

Tekniikan kandidaatintyö

**Litiumioniakkujätteen kierrätys: alumiinin, raudan
ja kuparin poisto**

Lappeenranta 2018

Mikko Aalto

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Litiumioniakkujätteen kierrätys: alumiinin, raudan ja kuparin poisto

Työn ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Työn tarkastaja: TkT Sami Virolainen

Pvm. 29.3.2018

Tekijä: Mikko Aalto

Tiivistelmä

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tekijä: Mikko Aalto

Nimi: Litiumioniakkujätteen kierrätys: alumiinin, raudan ja kuparin poisto

Kandidaatintyö 2018

38 sivua, 7 taulukkoa, 14 kuvaa

Työn ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Hakusanat: Litiumioniakkujen kierrätys, Happoliuotus, Saostus, Neste-nesteuutto

Elektroniikkalaitteiden käytön lisääntyminen ja sähköautojen yleistyminen lisää litiumioniakkujen kysyntää. Litiumioniakkuja on pääsääntöisesti matkapuhelimissa ja kannettavissa tietokoneissa. Lisääntynyt kysyntä ja käyttö lisäävät luonnollisesti myös syntyvän akkujätteen määrää. Pelkästään Kiinassa litiumioniakkujätettä ennustetaan syntyvän 500 000 tonnia vuonna 2020. Maapallon vähenevien luonnonvarojen takia akuista löytyviä metalleja, kuten litiumia, nikkeliä ja kobolttia, on tärkeä kierrättää.

Tällä hetkellä akkujen kierrättäminen on hyvin vähäistä. Recycling Internationalin mukaan vain seitsemän EU-maata pääsi haluttuun 45 % akkujen ja paristojen kierrätysasteeseen. Ongelmia ovat litiumioniakkujen erilaiset koostumukset sekä niiden sekoittuminen muiden akkutyyppeihin sekaan. Yksi ongelma kierrätyksessä on kuitenkin akuista löytyvät vähemmän arvokkaat metallit. Näitä metalleja ovat rauta, alumiini ja kupari. Nämä metallit haittaavat muiden, arvokkaampien metallien kierrätystä. Näitä arvokkaampia metalleja ovat esimerkiksi koboltti, litium, mangaani ja nikkeli.

Tärkeimmät kemialliset yksikköprosessit litiumioniakkujätteen kierrätyksessä ovat happoliuotus, saostaminen ja neste-nesteuutto. Näiden prosessien avulla saadaan metallit eroteltua toisistaan. Tärkeintä on jokaisen prosessin kannalta löytää optimaaliset reaktio-

olosuhteet ja reagenssit. Täten saadaan poistettua vähemmän arvokkaammat tuotteet prosessista, jolloin haluttujen tuotteiden puhtaudet ja saannot ovat korkeita.

Tämä työ on suoritettu kirjallisuustyönä, jonka tavoitteena on tutkia edellä mainittuja prosesseja alumiinin, kuparin ja raudan erotukseen litiumioniakkujätteestä. Näistä prosesseista happoliuotusta voidaan tehdä orgaanisilla ja epäorgaanisilla hapoilla. Happoliuotus on prosessina yksinkertainen, mutta sillä ei saada kaikkia metalleja erotettua ilman väkeviä liuottimia. Happoliuotuksen jälkeen akkujäte voidaan saostaa tai neste-nesteuttaa. Saostamisen etuna on sen edullisuus, kun taas neste-utolla saadaan halutuista metalleista lähes 100 % eroteltua.

Abstract

Lappeenranta University of Technology

School of Engineering Science

Chemical Engineering Study Program

Author: Mikko Aalto

Title: Lithium-ion battery recycling: Removing aluminium, iron and copper.

Bachelor's thesis 2018

38 pages, 7 tables, 14 figures

Supervisor: D.Sc. Sami Virolainen

Key words: Lithium-ion battery recycling, Leaching, Precipitation, Liquid-liquid extraction (Solvent extraction)

The growing usage of electrical appliances and the growing number of electric cars have increased the demand for lithium-ion batteries. These lithium-ion batteries are commonly found also for example in mobile phones and laptops. The increased demand and usage naturally produce more lithium-ion battery waste. It is projected that in China 500 000 tons of lithium-ion battery waste is produced in the year 2020. It is very important to recycle the metals such as cobalt, nickel and lithium found in these batteries because of the decreasing amount of natural resources on earth.

Very little lithium-ion battery waste is recycled. According to Recycling International only seven EU-countries recycle 45 % of battery waste. The recycling processes have some significant problems. The batteries vary in size and structure which makes recycling harder. One of the biggest problems are less valuable impurity metals found in these batteries. Metals such as copper, aluminium and iron disturb the recycling of the more expensive metals like cobalt and lithium.

The most important chemical unit processes for recycling lithium-ion battery waste are acid leaching, precipitation and liquid-liquid extraction. Different metals in the batteries can be recycled with the help of these processes. It is also very important to find the optimal conditions

for each process. With optimal conditions you can remove the less important materials quickly making the purity and yield of the more valuable materials higher.

This thesis is based on written articles, and the purpose is to study aforementioned chemical unit processes for recycling lithium-ion battery waste focusing on aluminium, copper and iron. From these chemical unit processes acid leaching is very simple but the yield for the wanted materials is quite low. After leaching the battery waste the wanted metals in the waste can be extracted via precipitation or liquid-liquid extraction. Precipitation is a cheaper process but with liquid-liquid extraction nearly 100 % of wanted materials can be extracted.

