumisteho säilyi seuraavien kolmen liuotuksen aikana yhtä korkealla kuin ensimmäisellä saostuskerralla. Viidenellä saostuskerralla saanto tippui alle 99,2 %:iin.⁵³

5.1.2 Emäsluotus

SS-kuonan emäsluotusta on tutkittu paljon ja erityisesti kuonan luotusta natriumhydroksidilla ja natriumkarbonaatilla (Na_2CO_3) on raportoitu kirjallisuudessa.⁸ Emäsluotuksen katsotaan olevan selektiivisempi vanadiinin suhteen kuin

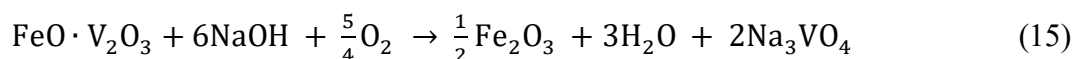
happoliuotuksen. Vanadiinin liukeneminen emäsluotuksella noudattaa pääosin reaktioyhtälöitä 13 ja 14.³⁰

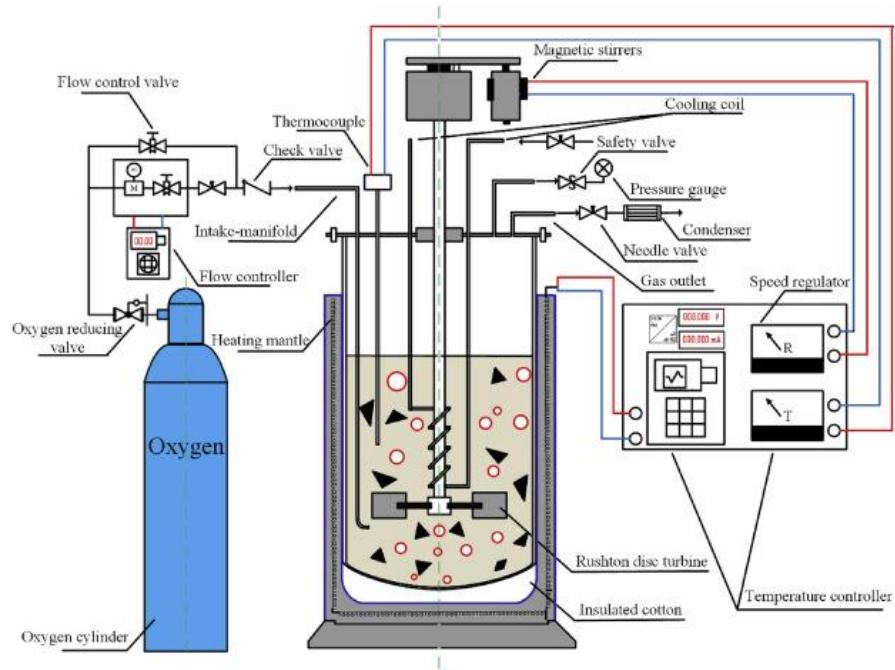


Yang ja Zhang tutkimusryhmänsä kanssa (2010) tutkivat vanadiinin liukenemistä natriumkarbonaatti- ja natriumhydroksidiliuoksiin. Tutkijoilla oli käytössään raudan- ja teräksenvalmistuksista tulleista jätevesistä valmistettua kiinteää jäännöstä, jossa vanadiinipentoksidin osuus oli 4,8 m-%. Osa näytteestä pasutettiin ilman lisäaineita ja osalle näytettä emäsluotukset tehtiin ilman pasutusta. Koeolosuhteet pidettiin vakioina L:S -suhteen (2:1), lämpötilan (95 °C) ja reaktioajan (60 min) osalta. Tuloksista havaittiin, että natriumkarbonaattiliuotus oli tehokkaampi pasutetulle näytteelle, kun taas natriumhydroksidiliuotus uutti vanadiinia tehokkaammin pasuttamattomasta näytteestä. Korkeimmat vanadiinin uuttotehot molemmille uuttoaineille saavutettiin 50 % liuksilla. Korkein vanadiinin uuttoteho (74 %) saavutettiin natriumhydroksidiliuotuksella pasuttamattomille näytteille.⁵⁴

Li ja Xie (2012) käyttivät myös natriumkarbonaattiliuotusta vanadiinikuonalle, jonka vanadiinipentoksidin pitoisuus oli 8,45 m-%. Kuona pasutettiin ilman lisäaineita ennen liuotusta ja vanadiinin uuttoteho optimoiduissa olosuhteissa (natriumkarbonaattipitoisuus 160 g/l, lämpötila 95 °C, reaktioaika 150 minuuttia, L:S- suhde 10:1) oli yli 90 %. Tuloksista on myös havaittavissa, että korkean vanadiinisäannon lisäksi vain pii ja fosfori liukenivat epäpuhtauksina mutta muun muassa kromi pysyi lähes liukenemattomana.³³

Wu, Wang Y. ja tutkijaryhmä (2018) käyttivät paine-emäsluotusta raudan- ja teräksenvalmistustehtaalta toimitetulle kromipitoiselle vanadiinikuonalle. Paineliuotuskokeessa happikaasu johdettiin reaktioastiaan sekoittajan alapuolelle kuvan 5 mukaisesti. Hapen virtausta ja painetta voitiin säädellä. Vanadiinin hapettuminen ja muuntuminen liukoiseksi natriumvanadaatiksi tapahtui reaktioyhtälön 15 mukaisesti.⁵⁵





Kuva 5. Paine-emäsluotuksessa käytetty laitteisto.⁵⁵

Optimoiduissa reaktio-olosuhteissa (180 minuutin reaktioaika, L:S-suhde 6:1, natriumhydroksidipitoisuus 50 m-%, sekoitusnopeus 700 rpm, paine 1 MPa ja lämpötila 200°C) vanadiinin uuttoteho oli jopa 98,3 %. Tämä oli huomattavasti korkeampi kuin tässä tutkielmassa aiemmin esitettyjen Lin ja Xie:n (2012) sekä Yang:n, Zhang:n ja tutkimusryhmän (2010) tutkimukset vanadiinin emäsluotuksista. Tuloksista kävi ilmi, että mikäli emäsluoksen konsentraatio nousi liian korkeaksi (yli 55 m-%:iin), alkaa se vaikuttaa vanadiinin liukenemiseen heikentävästi. Tämän tutkijat perustelivat sillä, että liiallinen natriumhydroksidipitoisuuden kasvu laskee hapen liukoisuutta liuoksessa ja tämä alentaa vanadiinin liuotusnopeutta. Tuloksista kävi myös ilmi, että paine-emäsluotus on tehokas myös kromille, jota liukeni yli 90 %.⁵⁵

Wen, Jiang ja Arken (2020) esittivät vanadiinin natriumvetykarbonaattiliuotuksen. Tutkimus tehtiin kalkkipasutetulle vanadiini-kromi-kuonalle, joka oli peräisin teräksen tuotannosta. Vanadiinipentoksidin osuus kuonasta oli 11,88 m-%. Vanadiinin uuttoteho oli 92,98 % optimoiduissa olosuhteissa (lämpötila 100 °C, reaktioaika 120 minuuttia, natriumvetykarbonaattipitoisuus 80 g/l ja L:S -suhde 10:1). Tutkimuksessa selvitettiin myös piin, kromin, raudan ja mangaanin liukenemistä prosessin aikana epäpuhtauksina. Tulokset osoittivat, että piitä liukeni 1,86 % ja muita komponentteja alle 0,1 %. Tutkijoiden esittämä liuotusprosessi todettiin tehokkaaksi ja selektiiviseksi vanadiinin talteen ottamiseksi.⁴⁵

5.1.3 Happoliuotus

Vanadiinia voidaan liottaa happamalla uuttoliuksella, yleensä rikkihapolla tai suolahapolla (HCl).⁸ Happoliuotuksen on katsottu olleen mielenkiinnon kohde johtuen hapon alhaisesta hinnasta muihin uuttoliuksiin nähden.⁴⁹ Happoliuosta on käytetty yleisesti vanadiinin talteenotossa, sillä se liottaa vanadiinin hyvin veteen liukenemattomasta kuonamatriisista.³⁰ Hapon tehokkuus uuttoliuksena perustuu sen kykyyn hajottaa faasit, joissa vanadiini on.²⁸ Vanadiinin liukeneminen noudattaa rikkihappoliuotuksessa yleisesti kaavaa 16.⁸



Happoliuotusta ei pidetä kovin selektiivisenä liutusmenetelmänä, sillä happamat olosuhteet liottavat vanadiinin saostuksen kannalta runsaasti epäpuhtauksia liukseen.³⁰ Lisäksi rikkihappoliuotuksen on todettu kuluttavan suuren määrän happoa, koska SS-kuonat yleisesti sisältävät paljon kalsiumoksidia.⁸

Aarabai-Karasgani, Rashchi ja ryhmä (2010) tutkivat vanadiinin liuottamista rikkihapolla natriumkarbonaattipasutetusta LD-kuonasta. Tutkijoiden käyttämä kuona oli kalsiumpitoista ja tehdyt mineralogiset sekä kemialliset analyysit osoittivat, että vanadiini oli pääosin kalsiumvanadiinioksidifaasissa. Pasutuksen jälkeen vanadiini oli pääosin natriumvanadiinioksidina. Optimo olosuhteissa (3 mol/l rikkihappopitoisuus, 150 minuutin reaktioaika, 70°C:een lämpötila ja L:S-suhde 15:1) vanadiinin uuttoteho oli 93 %. Reaktioseoksen sekoitusnopeus oli 600 rpm ja raekoko oli alle 0,85 mm. Tutkijaryhmä esitti, että kuonan kalsium rikastui jäännössakkaan liuotuksen aikana pääosin kalsiumsulfaattina (CaSO₄). Happoliuotuksessa liukeni kuitenkin myös magnesiumia, titaania, mangaania ja rautaa, joiden takia liuotinliuos on puhdistettava vanadiiniuuton jälkeen.²⁸