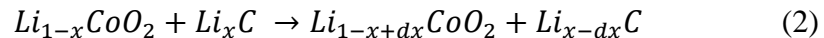
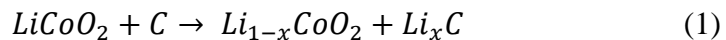
Sisällysluettelo

1 Johdanto	7
2 Litiumioniakun rakenne.....	8
3 Yleistä litiumioniakkujen kierrätyksestä.....	10
3.1 Litiumioniakun kierrätyksen kannattavuus.....	10
3.2 Alumiinin ja kuparin kierrätyksen hyödyt	11
4 Litiumioniakkujätteen esikäsittely	13
5 Esikäsitellyn litiumioniakkujätteen liuotusprosessit	14
5.1 Happoliuotus litiumioniakkujätteen kierrätysprosessina	14
5.2 Kuparin ja alumiinin liuottaminen rikkihapolla ja natriumhydroksidilla.....	15
5.2.1 Natriumhydroksidi	16
5.2.2 Rikkihappo.....	17
5.3 Litium-rautafosfaattiakku ja rautafosfaatin erotus litiumista happoliuotuksella.....	19
5.4 Orgaanisten happojen käyttö happoliuotuksessa	21
6 Saostaminen litiumioniakkujätteen kierrätyksessä.....	24
6.1 Raudan saostaminen rautafosfaattiakun katodimateriaalista.....	25
6.2 Alumiinin ja kuparin saostaminen.....	27
7 Neste-nesteutto litiumioniakkujen kierrätysprosessina	28
7.1 Kuparin erotus neste-nesteutolla	30
8 Kokonaisprosessit litiumioniakkujen kierrätykseen	32
9 Yhteenveto	34
Lähdeluettelo	36

1 Johdanto

2000-luvulla elektroniikan määrä maapallolla on noussut räjähdysmäisesti. Matkapuhelimista, tableteista ja kannettavista tietokoneista on tullut osa ihmisten jokapäiväistä elämää. Tämän lisäksi erilaiset ympäristötekijät, kuten ilmaston lämpeneminen ja vähenevät luonnonvarat, ovat pakottaneet autovalmistajia satsaamaan sähköautojen kehitykseen. Kaikkia näitä edellä mainittuja sähkölaitteita yhdistää yksi asia. Ne saavat virtansa litiumioniakuista. Siitä huolimatta, että litiumioniakkujen kysyntä kasvaa maailmassa vuosittain, on akkujen kierrätys vielä hyvin vähäistä. Recycling Internationalin mukaan akkujen kierrätys Euroopassa vaihtelee maittain 19 prosentista 66 prosenttiin. Aihetta on viime vuosina tutkittu paljon laboratoriomittakaavassa. Tutkimuksessa on kuitenkin pääsääntöisesti keskitytty arvokkaampien metallien kuten koboltin ja litiumin erotukseen. Kierrätyksen suurimpia ongelmia on akuissa oleva kupari, rauta ja alumiini. Nämä metallit häiritsevät arvokkaampien metallien erotusprosessia. Työn tavoitteena on tarkastella kyseisten metallien erotusta litiumioniakkujätteestä ja verrata prosesseja, sekä prosessiolosuhteita. Lisäksi selvitetään, kannattaako rautaa, alumiinia ja kuparia kierrättää.

Litiumioniakussa aktiiviset materiaalit eivät reagoi keskenään kemiallisesti. Nimensä mukaisesti akussa liikkuvat litiumionit anodin ja katodin välillä. Litiumioniakku on turvallinen verrattuna litiumin galvanointiin. Latautuessaan litium-ionit siirtyvät katodilta anodille ja puolestaan purkautuessaan päinvastoin. Litiumkobolttioksidisen katodin sisältävän akun latautumista ja purkautumista kuvaavat reaktiot on esitetty reaktioyhtälöillä (1) ja (2). (“GRS-Batterien - Batterierecycling - Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien,” 2018)



Tämä tutkimus toteutetaan kirjallisuustyönä, jossa lähteinä toimii aiheeseen liittyviä tieteellisiä julkaisuja, kirjallisuutta sekä akkuvalmistajilta saatavaa tietoa. Tutkimuksen aluksi kerrotaan litiumioniakkujen rakenteesta ja akkujen kierrätyksen hyödyistä sekä kannattavuudesta. Tutkimuksen pääpaino on kemiallisissa erotusmenetelmissä. Erotusmenetelmiä käsitellään kuparin, raudan ja alumiinin näkökulmasta. Tämän lisäksi selvitetään otollisia olosuhteita ja

kemikaaleja kunkin yksikköprosessin toteuttamiseen. Työssä on myös tarkoitus kartoittaa mahdollisia kokonaisprosesseja kuparin, raudan ja alumiinin kierrätykselle, ja vertailla näitä ratkaisuja toisiinsa.