Liu ja Ding tutkimusryhmänsä (2021) tutkivat korkeammassa lämpötilassa painehappoliuotusta, jossa happikaasulla stabiloitiin paine ja lämpötila haluttuihin lukemiin. SS-kuona pasutettiin ennen painehappoliuotusta. Liuotuksessa käytettiin alle 75 mikronin raekokoon jauhattua kuonaa. Olosuhteet optimoitiin sekoituksen (500 rpm), L:S-suhteen (5:1), hapon konsentraation (20 %), lämpötilan (160 °C), paineen (1 MPa) ja reaktioajan (120 minuuttia) osalta. Tutkijaryhmä teki vertailevat happoliuotukset siten,

että normaalissa ilmanpaineessa suoritetussa liuotuksessa lämpötila oli 60°C:ssa ja muuten reaktio-olosuhteet olivat samat.³⁹

Vanadiinin liukoisuus nousi perinteisen happoliuotuksen 73,2 %:sta painehappoliuotuksen 87,8 %:iin. Tutkijat esittivät, että osaltaan vanadiinin suurempi liukoisuus korkeammassa paineessa perustui suurempaan liunneen hapen määrään, joka edisti vanadiinin hapettumista korkeammalle hapetusluvulle. Toisaalta myös korkeammalla lämpötilalla esitettiin olevan vaikutusta liukoisuuden kasvuun ³⁹, sillä vanadiinin liukenemisen tiedetään olevan endoterminen reaktio ¹⁷. Tutkijaryhmä esitti tuloksissaan myös, että painehappoliuotuksesta muodostuu vähemmän jätevettä kuin happoliuotuksessa. Toisaalta oli kuitenkin havaittavissa, että muita metallielementtejä liukeni happoliuotuksessa, ja niiden määrä kasvoi 4–8 % painehappoliuotuksessa verrattuna perinteisen happoliuotuksen uuttomääriin.³⁹

5.1.4 Ioninvaihto

Vanadiinilla tiedetään olevan hyvä ioninvaihtokyky ja vanadiinia on mahdollista saada talteen eri matriiseista ioninvaihdolla.⁸ Ioninvaihdolla on korkea talteenottokapasiteetti vanadiinin suhteen, se on edullinen menetelmä verrattuna useisiin muihin vanadiinin talteenottomenetelmiin ja lisäksi sen toimintaperiaate on yksinkertainen.⁵⁶ Tutkimuksia, joissa terästeollisuuden sivuvirroista liuotettua vanadiinia oli otettu talteen ioninvaihdolla, on saatavilla vähän mutta vanadiinin erotusta ioninvaihdolla muista sekundaari- ja primaariraaka-aineista on tutkittu.

Gomes, Jones ja tutkimusryhmä (2017) tutkivat ioninvaihtohartsin toimivuutta vanadiinin erottamisessa liuksesta. Tutkijaryhmä valmisti vanadiinia sisältävän liuksen liuottamalla BOF-kuonaa veteen suljetussa astiassa 48 tuntia L:S -suhteella 10:1. Liuoksen lopullinen pH nousi arvoon 11,5. Tutkijat käyttivät ammoniumryhmiä sisältävää emäksistä anioninvaihtohartsia, joka muutettiin hydroksidimuotoon ennen käyttöä. Tutkimuksen tulokset osoittavat, että optimoiduilla koeolosuhteilla käytetyn hartsin vanadiinin talteenottoprosentti oli 99,9 %, eli se poisti vanadiinin lähes täydellisesti vesiliuksesta. Vanadiini eluutiin hartsista 2 mol/l natriumhydroksidilla, jolla saatiin vanadiinin talteenottoprosentiksi hartsista 69,2 % ± 13,1 %. Kolonnin uudelleenkäyttö onnistui 20 kertaa ilman havaittavaa vanadiinin talteenottoprosentin laskua. Lisäksi käytössä ollut hartsimateriaali oli selektiivinen vanadiinin suhteen, koska

muun muassa pii-, fosfori- ja alumiini-ionien pitoisuudet eluentissa olivat huomattavasti pienemmät kuin vanadiinin.⁵⁶

5.2 Uuttoliuoksen puhdistus, vanadiinin erotus ja ammoniumsaostus

Liuennot vanadiini otetaan talteen suodoksesta yleensä ammoniumvanadaattina.⁴⁰ Mutta niin happo-, emäs- kuin vesiliuotustenkin aikana kuonasta liukenee vanadiinin lisäksi eri määrä eri epäpuhtauskomponentteja, jotka voivat heikentää ammoniumvanadaatin puhtautta.⁴⁰ Tyypillisesti uuttoliuos puhdistetaan epäpuhtauskomponenteista tai vanadiini erotetaan suodoksesta ennen ammoniakkin lisäämistä ja ammoniumvanadaatin kiteytymistä.

5.2.1 Puhdistus- ja erotusvaiheet

Kuten kirjallisuudessa on esitetty, happoliuotuksessa liukenee olosuhteista riippuen eri määrä useita eri epäpuhtauskomponentteja.^{2,28,40,49} Han, Li ja ryhmä (2018) tutkivat vanadiinin koko talteenottoa prosessissa terästeollisuuden kuonasta ja vanadiinipentoksidin valmistusta. Heidän tutkimuksessaan esitettiin liuotinuuttoa vanadiinin erottamiseksi happoliuotuksen suodoksesta.⁴³

Pasutetulle kuonalle tehtiin happoliuotus rikkihapolla optimoiduissa olosuhteissa (L:S -suhde 8:1, lämpötila 95°C, reaktioaika 5 tuntia ja rikkihappopitoisuus 12 V-%), jolloin liuotusteho oli 99,2 %. Pasutetun kuonan happoliuotuksessa liukeni myös muun muassa rauta- ja titaani-ioneja. Rikkihappoliuoksen pH säädettiin arvoon 3,25, jonka jälkeen vanadiini uutettiin siitä orgaaniseen liuosseokseen, jonka di(2-etyyliheksyyli)fosfaattipitoisuus $[\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{PO}_4]$ oli 15 V-%, tributyylifosfaattipitoisuus (TBP) oli 5 V-% ja sulfonoidun kerosiinin pitoisuus oli 80 V-%. Tutkijoiden selvityksen mukaan di(2-etyyliheksyyli)fosfaatti uutti tehokkaasti sekä ferri-ioneita (Fe^{3+}) että vanadyyli-ioneita (VO^{2+}), mutta ei vanadaatti-ioneita (VO_2^+) ja ferro-ioneita (Fe^{2+}). Orgaaniseen uuttoliuokseen lisättiin rautajauhetta (2 g/l) pelkistämään vanadaatti- ja ferri-ionit vanadyyli- ja ferroioneiksi. Vanadiinin uuttoteho orgaaniseen faasiin saavutti 96,5 %:n optimoiduissa uutto-olosuhteissa. Vanadiinin takaisinuuhto rikkihappoon suoritettiin 10 minuutin uuttoajalla. Takaisinuuhton jälkeen uuttoliuokseen lisättiin ammoniumhydroksidia (NH_4OH) saostusreagenssina ja kiinteässä muodossa olevaa vanadiinia saatiin talteen 94 %.⁴³

Emäsluotuksen on esitetty olevan selektiivisempi happoliuotukseen verrattuna, mutta kuonasta liennut piidioksidi on havaittu olevan emäsluotusten ongelma.^{2,3,33} Kun kuonaa pasutetaan natriumyhdisteiden kanssa, osa kuonan piidioksidista muuttuu vesiliukoiseksi natriumsilikaatiksi (Na_2SiO_3), ja liukenee vanadiinin ohella.² Teollisuudessa vanadiinia otetaan talteen teräskuonasta ja malmista usein samankaltaisella prosessilla.¹⁸ Liuotuksen jälkeen pasutetun raaka-aineen uuttoliuoksesta poistetaan liennut piidioksidi alumiinisulfaatin avulla ennen vanadaatin saostamista. Desilikaatioissa emäksisen uuttoliuoksen pH lasketaan arvoon 8,3 esimerkiksi rikkihapon avulla, jonka jälkeen lisätään alumiinisulfaattia. Liennut piidioksidi saostuu aluminosilikaattina, joka voidaan erottaa suodoksesta.⁴

Long, Zhang ja tutkimusryhmä (2010) tutkivat desilikaatiota vanadiinipitoisesta emäsluoksesta hiilidioksidin avulla. Tutkijaryhmä liotti pasutettua kivihiiltä natriumhydroksidilla, jolloin vanadiinia liukeni 2,6 g/l ja piitä yli 11 g/l. Piitä esiintyi liuoksessa natriummetasilikaattina (Na_2SiO_3). Liuotuksen jälkeen suodosta karbonoitiin, joka laskee liuoksen pH-arvoa. Jatkuvässä hiilidioksidivirtauksessa lämmityksen vaikuttaessa natriumsilikaatti reagoi natriumkarbonaatiksi ja piihapoksi, jotka saostuivat muodostaen silikageeliä. Tutkijat esittivät, että karbonoinnin reaktioajalla, vallitsevalla lämpötilalla, sekoitusnopeudella ja hiilidioksidin virtausnopeudella oli huomattava vaikutus muodostuvan silikageelin laatuun ja vanadiinin poistumiseen silikageelin mukana.⁵⁷