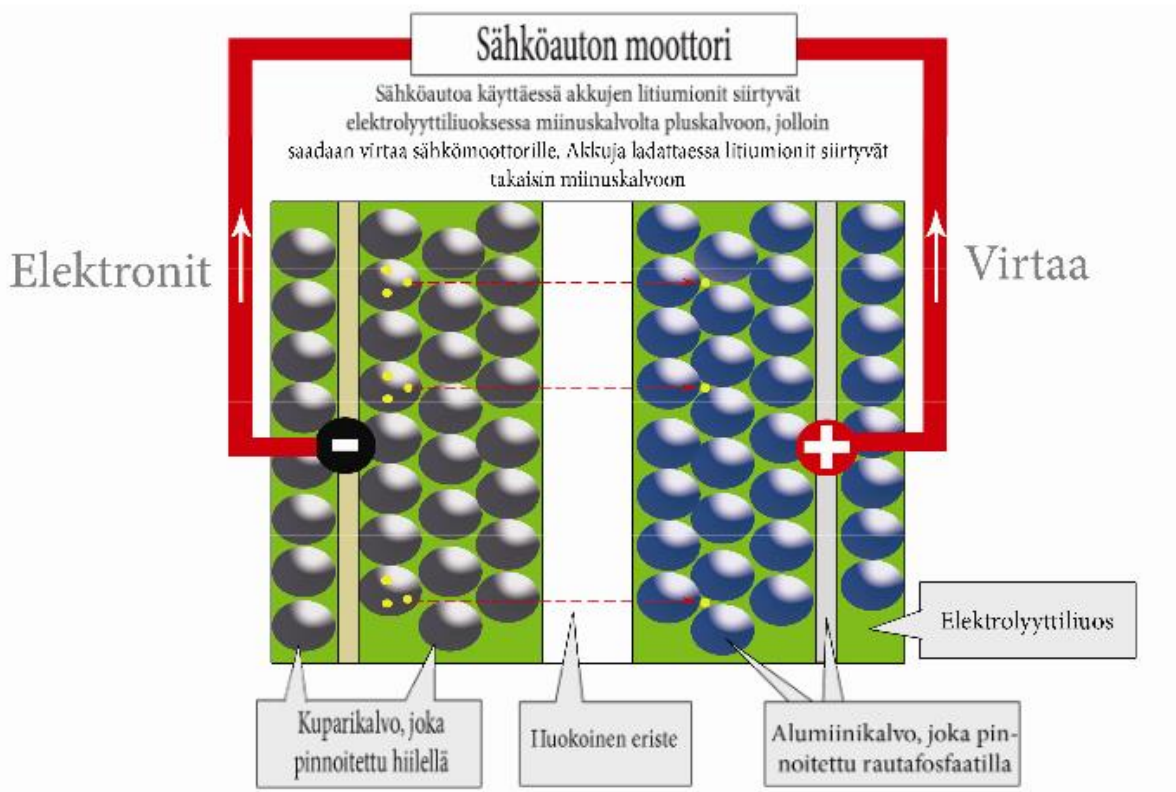
2 Litiumioniakun rakenne

Litiumioniakun neljä pääosaa ovat anodi, katodi, erotin ja orgaaninen elektrolyytti. Kontaktipinta akuissa saadaan aikaan puristamalla katodi, anodi ja erotin yhteen. Anodi on grafiitilla ja lisäaineilla päällystetty kuparilevy. Katodi on puolestaan katodimateriaalilla päällystetty alumiinilevy. Molempien levyjen sidosaineena käytetään polyvinyylifluoridia (PVDF). PVDF on kemiallisesti hyvin stabiili yhdiste, eikä se reagoi vahvojen happojen tai emästen kanssa. Elektrolyytti litiumioniakussa on usein myrkyllinen ja helposti syttyvä orgaaninen neste. Yleisimpiä elektrolyyttejä ovat dietyylikarbonaatti ($C_5H_{10}O_3$) ja etyleenikarbonaatti ($C_3H_4O_3$). Elektrolyyttiin on liennut muun muassa litiumtetrafluoroboraattia ($LiBF_4$), litiumheksafluorofosfaattia ($LiPF_6$) ja litiumperkloraattia ($LiClO_4$). (Xu et al., 2008) Taulukossa I on esitelty tyypillisen litiumioniakun koostumus ja kuvassa 1 on esitelty sähköautossa olevan litium-rautafosfaattiakun rakenne ja toiminta.

Yleisimmin litiumioniakuissa käytettävä katodimateriaali on litiumkobolttioksidi ($LiCoO_2$). Litiumkobolttioksidin etuja ovat sen pitkä kestoikä, korkea purkautumisjännite ja lämmönkestävyys (Wietelmann and Bauer, 2000). Haittapuolena voidaan pitää koboltin myrkyllisyyttä. (Xu et al., 2008) Muita käytettyjä katodimateriaaleja ovat litiummangaanioksidi ($LiMn_2O_4$), litiumnikkelioksidi ($LiNiO_2$) ja litiumvanadiinioksidi (LiV_2O_3). Litiumrautafosfaattia ($LiFePO_4$) on myös tutkittu paljon viime vuosina. (Zeng et al., 2014) Litiumrautafosfaatin etu katodimateriaalina on se, että se on turvallisempi kuin litiumkobolttioksidi (“Harding Energy | Lithium Ion batteries | Lithium Polymer | Lithium Iron Phosphate,” 2018).

Taulukko I. Tyypillisen litiumkobolttioksidisen katodin sisältävän litiumioniakun koostumus painoprosentteina. (mukailten Xu et al., 2008).