Karbonoinnin reaktioaika tehosti desilikaatiota 60 minuuttiin asti. Pidempi reaktioaika ei lisännyt piin poistumista. Vanadiinin häviö liuoksesta puolestaan laskee, jos reaktioaika pidennettiin 120 minuuttiin. Lämpötilan nostaminen 95°C:seen ei kasvattanut piin poistumista, mutta se laskee huomattavasti vanadiinin poistumista liuoksesta. Tämän tutkijat perustelivat sillä, että alemmissa lämpötiloissa piihapot muodostivat hyytelömäisen sakan, jonka sisään osa liuoksen vanadiinista jäi poistuen suodoksesta. Sekoitusnopeuden nostaminen 180 kierrokseen minuutissa hillitsi vanadiinin poistumista, mutta suuremmalla sekoitusnopeudella vanadiinin määrä alkoi vähentyä liuoksessa. Toisaalta myös riittävän voimakas sekoitusnopeus lisäsi ydintymistä, kiteiden aggregaatiota ja kasvua, jotka vaikuttavat merkittävästi silikageelin muodostumiseen.⁵⁷

Hiilidioksidin virtausnopeudella oli vaikutusta piin poistumiseen 40 ml/min virtausnopeuteen asti. Tämän jälkeen virtausnopeutta kasvattamalla ei tehostettu enää piin poistumista. Vanadiinin häviön kannalta virtausnopeuden nostaminen 60 ml/min oli hyödyllistä. Edellä esitetyillä olosuhteilla piin poistotehokkuus oli 96 % samalla, kun vanadiinin häviö suodoksesta jäi 4,24 %:iin. Lisäksi silikageelin osuus jäännössakassa oli yli 91 %. Tutkijat esittivät, että tämä menetelmä on tehokas tapa poistaa piitä suodoksesta. Lisäksi sillä voidaan erottaa pii ja vanadiini. Menetelmän natriumhydroksidiliuos voidaan kierrättää yksinkertaisten käsittelyjen avulla ja jäännössakka voidaan käsitellä sopivaksi piituotteeksi.⁵⁷

5.2.2 Ammoniumsaostus

Ammoniumsaostusta käytetään vanadiinin erottamiseen liuksesta emäs- ja happoliuotuksen jälkeen sekä ioninvaihtomenetelmällä erotetun vanadiinin talteenotossa.⁴⁰ Vanadiini-ioneilla on suurempi kyky muodostaa sidoksia ammoniumionin kanssa verrattuna vetyioneihin (H^+) tai kalsiumioneihin. Tästä syystä vanadiini-ionit muodostavat stabiilin ammoniumvanadaatin liuksessa, kun liukseen lisätään ammoniumreagenssia.⁵³ Ammoniumsulfaatin liuotuksen yhteydessä erillistä saostusreagenssia ei lisätä. Jos saostus tehdään happamasta liuksesta, liuksen pH säädetään 1,8–3,0 välille, jolloin vanadiini muodostaa ionisia polymeerejä.⁴⁰ Ammoniumsulfaatin (ammoniumkloridin tai ammoniumsulfaatin) lisäyksen jälkeen liuos lämmitetään usein jopa 90 °C:een⁵³, jonka jälkeen liuksen annetaan jäähtyä. Jäähtyminen aiheuttaa vanadiinin saostumisen ammoniumheksametylaattina $[(NH_4)_2V_6O_{16}]$.⁴⁰

Emäsluotuksen jälkeen vanadiinin saostus toteutetaan ammoniumvanadaattina lisäämällä yleensä ammoniumkloridia.⁴⁰ Ioninvaihtomenetelmällä taas vanadiinin selektiivinen erotus voidaan tehdä kaksivaiheisesti. Ensin liuksen pH säädetään arvoon 8 happolisäyksellä, jonka jälkeen lisätään ammoniumkloridi. Lopuksi pH lasketaan arvoon 5, jolloin ammoniumvanadaatti kiteytyy.⁵⁶

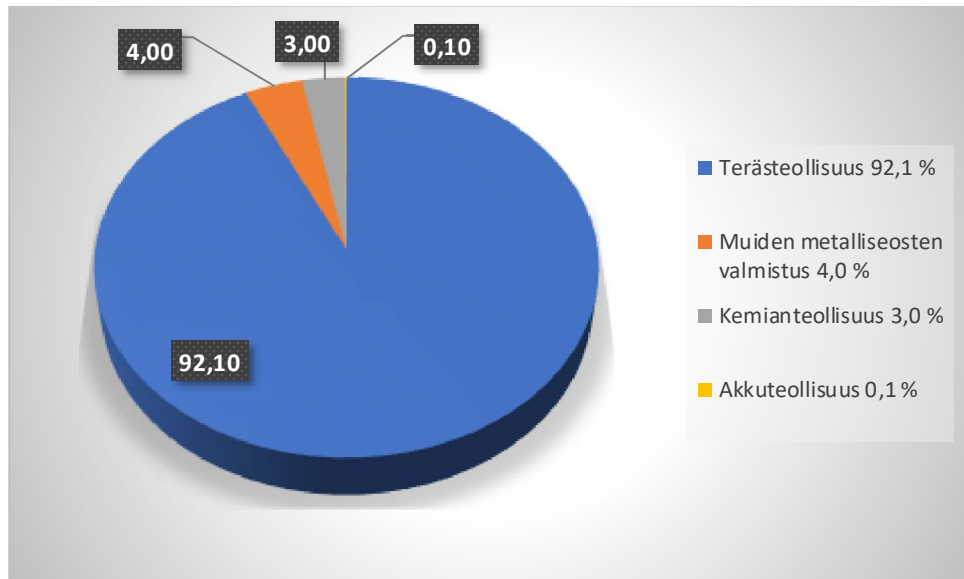
Wen, Jiang ja tutkimusryhmä (2019) tutkivat ammoniumvanadaatin saostamiseen vaikuttavia tekijöitä ja vanadiinipentoksidin valmistusta. Tutkimuksessa esiteltiin menetelmä, jossa takaisinuuottovaihetta ei käytetty vanadiinin liuotuksen jälkeen. Vanadiinin liuotus tehtiin happamalla ammoniumsulfaatin ja rikkihapon seoksella.

Pasutettu kuona liutettiin optimiolosuhteissa happoseoksella, jolloin vanadiinin uuttoteho oli 93,45 %. Liutuksen jälkeen liuksen pH-arvo oli säädettävä korkeammaksi kuin aiemmin käytetty pH-arvo 2, jotta vanadiini saatiin saostumaan. Tutkijat esittivät tähän perusteeksi, että ammonium- ja sulfaatti-ionien määrät olivat varsin korkeat liuksessa, mikä johti eri vanadiini(V)-spesieksien muodostumiseen. Tutkimuksessa esitettiin, että tällä liutusprosessilla saostumisen kannalta suotuisimmat pH-arvot olivat 3 ja 8, joilla vanadiinin saostumistehokkuudet mainituilla pH-arvoilla olivat 79,51 % ja 99,75 %. Tutkijat esittivät, että saostumistehokkuuteen vaikutti eri vanadiini(V)ionien esiintyvyys eri pH-arvoilla ja näin ollen pH-arvo vaikutti ammoniumvanadaatin muodostumiseen. pH-arvoa säädettiin ammoniakkin lisäyksellä.⁵³

Saostusolosuhteiden lämpötilalla katsottiin myös olevan vaikutusta ammoniumvanadaatin saostumiseen. Ammoniumvanadaatti on liukoinen lämpimässä liuksessa mutta kiteytyy liuksen jäähtyessä. Tutkimuksessa selvisi, että saostumisen kannalta optimaalisin liuksen lämpötila oli 60 °C, ja ammoniumvanadaatin saanto oli korkein. Mikäli liuksen lämpötila nostettiin 80 °C:een tai korkeammalle, saostumisen saanto lähti laskemaan. Epäpuhtauksia liukeni verrattain vähän (kromia 0,24 %), joten tutkijat esittivät, että tällä menetelmällä vanadiini voidaan uuttaa tehokkaasti ja erottaa myös hyvin kromista.⁵³

6 VANADIININ HYÖDYNTÄMINEN

Vanadiinia hyödynnetään useilla eri teollisuuden aloilla kuten teräksen valmistuksessa, eri metalliseosten valmistuksessa, kemikaalien tuotannossa ja akkuteollisuudessa.⁸ Kuvassa 6 on esitetty vanadiinin käytön jakautumista eri hyödyntämiskohteiden välillä.



Kuva 1. Vanadiinin käytön jakautuminen eri teollisuuden aloille.⁸

Vanadiinia voidaan hyödyntää eri yhdisteinä käyttökohteesta riippuen. Vanadiinipentoksidia hyödynnetään pigmentti- ja keramiikkateollisuudessa.^{8,58} Terästeollisuudessa vanadiinia käytetään ensisijaisesti teräksen lisäaineena ferrovandadiinin muodossa. Vanadiini parantaa myös titaanin ominaisuuksia, joten vanadiinia hyödynnetään lentokoneiden valmistuksessa käytetyssä vanadiini-titaaniseoksessa. Ydinreaktoreiden korkeaa lämmönsietoa, säteilykestävyyttä sekä veden tai alkalimetallien korroosioita kestävät rakenteet ovat pitkälti vanadiinista, kromista ja titaanista valmistetuista metalliseoksista.²

Vanadiiniyhdisteiden katalyyttisiä ominaisuuksia on hyödynnetty jo 1800-luvulta alkaen.² Vanadiinioksidit ovat tyypillisiä katalyyttejä kemianteollisuudessa², mutta myös vanadiinikarbidiin katalyyttisiä ominaisuuksia on tutkittu⁵⁹. Vanadiinin uusimpiin hyödyntämissovelluksiin lukeutuu energian varastointi redox-virtausakuissa. Lisäksi vanadiinipentoksidia on sovellettu litiumioniakkujen katodimateriaalina.² Redox on

lyhenne sanoista reduction eli pelkistyminen ja oxidation eli hapettuminen. Redox-akuissa onkin kyse elementtien pelkistys- ja hapetusreaktiosta.

6.1 Vanadiinipentoksidin valmistus

Vanadiini voidaan ottaa talteen vanadiinipentoksidina, joka puhtaana on oranssia tai punaista jauhetta. Sitä voidaan valmistaa kuumentamalla ammoniumvanadaattia reaktioyhtälön 17 mukaisesti.^{3,19}



Valmistettavan vanadiinipentoksidin puhtaus määräytyy käyttökohteen mukaan. Terästeollisuuden käyttämän ferrovanadiinin valmistukseen riittää tavaralaatuinen vanadiinipentoksidi (>96 %), kun taas kemiallista luokkaa vaativat materiaalit edellyttävät vanadiinipentoksidilta >99,5 %:n puhtausastetta.¹⁸ Akkuelektrolyyttien tuotanto edellyttää puolestaan jopa 99,8 %:n puhtaustasoa.² Korkean puhtaustason (>99,5 %) vanadiinipentoksidin valmistus edellyttää puhdistusvaiheessa liotinuuttoa tai ioninvaihtoa ennen kiteyttämistä. Tavaralaatuisen vanadiinipentoksidin puhdistusvaiheeseen riittää selektiivinen saostus.¹⁸

Wen, Jiang ja ryhmä (2019) tutkivat vanadiinipentoksidin valmistusta kiteisestä ammoniumvanadaatista, joka oli valmistettu pasutetun vanadiinikuonan ammoniumsulfaatin ja rikkihapon seos). Tutkijat selvittivät, kuinka liotusvaiheessa käytetyn liuoksen kierrätys vaikuttaa vanadiinipentoksidin puhtauteen. Ammoniumvanadaattia valmistettiin kahdella tavalla. Toisessa tavassa ammoniumsulfaattiliuosta kierrätettiin takaisin uuttovaiheeseen ilman ammoniumlisäystä ja toisessa tavassa uuttoliuoksen ammoniumionipitoisuutta säädettiin kierrätyskertojen välissä ammoniumlisäyksillä.⁵³

Liuotus- ja saostusvaiheiden jälkeen sakka suodatettiin, kuivattiin ja pasutettiin vanadiinipentoksidin valmistamiseksi. Tuote analysoitiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM), röntgeniffraktiolla (XRD), energiadispersiivisellä spektrometrillä (EDS) sekä ICP-analyysillä. Ensimmäisen liotus- ja saostuskerran jälkeen tuotteen vanadiinipentoksidin puhtaus oli 95,71 %. Analyysien

pohjalta suurimmat epäpuhtauskomponentit olivat mangaani(II)oksidi (2,00 %) ja rauta(III)oksidi (2,08 %). Tulokset osoittivat, että mikäli ammoniumsulfaattia ei lisätty uuttokertojen välissä, vanadiinipentoksidin puhtaus laski kuuden kierrätyskerran jälkeen jopa 53,17 %:iin. Mangaani(II)oksidin osuus nousi vastaavasti 9,99 %:iin ja rauta(III)oksidin osuus pysyi lähes samalla tasolla (2,01 %). Mikäli ammoniumsulfaattilisäys tehtiin kierrätyskerroilla ennen seuraavaa uuttosykliä, kuudennen kierroksen ammoniumvanadaattisakasta valmistetun vanadiinipentoksidin puhtaus oli 84,83 % ja epäpuhtauskomponenttien osuudet olivat 12,16 % (MnO) ja 2,20 % (Fe₂O₃). Tutkijat totesivat tulostensa valossa, että mangaani on syytä poistaa liuotuksen jälkeen esimerkiksi ammoniumkarbonaatilla, jolloin mangaani saostuu karbonaattina liuotusvaiheen jäännössakkaan.⁵³

6.2 Vanadiinipentoksidi ferrovanadiinin raaka-aineena

Vanadiinia käytetään teräksen valmistuksessa seosaineena ja suurin osa tuotetusta vanadiinista käytetäänkin ferrovanadiinin valmistukseen. Ferrovanadiinin raaka-aineena käytetään yleisesti vanadiinipentoksidia ja rauta(III)oksidia.¹⁹ Vanadiinin lisääminen teräkseen johtaa vanadiinikarbidien ja -nitridien saostumiseen, ja tämä parantaa teräksen vetolujuutta, kulutuskestävyyttä ja kovuutta.⁴ Näitä teräksen ominaisuuksia tarvitaan muun muassa rakennusalalla sekä työkaluissa.⁸

Ferrovanadiinin valmistuksessa käytetyn vanadiinipentoksidin valmistus voidaan tehdä erottamalla vanadiini primaariraaka-aineesta. Vanadiini voidaan uuttaa suoraan primaariraaka-aineesta, mutta tällä tavalla tuotetun vanadiinin saanto jää varsin alhaiseksi, 60–75 %:iin, johtuen lukuisista käsittelyvaiheista ja niissä syntyvästä vanadiinin hävikistä. Vanadiini voidaan ottaa talteen primaariraaka-aineesta myös rikastuksen kautta, jolloin tuotetun vanadiinin talteenottoprosentti on yleisesti yli 85 %. Tämän tuotantotavan haittapuolia ovat kuitenkin kustannukset, joita nostaa pasutettavan rikasteen suuri määrä.⁴

Wang, Zhang (2021) ja heidän tutkijaryhmänsä esittivät monivaiheisen ferrovanadiinien (FeV50 ja FeV80) valmistuksen suoraan vanadiinikuonasta. Uusi menetelmä pureutui Kiinassa jo käytössä olleen menetelmän ongelmakohtiin, joita olivat muun muassa pasutuslämpötilan kontrolloinnin ongelmat, vanadiinihäviöt eri vaiheissa

sekä liuotuskineettiset haasteet. Uudella menetelmällä vanadiinipentoksidin talteenotto prosentti nousi käytössä olleen menetelmän 59,9 %:n saannosta 82,88 %:iin. Lisäksi valmistetun ferrovanadiinin saanto nousi 95,5 %:sta 97,5 %:iin ja prosessin kokonaissaanto alkuperäisestä 57,21 %:sta 80,81 %:iin. Lisäksi kaikkien eri vaiheiden vanadiinin talteenotto prosentit kasvoivat.⁶⁰

Prosessi alkoi kuonan esikäsittelyllä, jossa muun muassa kuonan sisältämä rauta erotettiin kuonasta. Erotuksen jälkeen kuona pasutettiin, jota seurasi kaksivaiheinen liuotusprosessi. Liuoksesta saostettiin ammoniumvanadaatti, joka myöhemmässä vaiheessa pasutettiin vanadiinipentoksidiksi tai vanadiinitrioksidiksi (V_2O_3). Lopuksi puhdistettua vanadiinioksidia lämpökäsiteltiin erillisessä uunissa kuonasta aiemmin erotetun ja puhdistetun raudan kanssa, jolloin syntyi ferrovanadiinia.⁶⁰

Tutkijaryhmän esittämä uusi vihreämpi ja tehokkaampi menetelmä oli monivaiheinen. Usean vaiheen kiinteä jäännös ja/tai jäännösluos kierrätettiin prosessiin takaisin. Tutkijaryhmä selvitti onnistuneesti kierrätystä raudan pelkistykseen erotetulle kuonalle, pasutetulle ja liuotetulle vanadiinikuonalle, uuttoliuoksille ja saostusvaiheen liuokselle.⁶⁰

6.3 Vanadiinin hyödyntäminen energian tuotannossa ja varastoinnissa

Perinteinen energian tuottotapa on ollut fossiilisten polttoaineiden poltto. Energian kulutus ja kysyntä ovat kuitenkin nousseet, joten perinteisen energiatuoton rinnalle ja korvaajaksi on nostettu uusiutuva energia, kuten vesi-, tuulivoima ja auringon lämpöenergia. Näistä johtuen tutkimuskohteeksi on noussut 2000-luvun alusta lähtien energian tehokkaampi käyttö ja varastointitavat. Uusiutuvan energian varastointi on kuitenkin koitunut ongelmalliseksi, sillä sen tuotanto on ollut vaikea yhteensovittaa vaihtelevan energiakulutuksen suhteen.⁶¹ Energian varastoinnin haasteisiin on pyritty löytämään ratkaisuja muun muassa sekundaariakkujen⁶¹ ja aurinkopaneelien avulla. Sekundaariakuilla tarkoitetaan uudelleenladattavia akkuja kuten litiumioni- sekä vanadiini-läpivirtausakkuja.

Vanadiinilla on sekundaariakkujen kannalta teoreettisesti tarkasteltuna suotuisat sähkökemialliset ominaisuudet johtuen sen useista hapetusluvuista, joilla se voi esiintyä.² Toisaalta on myös todettu, että vanadiinipentoksidin ainutlaatuisen kideranteen ansiosta

se voisi toimia myös ladattavien akkujen kennomateriaalina.⁶¹ Näistä syistä vanadiinin hyödyntämisestä on tutkittu eri akkutyypin kennomateriaaleina ja muissa energian varastointitekniikoissa.