Komponentti	Painoprosentti
Litiumkobolttioksidi	27,5
Nikkeli/Teräs	24,5
Kupari/Alumiini	14,5
Hiili	16
Elektrolyytti	3,5
Polymeeri	14



Kuva 1. Sähköautossa olevan litium-rautafosfaattiakun toiminta ja rakenne. (Pöntinen, 2010)

3 Yleistä litiumioniakkujen kierrätyksestä

Litiumioniakkujätteen määrän odotetaan nousevan tulevina vuosina. Tänä päivänä kuluttajat hankkivat enemmän elektroniikkaa, joissa käytetään litiumioniakkua energianlähteenä. Yleisimpiä tällaisia tuotteita ovat matkapuhelimet ja kannettavat tietokoneet. Litiumioniakkuja pidetään myös potentiaalisina energialähteinä sähköautoille. Vuonna 2014 litiumioniakkujen osuus markkinoilla olevista ladattavista akuista oli 33,4 %. Tämä osuus oli arvoltaan 49 miljardia Yhdysvaltain dollaria. Oletetaan, että vuoteen 2025 mennessä markkinoiden arvo on kasvanut 112 miljardiin dollariin, ja litiumioniakkujen osuus näillä markkinoilla nousisi 70 prosenttiin. (“ValueWalk,” 2016). Kiinan kasvavilla markkinoilla litiumioniakkujätteen määrä voi kasvaa 2020 mennessä 500 tuhanteen tonniin. Vuonna 2012 akkujätettä syntyi 53 tuhatta tonnia. (Zeng et al., 2012) Siitä huolimatta kierrätys on vielä hyvin vähäistä. Esimerkiksi Australiassa kannettavista litiumioniakuista 98,3 % päätyy kaatopaikalle (Boyden et al., 2016).

3.1 Litiumioniakun kierrätyksen kannattavuus

Siitä huolimatta, että litiumioniakku sisältää arvokkaita metalleja, liittyy kierrättämiseen myös ongelmia. Suurimpia ongelmia on akkujen erilaisuus. Erilaisten katodimateriaalien kierrätys samalla prosessilla voi olla hyvinkin vaikeata, koska eri metallit käyttäytyvät prosesseissa eri tavoin. Jos jätevirrassa sekoitetaan useita eri akkutyyppisiä, haittaavat rauta- ja alumiini-ionit kierrätystä. (Yang et al., 2017). Kierrättämistä vaikeuttaa markkinoilla toimivat monet tahot, joiden välinen tiedonjakaminen on vähentynyt kilpailutilanteen vuoksi.

Kierrätysprosessien teknillisen toteuttamisen lisäksi on myös syytä miettiä kierrätyksen tarkoitusta yleisemmin yhteiskunnan kannalta. Onko tarkoitus kierrättää tietty massaosuus akuista, vai keskittyä ehtyviin metalleihin, jotka ovat mahdollisesti ympäristölle haitallisia? Tällä hetkellä Euroopan unionin akkujen kierrätykseen liittyvä direktiivi määrää litiumioniakuista kierrättämään vähintään 50 % akkujen massasta. Litiumioniakuille ei ole samanlaisia määräyksiä kuten lyijy- ja nikkeli-kadmiumakuille, joista määrätään kierrättämään massaprosentin lisäksi lyijy ja kadmium mahdollisimman tehokkaasti. (“Batteries - Environment - European Commission,” 2018) Litiumioniakkujätteen kohdalla haluttuun 50 %

osuuteen päästään kierrättämällä esimerkiksi kuoret, eikä kierrätyksessä tarvitse keskittyä mahdollisesti haitallisten metallien, kuten koboltin, kierrätykseen.

Kierrättäminen myös kuluttaa jonkin verran luonnonvaroja. Jätteen kuljetus ja kierrätysprosessit kuluttavat fossiilisia polttoaineita. On syytä miettiä, aiheuttaako luonnonvaroista louhitut metallit suurempia ympäristövaikutuksia kuin kierrätysmateriaaleista saadut metallit. Tätä on tutkittu (Dewulf et al., 2010) toimesta, ja päädytty tulokseen, että litiumioniakkujen kierrätys säästää 51.3% luonnonvaroja verrattuna siihen, jos samat metallit tuotettaisiin neitseellisistä luonnonvaroista. Neitseelliset luonnonvarat tutkimukselle saatiin Kanadasta ja Gabonista. Mangaani-, nikkeli- ja kobolttisulfaatti jalostettiin pyrometallurgisesti, ja ne käsiteltiin rikkihapolla. Kierrätetyt materiaalit tutkimukselle saatiin Umicoren laitoksilta Belgiasta ja Ruotsista. Uudet katodimateriaalit kierrätetyistä materiaaleista valmistettiin Umicoren laitoksilla Kiinassa ja Etelä-Koreassa. Tutkimuksessa huomattiin, että kierrättäminen vähentää akkujen valmistukseen käytettäviä fossiilisia polttoaineresursseja 45.3% sekä 57.2% käytettävää ydinenergiaa. (Dewulf et al., 2010)

3.2 Alumiinin ja kuparin kierrätyksen hyödyt

Pääosin akuista halutaan kierrättää arvokkaita metalleja kuten kobolttia ja nikkeliä. Litiumia ei kaupallisissa pyrometallurgisissa prosesseissa kierrätetä. Uudemmat hydrometallurgiset kierrätysmenetelmät pyrkivät kuitenkin kierrättämään myös litiumin. Vaikka akkujen koostumus voi olla hyvinkin erilainen, on esimerkiksi sähköautojen litiumioniakkujen massasta kolmasosa vähemmän arvokkaita metalleja. Usein kierrätyksessä nämä vähemmän arvokkaat metallit haittaavat haluttujen metallien kierrättämistä. Ympäristön kannalta kuitenkin akkuja varten valmistettu kupari ja alumiini aiheuttaa puolet kaikista valmistukseen liittyvistä kasvihuonepäästöistä sekä energiankulutuksesta. On siis syytä miettiä, onko myös arvottomampien metallien kierrätys kokonaisuudessaan kannattavaa. (Dunn et al., 2012)