6.3.1 Litiumioniakut

Litiumioniakku (LIB) muodostuu kahdesta puolikennosta, joista toisessa on kiinteä anodimateriaali ja toisessa kiinteä katodimateriaali, molemmissa nestemäistä litiumioneja (Li^+) sisältävää elektrolyyttiä sekä ulkoiset virtapiirit puolikennojen välillä. LIB:n toiminta on kuten muissakin sekundaariakuissa eli ulkoista virtaa tuomalla kenno voidaan ladata, jolloin siihen voidaan varastoida energiaa. Tällöin litiumionit siirtyvät katodilta anodille elektrolyytin välityksellä huokoisen kalvon läpi. Akun purkaus tapahtuu käyttämällä kennoa virtalähteenä, jolloin litiumionit palautuvat elektrolyytin välityksellä takaisin katodille. Puolikennojen välissä on huokoinen materiaali estämässä oikosulkua ja mahdollistamassa litiumionin siirtyminen puolikennolta toiselle.⁶¹

LIB:n energian varastointikyky, eli kapasiteetti perustuu sen anodi- ja katodimateriaalien ominaisuuksiin. On todettu, että anodi- ja katodimateriaalien rakenteen ollessa monikerroksinen, Litiumionilla on riittävästi tilaa interkaloitua puolikennomateriaaliin.⁶¹ Interkalaatiolla tarkoitetaan kemiallista reaktiota, jolla litiumioni siirtyy (insertoituu) toiseen kerrosrakenteiseen puolikennomateriaaliin muuttaen kennon materiaalin rakennetta ja ominaisuuksia. Interkalaatio on reversiibeli eli palautuva tapahtuma.⁶² Anodimateriaalina käytetään laajasti hiilimateriaaleja, kuten grafiittia tai grafeenia, kerrosrakenteensa takia. Katodimateriaalilta edellytetään monikerrosrakennetta, korkeaa teoreettista ominaiskapasiteettia sekä korkeaa sähkökemiallista potentiaalia litiumin ja litiumionin muodostaman parin potentiaaliin verrattuna. Katodina on tavallisimmin jokin litiumin siirtymämetallioksidi kuten litiumkobolttioksidi (LiCoO_2) tai litiummangaanioksidi (LiMn_2O_4).⁶¹

Vanadiinipentoksidi on kerrosrakenteinen yhdiste, joten sitä voidaan käyttää LIB:ssä katodimateriaalina.^{61,63} Verrattuna tyypillisiin LIB:n katodimateriaaleihin, vanadiinipentoksidilla on teoreettisesti korkea kapasiteetti. Vanadiinipentoksidilla on kuitenkin heikko sähkönjohtavuus sekä vähäinen vaikutus litiumionien diffuusiotehokkuuteen ja nämä johtavat kapasiteetin heikompaan säilymiseen.⁶³ Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että vanadiinipentoksidikatodilla varustettu LIB:n energian

varastointikyky heikkenee nopeammin verrattuna akkuihin, joissa katodimateriaalina on esimerkiksi litiumin siirtymämetallioksidi. Tutkimuksissa on havaittu, että nanorakenteisilla vanadiinipentoksidikatodeilla on litiumionien diffuusiota ja näin materiaalin sähkökemiallista suorituskykyä tehostava vaikutus⁶³. Vanadiinipentoksidin erilaisia nanorakenteita ovat muun muassa nanopartikkelit ja nanolevyt.⁶³

Huang, Li (2021) ja ryhmä tutkivat vanadiinipentoksidin nanorakenteisten sekä happivakansseja sisältävien vanadiinipentoksidin nanorakenteisten katodimateriaalien sähkökemiallisia ominaisuuksia. Happivakansseilla tarkoitetaan metallioksidissa olevia niin sanottuja positiivisesti varautuneita pistevirheitä. Niitä voidaan muodostaa esimerkiksi lämpökäsittämällä vanadiinipentoksidin nanorakennetta pelkistävissä kaasuisissa. Tutkijat havaitsivat, että happivakanssit paransivat litiumionien ja elektronien johtavuuksia nanorakenteisissa katodimateriaaleissa. Lisäksi happivakansseja sisältävät materiaalit paransivat akun syklien stabiilisuutta ja nopeuskapasiteettia. Tutkijat havaitsivat, että happivakansseja sisältävien akkujen purkauskapasiteetti säilyi 70,4 %:ssa 50:n syklin jälkeen, kun tavallisia vanadiinipentoksidin nanorakenteita sisältävän akun kapasiteetti laski 50:n syklin jälkeen 48,2 %:iin.⁶³

6.3.2 Läpivirtausakut

Akkuteknologian kehittyessä esille ovat nousseet vanadiini-läpivirtausakut (VRFB)⁶⁴, joissa kemiallisilla hapetus-pelkistysreaktioilla tuotettu energia voidaan varastoida nestemäisiin elektrolyyttiliuoksiin^{64,65}. Kuvassa 7 on esitetty VRFB:n rakenne.²

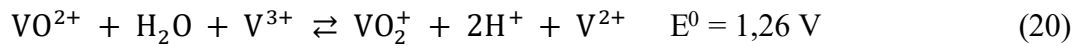


Kuva 2. Kuva vanadiini-läpivirtausakusta.²

VRFB muodostuu kennosta tai kennopinosta, joissa hapetus-pelkistysreaktiot tapahtuvat inerteillä elektrodeilla. Akussa on lisäksi elektrolyttisäiliöt, joihin puolikemien elektrolyytit varastoidaan. Elektrolyttiliuokset virtaavat akun kennon tai kennopinojen läpi latauksen ja purkauksen aikana.⁶⁵ Kenno muodostuu kahdesta puolikennosta, katodista ja anodista, joiden elektrolyytit erotetaan protoninvaihtokalvolla.⁶⁶

VRFB toiminta perustuu vanadiinin eri hapetustilojen stabiilisuuteen elektrolyytissä, joka yleensä on laimeaa rikkihappoa tai suolahappoa.^{2,66} Rikkihapon katsotaan olevan soveltuvampi, koska se ei muodosta yllätauksen aikana positiivisella elektrodilla kloorikaasua kuten vetykloridi. Elektrolyytin protonit toimivat varauksenkuljettajina puolikemien välillä protoninvaihtokalvon läpi.⁶⁵

Vanadiini kiertää V(+IV) -tilan ja V(+V) -tilan välillä kennon katodipuolella, jota kuvastaa reaktio 18. Ladattaessa akkua vanadiini(IV)spesieikset hapettuvat vanadiini(V)spesieiksi. Vastaavasti akun purkautuessa viidenarvoiset spesieikset pelkistyvät neljänarvoiksi. Anodipuolella puolestaan vanadiini kiertää V(+II) -tilan ja V(+III) -tilan välillä reaktion 19 mukaisesti. Ladattaessa vanadiini(III)spesies pelkistyy vanadiini(II)spesieikseksi ja akun purkautuessa vanadiini(II)spesies hapettuu vanadiini(III)spesieikseksi.^{2,66} Reaktiolla 20 kuvataan kennon kokonaisreaktiota.⁶⁶



Tyypillisesti elektrodimateriaaleina on käytetty hiilimateriaaleja, kuten grafiittihuopaa tai -paperia, koska niillä on suuri pinta-ala ja korkea sähkönjohtavuus, ne ovat stabiileja, ja ne eivät osallistu itse redox-reaktioon.⁶⁴ Hiilimateriaaleilla on kuitenkin heikko aktiivisuus ja hydrofiilisyyys ja lisäksi hiilimateriaalin pinnalla ei ole riittävästi aktiivisia paikkoja reaktioiden tapahtumapaikaksi ja nämä tekijät rajoittavat vanadiinin redox-reaktioiden sähkökemiallista kinetiikkaa.^{64,66}

VRFB:n suurin etu muihin läpivirtausakkuihin on se, että ne käyttävät samaa alkuainetta elektrolyytissä molemmilla puolilla erotuskalvoa ja tämä eliminoi osmoottisen diffuusion ja mahdollisen elektrolyyttivuodon kalvon läpi.² Vaikka VRFB:n energiatiheys on pienempi kuin muilla uuden teknologian akuilla, sen katsotaan olevan riittävä useimpiin sovelluksiin. VRF-akkuja onkin ehdotettu muun muassa tuulivoimalaitosten vakaamman sähköntuotannon ratkaisuksi.^{2,65} Energiatiheys kertoo, kuinka paljon energiaa akkuun voidaan varastoida massaa tai tilavuutta kohden.

VRFB oletetaan pystyvän varastoimaan energiaa suuressa mittakaavassa⁶⁴, koska vanadiiniliuokset voidaan varastoida suuriin säiliöihin ja akun kokoa voidaan skaalata säiliötilavuutta muuttamalla². Vanadiini-läpivirtausakkuja on syytä kuitenkin vielä kehittää, sillä tällä hetkellä niiden käyttökelpoisuutta rajoittaa edelleen alhainen energiatehokkuus. Energiatehokkuuteen vaikuttaa suuresti elektrodeilla olevien sähköparien sähkökemiallinen aktiivisuus.⁶⁴

He ja Li (2019) tutkimusryhmineen tutkivat zirkonium(II)oksidinanohiukkasilla (ZrO_2) täytettyä hiilinanokuitua VRFB:n negatiivisena elektrodina. Tutkimus osoitti, että kuutiomaisten zirkonium(II)oksidihiukkasten tasainen jakautuminen hiilinanokuiduille paransi elektrodimateriaalin katalyyttistä aktiivisuutta ja hydrofiilisyyttä ja näin ollen paransi elektrodin suorituskykyä. Lisäksi tutkimus osoitti, että 50:n lataus-purkaus-syklin jälkeen kennon stabiilisuus oli erinomainen ja purkauskapasiteetti säilyi 95 %:ssa.⁶⁶

Jiang, Feng ja tutkimusryhmä (2019) esittivät mangaani(II)oksidinanomatriisilla (MnO_2) täydennetyn hiilipaperin käyttöä negatiivisena elektrodina VRFB:ssa parantamaan akun sähkökemiallisia ominaisuuksia. Tutkijat totesivat, että elektrodin sähkökemiallinen suorituskyky oli riippuvainen mangaani(II)oksidin määrästä ja tasaisesta jakautumisesta hiilipaperille. Mangaani(II)oksidi nosti elektrodimateriaalin hydrofiilisyyden korkeaksi ja lisäsi elektrodin aktiivisia kohtia ja näin paransi elektrodin suorituskykyä edistämällä varauksensiirto- ja diffuusioprosesseja negatiivisella elektrodilla. Lisäksi mangaani(II)oksidilla täydennetyn hiilipaperin käyttö elektrodina lisäsi kennon purkauskapasiteetti säilyi 50:n syklin jälkeen 91,2 %:ssa. Vastaavasti pelkällä hiilipaperielektrodilla varustetun kennon purkauskapasiteetti laski 50:n syklin jälkeen 83,4 %:iin. Mangaani(II)oksidin määrää ja jakautumista säädeltiin liuoksen pH-arvolla, kaliumpermanganaattiliuoksen pitoisuudella sekä kerrostumisajalla.⁶⁴

6.4 Vanadiinin hyödyntäminen katalyyttinä

Katalyytti on aine, joka nopeuttaa kemiallista reaktiota kulumatta siinä itse. Katalyyttisessä reaktiossa katalyytti ohjaa reaktiota kulkemaan toista polkua, jolloin se alentaa reaktion aktivaatioenergiaa ja myös kasvattaa reaktionopeutta. Heterogeenisessä katalyysissä katalyytti on eri faasissa kuin komponentit, joiden reaktionopeuteen se vaikuttaa. Katalyyttisessä reaktiossa reagenssit adsorboituvat katalyytin pintaan joko kemisorptiolla tai fysisorptiolla. Kemisorptiossa adsorbenttin ja adsorbaatin välille muodostuu kemiallinen sidos, kun taas fysisorptiossa adsorptio tapahtuu heikkojen van der Waalsin voimien vaikutuksesta adsorbenttin ja adsorbaattien välillä. Reaktio tapahtuu katalyytin pinnassa, jonka jälkeen tuote desorptoituu eli irtoaa pinnasta. Reaktioolosuhteet, käytetty katalyyttimateriaali, katalyytin pinnan rakenne ja atomitason kidehilan rakenne sekä niissä esiintyvät virheet vaikuttavat materiaalin katalyyttisiin ominaisuuksiin.¹⁹

Vanadiinia käytetään katalyyttinä rikkihapon tuotannossa. Rikkihappo on tärkeä kemianteollisuuden tuottama kemikaali ja sitä voidaan valmistaa hapettamalla rikkidioksidia (SO_2) rikkitrioksidiksi (SO_3). Prosessissa hapetus tapahtuu korkeassa lämpötilassa nestefaasin muodossa olevan vanadiinipentoksidikatalyytin pinnalla. Reaktiossa vanadiini pelkistyy ja rikki hapettuu reaktion 21 mukaisesti. Vanadiinin

pelkistyminen on reversiibeli reaktio ja se voidaan palauttaa hapettamalla pelkistynyt vanadiinin oksidi takaisin vanadiinipentoksidiksi reaktion 22 mukaisesti.⁶⁷



Vanadiinipentoksidikatalyytin kantajana käytetään usein piidioksidia.¹⁹ Taloudellisten näkökulmien sekä prosessin tehokkuuden lisäämiseksi katalyyttejä kehitetään ja onkin tutkittu, että vanadiinipentoksidikatalyytin käyttökustannuksia voidaan pienentää ja aktiivisuutta parantaa lisäämällä katalyyttiin promoottorimateriaalia. Promoottorimateriaaleiksi on ehdotettu lantaani- tai alkalimetallin oksideja.⁶⁷

Hiilidioksidin (CO₂)hyödyntäminen kemiallisten prosessien hiilenlähteenä on noussut mielenkiinnon kohteeksi. Vanadiiniyhdisteistä vanadiinikarbideiden (VC) käyttöä on tutkittu katalyyttimateriaalina hiilidioksidin talteenotossa. Hiilidioksidin talteenotto- ja varastointiteknologian kehittämällä olisi ilmaston lämpenemistä hillitsevä vaikutus, se alentaisi kasvihuonekaasujen määrää sekä muodostaisi edullisen raaka-aineen hiilen lähteelle. Vanadiinikarbideja voidaan valmistaa kuumentamalla vanadiinipentoksidia ja hiiltä (C) korkeassa lämpötilassa.⁵⁹

Pajares ja Prats (2020) tutkivat tutkimusryhmänsä kanssa eri vanadiinikarbideiden pintarakenteiden ominaisuuksia hiilidioksidin adsorptioon ja konversioon hiilimonoksidiksi (CO) käänteisen vesikaasun siirtoreaktion kautta. Tutkimuksessa selvisi, että hiilen vapaita vakansseja sisältävä vanadiinikarbidekatalyyttimateriaali, (V₈C₇), toimi tehokkaammin hiilidioksidin konversiossa ja oli selektiivisempi hiilimonoksidille kuin perinteisempi VC-katalyyttimateriaali. Lisäksi vapaita vakansseja sisältävällä vanadiinikarbidekatalyytillä oli matalampi aktivaatioenergia, jonka johdosta se toimi vakaammin myös pitkäkestoisissa testeissä. Tutkijat esittivät tulostensa perusteeksi natiivit pistevirheet, joita modifoidun katalyytin pinnalla esiintyy. Pistevirheitä muodosti hiilen vapaat vakanssit, joiden vaikutuksesta adsorbaattien adsorptio oli voimakkaampaa adsorbentin pinnalle. Lisäksi vapaat paikat madalsivat energiavallia vedyn (H₂) ja hiilidioksidin dissosiaatiolle.⁵⁹

7 YHTEENVETO

Vanadiini on arvokas ja tärkeä metalli muun muassa teräs-, kemian- ja energiateollisuudelle. Vanadiini on myös erittäin kriittinen metalli, vaikka sitä on runsaasti maankuorella, sillä se on levinnyt laajasti maankuoreen ja sen talteenotto primaariraaka-aineesta on kallista. Siksi vanadiinin talteenotto etenkin terästeollisuuden sivuvirroista tehokkailla ja puhtailla menetelmillä on tärkeää ja hyödyllistä.

Tässä tutkielmassa esiteltiin vanadiinia sisältäviä terästeollisuuden kiinteitä sivuvirtoja sekä vanadiinin luontaista esiintymistä ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Lisäksi tutkielmassa esiteltiin vanadiinin eri talteenottomenetelmiä terästeollisuuden sivuvirroista ja talteenottoon vaikuttavien tekijöiden osuutta kirjallisuuteen viitaten. Lopuksi tutkielmassa esiteltiin vanadiinipentoksidin valmistustapa ja tarkasteltiin vanadiiniyhdisteiden nykyisiä käyttökohteita ja löydettyjä uusia innovaatioita käyttökohteiden toimintojen kehittämiseksi.

Vanadiini esiintyy useilla hapetusluvulla (+II, +III, +IV ja +V) eri ympäristöolosuhteissa. Valmistettava teräslaatu, käytetty teräksenvalmistusprosessi ja käytetty primaariraaka-aine määrittelevät sen, missä muodossa ja faasissa vanadiini on SS-kuonassa. Useissa tutkimuksissa todettiin, että teräksenvalmistusprosessista syntyvistä kuonista pääosin vain BOF- ja EAF-kuonista vanadiinia on taloudellisesti kannattavaa ottaa talteen. Talteen otettua vanadiinia voidaan hyödyntää eri vanadiiniyhdisteinä, joista suurin osa valmistetaan vanadiinipentoksidista. Tästä syystä vanadiinin tuotanto keskittyy pääosin vanadiinipentoksidin tuotantoon. Hyödyntämiskohteesta riippuen tuotteelle on eri puhtaustasovaatimuksia.

Vanadiinipentoksidia on pitkään käytetty myös kemianteollisuudessa katalyyttinä. Monista katalyyttisistä prosesseista ehkä tunnetuin on rikkihapon valmistus, jossa vanadiinipentoksidi toimii katalyyttinä rikkidioksidin hapettuessa rikkitrioksidiksi. Eräs tutkijaryhmä esitti uudemmasi katalyyttimateriaaliksi modifioituja vanadiinikarbideja, joita voidaan valmistaa vanadiinipentoksidista. Näiden hyödyntämistä on tutkittu hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin osalta. Vanadiinipentoksidin käyttökohteet liittyvät myös akkuteollisuuteen ja energian varastointiin liittyviin innovaatioihin. Käsitellyissä artikkeleissa vanadiini-läpivirtausakkujen kapasiteetin parantamiseksi

esitettiin modifioituja hiilimateriaaleja. Toiseksi akkuteollisuuden innovaatioksi on esitetty modifioitu vanadiinipentoksidi litiumioniakun katodimateriaaliksi. Modifointi paransi akun stabiilisuutta ja purkauskapasiteettia.

Vanadiini ei aina esiinny kuonassa hapetusluvulla +V. Vanadiinin hapettamista korkeammille hapetusluville selvitetään eräissä esitetyissä artikkeleissa nestefaasihapetuksella tai pasuttamalla. Pasutus voidaan tehdä esimerkiksi natriumsuolan tai kalsiumoksidin kanssa tai ilman lisäaineita. Käsiteltyjen artikkeleiden pohjalta on todettavissa, että kalsiumoksidiaavusteinen pasutus oli sekä ympäristöystävällinen että tehokas, sillä natriumsuolapasaduksen heikkoutena oli muodostuneet haitalliset kaasut. Toisaalta ilman lisäaineita suoritettu pasutus ei hapettanut kaikkia matalavalenttisia vanadiinispesieiksi vanadiini(V)oksideiksi.