Kun työstetyn alumiinin kierrätys nostetaan 100 % huomataan, että sen vaikutus valmistuksen energiankulutukseen on suuri. (Dunn et al., 2012) Neitseellisistä malmeista alumiini valmistetaan bauksiitista. Bauksiitista alumiinihydroksidi saostetaan niin sanotulla Bayerin

prosessilla lisäämällä siihen natriumhydroksidia. Lopulta alumiinihydroksidi lämmitetään 1050 C°. (Burnham et al., 2007) Kokonaan kierrätetty alumiini vähentää sähköautojen akkujen valmistuksessa kulutettavaa energiaa 33 %, koska edellä mainittua prosessia, jossa alumiini louhitaan maasta, ei tarvitse tehdä. Kun tähän lisätään vielä kierrätysprosessista saatava kupari, pienenee uuden akun valmistukseen kuluva energia puolella. Kulutusta voitaisiin pienentää vielä enemmän, jos elektrolyyttikin saataisiin kierrätettyä. Näiden arvottomimpien metallien kierrätystä auttaisi, jos litiumioniakuilla olisi yhtenäinen ja standardisoitu rakenne. Tämä auttaisi niiden systemaattisessa purkamisessa sekä automatisoidun kierrätysprosessin kehittämisessä. (Dunn et al., 2012)

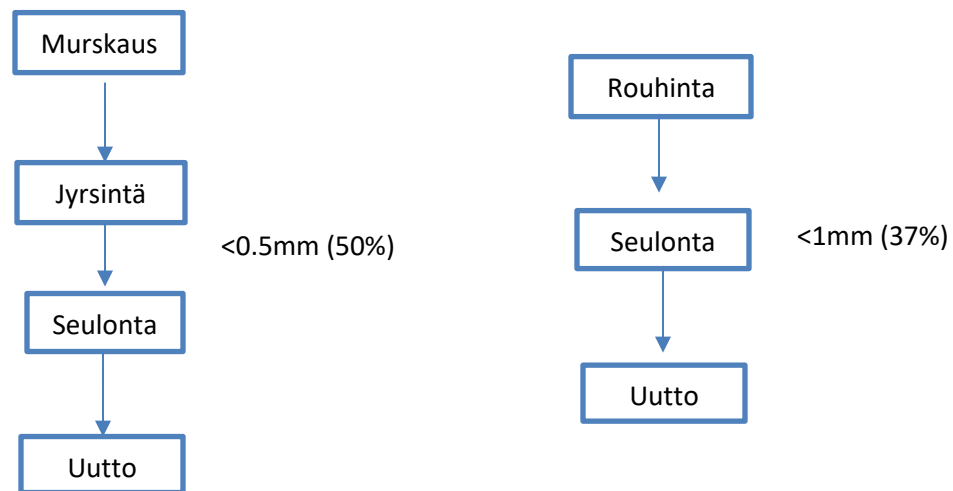
Litiumioniakkujätettä käsittelevät yritykset kierrättävät usein kuparin raudan ja alumiinin. Tätä on kuvailtu paremmin taulukossa II. Kuparin kierrätykseen houkuttelee metallin korkea hinta. Alumiinin markkina-arvo on kuparia paljon matalampi, mutta neitseellisistä materiaaleista valmistetun alumiinin korkean energiankulutuksen takia kierrätetyn alumiinin kysyntä on suurta. Tämän takia monet kierrätystä tekevät yritykset kierrättävät alumiinia tehokkaasti. Rautaa kierrätetään puolestaan siksi, että sen erottaminen litiumioniakkujätteestä on helppoa, vaikka metallin markkina-arvo onkin matala. (Boyden et al., 2016)

Taulukko II. Kahdeksalle litiumioniakkujätettä kierrättävälle yritykselle tehdyn kyselyn tulokset. Kyselyssä kysyttiin kierrätysprosessia sekä kierrätettäviä metalleja. (Boyden et al., 2016)

Yritys	Prosessi	Sijainti	Cu	Al	Fe/teräs
P1	Pyrometallurgia	Eurooppa	Kyllä	Kyllä	Kyllä
P2	Pyrometallurgia	Eurooppa	Kyllä	Kyllä	Ei
M1	Mekaaninen	Eurooppa	Kyllä	Kyllä	Kyllä
C1	Yhdistelmä	Eurooppa	Kyllä	Ei	Kyllä
C2	Yhdistelmä	Eurooppa	Kyllä	Kyllä	Kyllä
H1	Hydrometallurgia	Aasia	Kyllä	Kyllä	Kyllä
H2	Hydrometallurgia	Amerikka	Kyllä	Kyllä	Kyllä
H3	Hydrometallurgia	Aasia	Kyllä	Kyllä	Kyllä