Uuttoliuoksen valinnalla on tunnetusti hydrometallurgisen talteenoton kannalta merkittäviä vaikutuksia. Tässä tutkielmassa käsiteltiin artikkeleita, jotka koskivat vanadiinin talteenottoa emäs- happo- tai ammoniumsuolaliuotuksella. Lisäksi esiteltiin vähemmän käytetty ioninvaihto talteenottomenetelmänä. Menetelmiä ei voida kuitenkaan verrata keskenään pelkästään vanadiinin uuttotehokkuutta arvioimalla, sillä kuonan koostumuksella ja menetelmävalinnalla on yhteisvaikutus eri uuttoliuksien kulutuksiin, uuttoaikoihin, uuton selektiivisyyteen ja muihin kustannuksiin vaikuttaviin tekijöihin. Monissakaan tutkimuksissa ei esitetty tarkkoja tuloksia epäpuhtauskomponenttien uuttotehokkuuksista.

Vanadiinin liukeneminen voi olla diffuusiolla, kemiallisella reaktiolla tai näiden yhdistelmällä ohjautuva. Tutkimusten valossa ammoniumsuolaliuotus on diffuusiokontrolloitua, kun taas happo- ja emäsluotuksen katsottiin olevan sekä kemiallisella reaktiolla että diffuusiolla ohjattua. Eroavaisuutta uuttoliuksilla oli myös selektiivisyyden suhteen. Yleisesti ottaen happoliuotus tuotti uuttoliukseen laajasti eri epäpuhtauskomponentteja, mutta se oli toisaalta tehokkain uuttoliuos vanadiinin suhteen. Emäsluotus todettiin selektiivisemmäksi kuin happoliuotus. Emäsluoksen valinnassa oli kuitenkin syytä huomioida tarkemmin kuonan koostumus, sillä eri emäkset toimivat eri tavoin eri kuonamatriiseille. Ammoniumsuolaliuotuksen osoitettiin puolestaan olevan selektiivisin vanadiinille. Lisäksi ammoniumliuos oli mahdollista palauttaa takaisin

liuotusprosessiin, mikä teki siitä myös ympäristöystävällisen menetelmän. Uuttotehokkuus vaihteli valitun ammoniumsuolaliuoksen mukaan.

Erään tutkimuksen mukaan vanadiinin uuttoteho on riippuvainen useiden valittujen liuotusolosuhteiden yhteisvaikutuksesta. Useissa tutkimuksissa kuitenkin ehdotettiin lämpötilan vaikutuksen olevan merkittävin tekijä, joka parantaa vanadiinin liukoisuutta. L:S -suhteella ja uuttoliuoksen konsentraatiolla esitettiin myös olevan merkittävä vaikutus vanadiinin liuotuksen tehostamiseen. Lämpötilan, liuoksen konsentraation ja L:S -suhteen vaikutukset olivat saman suuntaisia jokaisen uuttoliuoksen kohdalla. Sekoituksen vaikutusta oli tutkittu vain happoliuotuksella ja sillä todettiin olevan liukenemistä tehostava vaikutus vain tiettyyn arvoon asti. Lisäksi kuonan raekoon esitettiin vaikuttavan uuttotehokkuuteen yleisen linjan mukaisesti, eli mitä pienempi raekoko, sen tehokkaampaa liukeneminen on.

Liuenneet vanadaatti-ionit saadaan erotettua uuttoliuksesta sopivassa pH-arvossa ammoniakkilisäyksellä. Ammoniumvanadaatti kiteytyy liuoksen jäähtyessä. Eräs tutkimus osoitti, että ammoniumvanadaattia saostuu enemmän pH-arvolla 8 kuin 3. Tästä voidaan päätellä, että emäs- ja ammoniumsuolaliuotuksen jälkeen ammoniumvanadaatin saostus olisi kustannustehokkaampaa verrattuna happoliuotukseen. Tähän vaikuttaa saostuksen kannalta optimaalisen pH-arvon säätöön käytetyt reagenssilisäykset. Osa esitellyistä tutkimuksista nostaa esiin uuttoliuoksen puhdistuksen ennen ammoniumsaostusta. Puhdistuksen tarve ohjautuu liuenneiden epäpuhtauskomponenttien määristä ja vanadiinipentoksidin puhtaustasovaatimuksesta, sillä vanadiinipentoksidia valmistetaan pasuttamalla ammoniumvanadaattia korkeassa lämpötilassa.

8 KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Alvila-Costa MR. Vanadium. In: Fortunatov Baranova Veniamin N. A v, ed. *Vanadium: Chemical Properties, Uses and Environmental Effects*. Nova Science Publishers c2012; 2012:133-148.
2. Gilligan R, Nikoloski AN. The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources. *Minerals Engineering*. 2020;146. doi:10.1016/j.mineng.2019.106106
3. Lee JC, Kurniawan, Kim EY, Chung KW, Kim R, Jeon HS, 2021. A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: Towards a sustainable vanadium production. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;12:343-364. doi:10.1016/j.jmrt.2021.02.065
4. Swinbourne DR, Richardson T, Cabaltega F, 2016. Understanding ferrovanadium smelting through computational thermodynamics modelling. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2016;125(1):45-55. doi:10.1179/1743285515Y.0000000019
5. European Commission. *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards Greater Security And.*; 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN>
6. Chen Z, Ye G, Xiang P, Tao Y, Tang Y, Hu Y. Effect of activator on kinetics of direct acid leaching of vanadium from clay vanadium ore. *Separation and Purification Technology*. 2022;281. doi:10.1016/j.seppur.2021.119937
7. World Steel Association. 2021. Steel industry co-products. Published 2021. Accessed December 30, 2021. <https://www.worldsteel.org/publications/position-papers/co-product-position-paper.html>
8. Das P, Upadhyay S, Dubey S, Singh KK. Waste to wealth: Recovery of value-added products from steel slag. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4). doi:10.1016/j.jece.2021.105640
9. Guo J, Bao Y, Wang M, 2018. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste Management*. 2018;78:318-330. doi:10.1016/j.wasman.2018.04.045
10. Yildirim IZ, Prezzi M 2011. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. 2011;2011. <https://doi.org/10.1155/2011/463638>
11. Moskalyk RR, Alfantazi AM. Processing of vanadium: A review. *Minerals Engineering*. 2003;16(9):793-805. doi:10.1016/S0892-6875(03)00213-9

12. Chen G, Jiang C, Liu R, et al. Leaching kinetics of manganese from pyrolusite using pyrite as a reductant under microwave heating. *Separation and Purification Technology*. 2021;277. doi:10.1016/j.seppur.2021.119472
13. Xu C, Zhang Y, Liu T, Huang J. Characterization and pre-concentration of low-grade vanadium-titanium magnetite ore. *Minerals*. 2017;7(8). doi:10.3390/min7080137
14. Liu S, Xue W, Wang L, 2021. Extraction of the rare element vanadium from vanadium-containing materials by chlorination method: A critical review. *Metals*. 2021;11(8). doi:10.3390/met11081301
15. House JE. *Inorganic Chemistry*. 2nd ed. Waltham, Mass.: Academic Press 2013; 2013.
16. Hu X, Yue Y, Peng X. Release kinetics of vanadium from vanadium (III, IV and V) oxides: Effect of pH, temperature and oxide dose. *Journal of Environmental Sciences*. 2018;67:96-103. doi:https://doi-org.pc124152 oulu.fi:9443/10.1016/j.jes.2017.08.006
17. Mirazimi SMJ, Rashchi F, Saba M. A new approach for direct leaching of vanadium from LD converter slag. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015;94:131-140. doi:10.1016/j.cherd.2014.12.010
18. Kawatra SK, Young CA. *SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook*. (Dunne RD, ed.). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration; 2019. Accessed December 30, 2021. <http://pc124152 oulu.fi:8080/login?url=>
19. Sharpe AG, 2012. *Inorganic Chemistry*. 4th ed. Pearson Education UK
20. Skaf M, Manso JM, Aragón Á, Fuente-Alonso JA, Ortega-López V, 2017. EAF slag in asphalt mixes: A brief review of its possible re-use. *Resources, Conservation and Recycling*. 2017;120:176-185. doi:10.1016/j.resconrec.2016.12.009
21. Tiwari MK, Dewangan UK, Bajpai S, 2016. Steel Slag Utilization - Overview in Indian Perspective. *International Journal of Advanced Research (IJAR)*. Published online 2016. doi:10.21474/IJAR01/1442
22. World Steel Association. 2021. 2021 World Steel in Figures. Published 2021. Accessed December 30, 2021. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:976723ed-74b3-47b4-92f6-81b6a452b86e/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202021.pdf>
23. Seetharaman Seshadri, 2013. *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes*. Elsevier; 2013. <http://pc124152 oulu.fi:8080/login?url=>