4 Litiumioniakkujätteen esikäsittely

Akkujätteen fysikaalisia esikäsittelymenetelmiä ovat esimerkiksi seulonta ja murskaus. Näiden esikäsittelymenetelmien tarkoituksena on erottaa akkujen alumiiniset ja kupariset kuoret metallijakeesta. Kupari- ja alumiinikuorien erottamiseen katodi- ja anodimateriaaleista voidaan käyttää n-metyyli pyrrolidonia (NMP). NMP erottaa halutuista materiaaleista myös akunsidosaineena käytettävän PVDF:n (Chen et al., 2017). Tämän jälkeen halutut metallit voidaan erotella hydrometallurgisilla prosesseilla. Kuvassa 2 on esitetty kaksi erilaista prosessia akkujätettä esikäsittelyyn. (Pagnanelli et al., 2017)



Kuva 2. Esimerkki kahdesta mekaanisesta esikäsittelymenetelmästä, joilla metallijae erotetaan. (mukaiillen Pagnanelli et al., 2017)

Mekaanista erottelua käytetään haluttujen metallien saannon parantamiseen. Ongelmana on kuitenkin se, että kaikkia komponentteja ei saada erotettua toisistaan litiumioniakun rakenteen takia (Xu et al., 2008). Kaupallisen mittakaavan prosessissa ensimmäisen murskauksen seulakokona käytetään 20mm. Tämän jälkeen saatu materiaali seulotaan kolmella eri seulakoolla. Nämä seulakoot ovat 106 μm , 200 μm sekä 850 μm . Yli 850 μm kooltaan olevat partikkelit ovat pääasiassa muovia, terästä, alumiinia ja kuparia. Murskauksen jälkeen huomattava osa arvokkaiden metallien kierrättämistä haittaavia materiaaleja on saatu eroteltua.

Kuitenkin taulukosta III nähdään, että pienemmissä partikkeleissa on vielä huomattava määrä rautaa. Rauta voidaan tämän jälkeen erotella magneettisella erottimella. Erotuksen jälkeen alumiinikuori poistettiin murskaamalla näyte uudestaan 10mm seulakoolla. (Shin et al., 2005)

Taulukko III. Ensimmäisen murskauksen jälkeen saadun materiaalin kemiallinen koostumus painoprosentteina %. (mukaiillen Shin et al., 2005)

Koko	Co	Li	Fe	Al	Cu	Ni	Jäljellejäänyt
<106 μm	23.16	2.33	5.54	0.14	0.23	0.89	67.71
106-199 μm	22.70	2.34	6.15	0.23	0.29	0.78	67.51
200-850 μm	28.32	2.67	6.45	0.45	0.83	0.82	60.46

5 Esikäsitellyn litiumioniakkujätteen liuotusprosessit

Vaikka anodi- ja katodimateriaaleja voidaan erottaa kupari- sekä alumiinikuorista jo esikäsitelyvaiheessa, on suurin osa halutuista metalleista vielä kiinni kuoressa (Zeng et al., 2014). Kemiallisten prosessien avulla metallit saadaan eroteltua vielä tarkemmin. Kierrätyksessä käytettäviä kemiallisia yksikköprosesseja ovat happo- tai emäsluotus, suodatus, saostus ja neste-nesteuutto. Prosesseissa halutut metallit liuotetaan kiinteästä raaka-aineesta ja erotellaan puhtaiksi. Tämän jälkeen metallit voidaan ottaa talteen elektrolyysillä, tai saostamalla. (Xu et al., 2008)

5.1 Happoliuotus litiumioniakkujätteen kierrätysprosessina

Happoliuotus on yleisimmin tutkittu erotusmenetelmä käytetyille litiumioniakuille. Liuotuksen tehokkuus riippuu hapon konsentraatiosta, lämpötilasta, reaktioajasta sekä kiinteän- ja nestefaasin suhteesta. Happoliuotuksessa voidaan käyttää monia eri happoja. Perinteisten suolahapon (HCl), rikkihapon (H₂SO₄) ja typpihapon (HNO₃) lisäksi liuotuksessa voidaan

käyttää myös orgaanisia happoja. Tutkituimpia orgaanisia happoja ovat oksaalihappo ((COOH)₂) ja sitruunahappo (C₆H₈O₇). (Zeng et al., 2014) Orgaaniset hapot ovat ympäristöystävällisempi vaihtoehto epäorgaanisille hapoille. Orgaanisten happojen ongelma on kuitenkin se, että ne ovat huomattavasti kalliimpia kuin perinteiset epäorgaaniset hapot (H. Li et al., 2017). Epäorgaanisten happojen heikkous on niiden käytöstä vapautuvat kaasut. Suola-, rikki- ja typpihapon käyttö liuotuksessa vapauttaa klooria (Cl₂), rikkitrioksidia (SO₃) ja typen oksideja (NO_x). Nämä kaasut ovat ihmisille sekä luonnolle haitallisia. Ne voivat myös vahingoittaa laitteita. (Zhang et al., 2013)

Koboltin ja hapen välisen erittäin vahvan sidoksen takia litiumkobolttioksidin liuottaminen on vaikeaa. Liuottamisen helpottamiseksi prosessiin lisätään vetyperoksidia (H₂O₂). Vetyperoksidi pelkistää koboltin muodosta Co(III) muotoon Co(II). Myös mangaani, nikkeli ja rauta muuttuvat sen vaikutuksesta muotoihin Mn(II), Ni(II) ja Fe(II) (Zou et al., 2013). Vetyperoksidin konsentraatio vaikuttaa suoraan liuotuksen tehokkuuteen. Samalla vetyperoksidin lisääminen tukee myös litiumin erotusta, koska litium on liuotusvaiheessa samassa seoksessa, ja vetyperoksidi auttaa rikkomaan kiintoaineen kemiallisen rakenteen. (Shin et al., 2005)

5.2 Kuparin ja alumiinin liuottaminen rikkihapolla ja natriumhydroksidilla

Kun litiumioniakun rakennetta tutkitaan tarkemmin, huomataan, että kupari ja alumiini ovat keskittyneet pääsääntöisesti eri osiin akussa. Alumiini on tärkeä materiaali akun katodissa, kun taas suurin kuparimäärä on akun anodissa. Taulukko IV kuvaa anodin ja katodin kemiallista koostumusta.

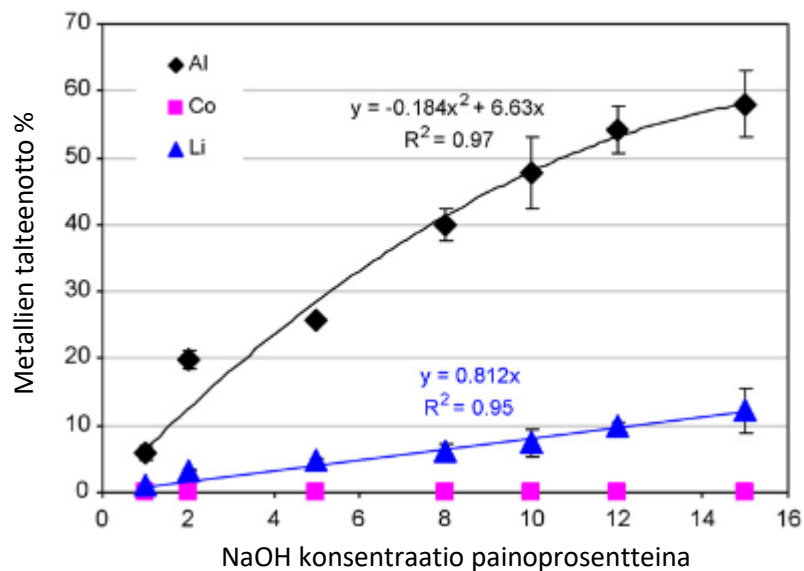
Taulukko IV. Litiumioniakun katodin ja anodin metallikoostumus painoprosenteina. (mukaanl. Ferreira et al., 2009)

Materiaali	Co	Al	Cu	Li	Hg	Pb	Cd
Katodi	43.3	10.2	0.7	5.0	1.3	<0.005	0.010
Anodi	0.047	0.054	40.7	0.5	<0.15	<0.005	<0.001

Koostumuksesta huomataan, että on teknillisessä mielessä kannattavaa erottaa katodi ja anodi toisistaan jo purkamisvaiheessa, koska täten kupari saadaan erotettua jo varhaisessa vaiheessa. (Ferreira et al., 2009).

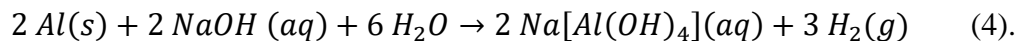
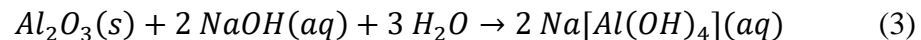
5.2.1 Natriumhydroksidi

Kokeellisessa tutkimuksessa (Ferreira et al., 2009) testasi katodimateriaalista saadun hienonnetun näytteen liuottamista natriumhydroksidilla (NaOH), jotta löydettäisiin optimaalinen aika liuotukselle. Alumiinin liukeneminen NaOH:lla on todella nopeaa ensimmäisen 40 minuutin aikana. Lämpötila ei vaikuta käytännössä laisinkaan aineiden liukenevuuteen (Ferreira et al., 2009). Konsentraation kasvattaminen lisäsi alumiinin liukenemista noin 15 % NaOH väkevyyteen asti (Kuva 3). Kuvasta 3 nähdään myös, että kaikki koboltti ja suurin osa litiumista eivät lienneet. Täten alumiini voidaan erottaa katodimateriaalista melko selektiivisesti, kun se pestään natriumhydroksidilla. (Ferreira et al., 2009) Alumiinin lisäksi myös rauta-ionit saadaan poistettua liuotuksesta natriumhydroksidin avulla. Muuttamalla pH-arvoa lisäämällä natriumhydroksidia (Chen et al., 2015) sai rauta-ionit häviämään rikkihappoliuotuksen yhteydessä.



Kuva 3. Alumiinin, koboltin ja litiumin talteenotto prosentit natriumhydroksidin konsentraation funktiona. (T = 50 °C, kiinteän ja nesteen suhde = 1:10 g/mL ja t = 1 h). (mukaillen Ferreira et al., 2009)