24. Larsson MA, Baken S, Smolders E, Cubadda F, Gustafsson JP, 2015. Vanadium bioavailability in soils amended with blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;296:158-165. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.04.034
25. Proctor DM, Fehling KA, Shay EC, et al. Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environmental Science and Technology*. 2000;34(8):1576-1582. doi:10.1021/es9906002
26. Mirazimi SMJ, Rashchi F, Vahidi E, Mostoufi N. Optimization and dissolution kinetics of vanadium recovery from LD converter slag in alkaline media. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016;57(5):395-404. doi:10.3103/S1067821216050126
27. Emi T 2005. Improving steelmaking and steel properties. Seetharaman S, ed. *Fundamentals of Metallurgy*. Published online 2005:503-554. doi:[https://doi-org.pc124152.oulu.fi:9443/10.1533/9781845690946.2.503](https://doi.org/pc124152.oulu.fi:9443/10.1533/9781845690946.2.503)
28. Aarabi-Karasgani M, Rashchi F, Mostoufi N, Vahidi E, 2010. Leaching of vanadium from LD converter slag using sulfuric acid. *Hydrometallurgy*. 2010;102(1-4):14-21. doi:10.1016/j.hydromet.2010.01.006
29. Said A, Mattila HP, Järvinen M, Zevenhoven R. Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO₂. *Applied Energy*. 2013;112:765-771. doi:<https://doi-org.pc124152.oulu.fi:9443/10.1016/j.apenergy.2012.12.042>
30. Mahdavian A, Shafyei A, Keshavarz A, Haghshenas DF. Recovery of Vanadium from Esfahan Steel Company Steel Slag; Optimizing of Roasting and Leaching Parameters. *International Journal of ISSI*. 2006;3:17-21.
31. Yu L, Dong YC, Ye GZ, Sichen D. Concentrating of vanadium oxide in vanadium rich phase(s) by addition of SiO₂ in converter slag. 2007;34:131-137. doi:10.1179/174328107X155286
32. Ragipani R, Bhattacharya S, Akkihebbal SK. Understanding dissolution characteristics of steel slag for resource recovery. *Waste Management*. 2020;117:179-187. doi:10.1016/j.wasman.2020.08.008
33. Li X sheng, Xie B. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2012;19:595-601. doi:10.1007/s12613-012-0600-8
34. Souza L, Zolett ER, Carrazedo R. Study of effect of electric arc furnace slag on expansion of mortars subjected to alkali-aggregate reaction. *Ibracon Structures and Materials Journal*. 2016;6. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952016000400006>

35. Penteando CSG, Evangelista BL, Ferreira GC dos S, Borges PHA, Lintz RCC. Use of electric arc furnace slag for producing concrete paving blocks. *Resíduo como Material para Construção*. Published online 2019. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212019000200305>
36. Mombelli D, Mapelli C, Barella S, Cecca C, le Saout G, Garcia-Diaz E. The effect of chemical composition on the leaching behaviour of electric arc furnace (EAF) carbon steel slag during a standard leaching test. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4:1050-1060. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.018>
37. Havlík T 2008. *Hydrometallurgy: Principles and Applications*. Woodhead Publishing Limited; 2008. https://oulu.fi/Record/oy_electronic_oy.9917673579706252
38. Haan AB, 2015. *Process Technology*. DE GRUYTER; 2015. doi:10.1515/9783110336726
39. Liu S, Ding E, Ning P, Xie G, Yang N. Vanadium extraction from roasted vanadium-bearing steel slag via pressure acid leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(3). doi:10.1016/j.jece.2021.105195
40. Peng H, 2019. A literature review on leaching and recovery of vanadium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(5). doi:10.1016/j.jece.2019.103313
41. Li M, Du H, Zheng S, et al. Extraction of Vanadium from Vanadium Slag Via Non-salt Roasting and Ammonium Oxalate Leaching. *JOM*. 2017;69(10):1970-1975. doi:10.1007/s11837-017-2494-4
42. Peng H, Liu Z, Tao C, 2016. Leaching Kinetics of Vanadium with Electro-oxidation and H₂O₂ in Alkaline Medium. *Energy and Fuels*. 2016;30(9):7802-7807. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01364
43. Han C, Li L, Yang H, Xue XX, 2018. Preparation of V₂O₅ from converter slag containing vanadium. *Rare Metals*. 2018;37(10):904-912. doi:10.1007/s12598-015-0566-6
44. Li HY, Wang K, Hua WH, Yang Z, Zhou W, Xie B, 2016. Selective leaching of vanadium in calcification-roasted vanadium slag by ammonium carbonate. *Hydrometallurgy*. 2016;160:18-25. doi:10.1016/j.hydromet.2015.11.014
45. Wen J, Jiang T, Arken S 2020. Selective leaching of vanadium from vanadium-chromium slag using sodium bicarbonate solution and subsequent in-situ preparation of flower-like VS₂. *Hydrometallurgy*. 2020;198:105498. doi:<https://doi-org.pc124152.oulu.fi/9443/10.1016/j.hydromet.2020.105498>

46. Yang Z, Li HY, Yin XC, Yan ZM, Yan XM, Xie B 2014. Leaching kinetics of calcification roasted vanadium slag with high CaO content by sulfuric acid. *International Journal of Mineral Processing*. 2014;133:105-111. doi:10.1016/j.minpro.2014.10.011
47. Huang Q, Xiang J, Wang X, Pei G, Lv X, 2020. Dissolution kinetics of calcium vanadates in sulfuric acid: a fundamental study for the vanadium extraction process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2020;95(6):1773-1780. doi:10.1002/jctb.6375
48. Li M, Liu B, Zheng S, et al. A cleaner vanadium extraction method featuring non-salt roasting and ammonium bicarbonate leaching. *Journal of Cleaner Production*. 2017;149:206-217. doi:10.1016/j.jclepro.2017.02.093
49. Hu K, Liu X, Li Q. Extracting Vanadium from Stone Coal by a Cyclic Alkaline Leaching Method. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2017;48(2):1342-1347. doi:10.1007/s11663-016-0906-4
50. Wen J, Jiang T, Zhou M, Gao HY, Liu JY, Xue XX. Roasting and leaching behaviors of vanadium and chromium in calcification roasting-acid leaching of high-chromium vanadium slag. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2018;25(5):515-526. doi:10.1007/s12613-018-1598-3
51. Peng H, Liu Z, Tao C, 2018. A green method to leach vanadium and chromium from residue using NaOH-H₂O₂. *Scientific Reports*. 2018;8(1). doi:10.1038/s41598-017-18918-2
52. Li M, Zheng S, Liu B, et al. A Clean and Efficient Method for Recovery of Vanadium from Vanadium Slag: Nonsalt Roasting and Ammonium Carbonate Leaching Processes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2017;38(4):228-237. doi:10.1080/08827508.2017.1288117
53. Wen J, Jiang T, Zhou W, Gao H, Xue X, 2019. A cleaner and efficient process for extraction of vanadium from high chromium vanadium slag: Leaching in (NH₄)₂SO₄-H₂SO₄ synergistic system and NH₄⁺ recycle. *Separation and Purification Technology*. 2019;216:126-135. doi:10.1016/j.seppur.2019.01.078
54. Yang K, Zhang X, Tian X, Yang Y, Chen Y, 2010. Leaching of vanadium from chromium residue. *Hydrometallurgy*. 2010;103(1-4):7-11. doi:10.1016/j.hydromet.2010.02.006
55. Wu K, Wang Y, Wang X, et al. Co-extraction of vanadium and chromium from high chromium containing vanadium slag by low-pressure liquid phase oxidation method. *Journal of Cleaner Production*. 2018;203:873-884. doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.288

56. Gomes HI, Jones A, Rogerson M, et al. Removal and recovery of vanadium from alkaline steel slag leachates with anion exchange resins. *Journal of Environmental Management*. 2017;187:384-392. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.063>
57. Long SS, Zhang GF, Feng QM, Ou LM, Lu YP. Desilicisation of alkaline leaching solution of roasted stone coal with carbonation method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2010;20(SUPPL.1). doi:10.1016/S1003-6326(10)60027-1
58. Wang J, Zhang P, Wang S, Yang L, Luo J, Shen B, 2021. Mechanisms and kinetics of a new cleaner single cyclic roasting-leaching process for the extraction of vanadium from Linz–Donawitz converter slag using CaCO₃ and H₂SO₄. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021;4. doi:10.1016/j.clet.2021.100204
59. Pajares A, Prats H, Romero A, et al. Critical effect of carbon vacancies on the reverse water gas shift reaction over vanadium carbide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020;267:118719. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118719>
60. Wang J, Zhang P, Wang S, et al. Evaluation of a green-sustainable industrialized cleaner production for FeV50 and FeV80 alloys from vanadium slag by calcification roasting–ammonia on-line cycle. *Journal of Cleaner Production*. 2021;320. doi:10.1016/j.jclepro.2021.128896
61. Yue Y, Liang H. Micro- and Nano-Structured Vanadium Pentoxide (V₂O₅) for Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(17):1602545. doi:10.1002/aenm.201602545
62. Jacobson AJ, Nazar LF. Intercalation Chemistry. In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd; 2011. doi:10.1002/9781119951438.eibc0093
63. Huang X, Li X, Chen Y, et al. V₂O₅ nanocrystals: Chemical solution synthesis, hydrogen thermal treatment and enhanced rate capability as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;887:161360. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161360>
64. Jiang Y, Feng X, Cheng G, et al. Electrocatalytic activity of MnO₂ nanosheet array-decorated carbon paper as superior negative electrode for vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*. 2019;322:134754. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134754>
65. Skyllas-Kazacos M, McCann JF. Vanadium redox flow batteries (VRBs) for medium- and large-scale energy storage. In: *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*. Elsevier; 2015:329-386. doi:10.1016/B978-1-78242-013-2.00010-8

66. He Z, Li M, Li Y, et al. ZrO₂ nanoparticle embedded carbon nanofibers by electrospinning technique as advanced negative electrode materials for vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*. 2019;309:166-176. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.100>
67. Mazidi M, Behbahani RM, Fazeli A. Ce promoted V₂O₅ catalyst in oxidation of SO₂ reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;209:190-202. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.034>