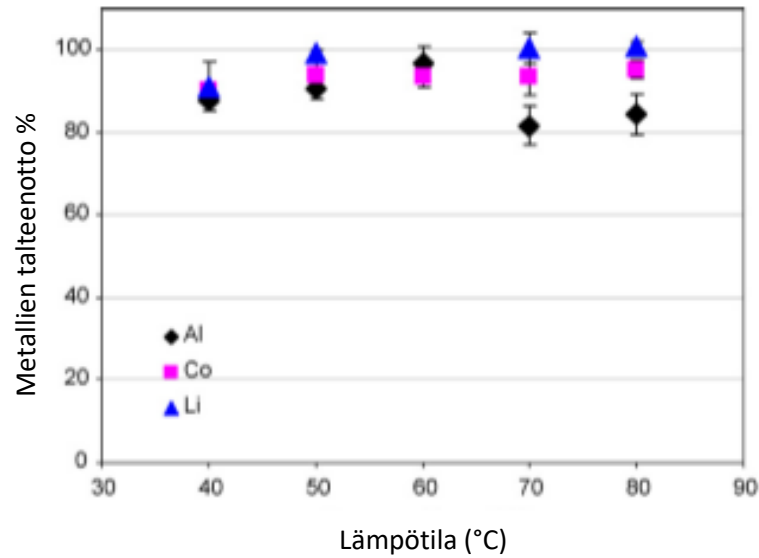
Kuten kuvasta 3 nähdään, alumiinin saanto vaihteli 5 % ja 60 % välillä. Litiumia erotettiin maksimissaan noin 12 %. NaOH liuotuksessa alumiinia liukenee metallisena alumiinina (Al), mutta myös dialumiinitrioksidina (Al₂O₃). Reaktiot, joissa alumiini reagoi NaOH:n kanssa ovat: (Ferreira et al., 2009)



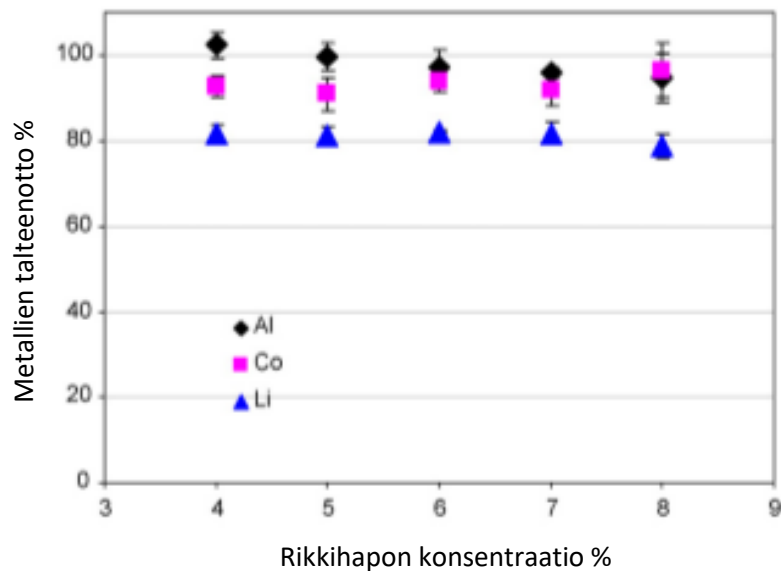
Kaavoista (3) ja (4) ja kuvasta 3 nähdään, että natriumhydroksidin konsentraation lisääminen lisää alumiinin liukenemistä. Natriumhydroksidin konsentraation kasvattaminen 1 %:sta 10 %:in lisää myös Na[Al(OH)₄] vesifaasin stabiilista aluetta. Lämpötilan vaikutus on melko vähäinen. Tämä huomattiin, kun kokeen toistettiin 30 °C ja 50 °C lämpötiloissa. Kun katodimateriaalia liuotettiin kaksi kertaa 10 % NaOH:lla, jonka lämpötila oli 30 °C, ja kiinteän ja nestemäisen faasin suhde oli 1:30 g/ml, saatiin alumiinin osuus pudotettua 10.2 %:sta 2.1 %. Täten alumiinista saatiin poistettua lähes 80 %. (Ferreira et al., 2009)

5.2.2 Rikkihappo

Rikkihapon kanssa suoritettavassa happoliuotuksessa alumiinin, koboltin ja litiumin talteenotto on todella tehokasta konsentraatiosta ja lämpötilasta riippumatta jokainen metalli saatiin talteen noin 90 % tehokkuudella. Onkin syytä saada alumiini mahdollisimman nopeasti erotettua seoksesta, koska se aiheuttaa kierrätysprosessin kiteytysvaiheessa arvokkaammille metalleille kontaminaatoriskin. Koboltin, alumiinin ja litiumin liukenemistä rikkihappouutossa on kuvattu kuvissa 4 ja 5. (Ferreira et al., 2009)



Kuva 4. Lämpötilan vaikutus 6 % rikkihapon litiumin, koboltin ja alumiinin uuttoon. Vetyperoksidin (H_2O_2) osuus 1% ja kiinteä/neste suhde 1:30 g/ml. (mukaiillen Ferreira et al., 2009)



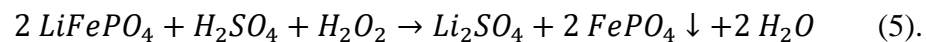
Kuva 5. Rikkihapon (H_2SO_4) konsentraation vaikutus metallien talteenottoon. Lämpötila kokeen aikana oli 60 °C, H_2O_2 osuus 1 % ja kiinteä/neste suhde 1:30 g/ml. (mukaiillen Ferreira et al., 2009)

Rikkihappoliuotuksen jälkeen liuotuksesta saatu massa voidaan suodattaa ja jäljelle jäänyt jäte pestään ionisoimattomalla vedellä, jotta kaikki metallit saataisiin talteen mahdollisimman tehokkaasti. Liuotuksen jälkeistä saostusta varten metallien konsentraatiot voidaan määrittää ICP-OES:llä. (Chen et al., 2015)

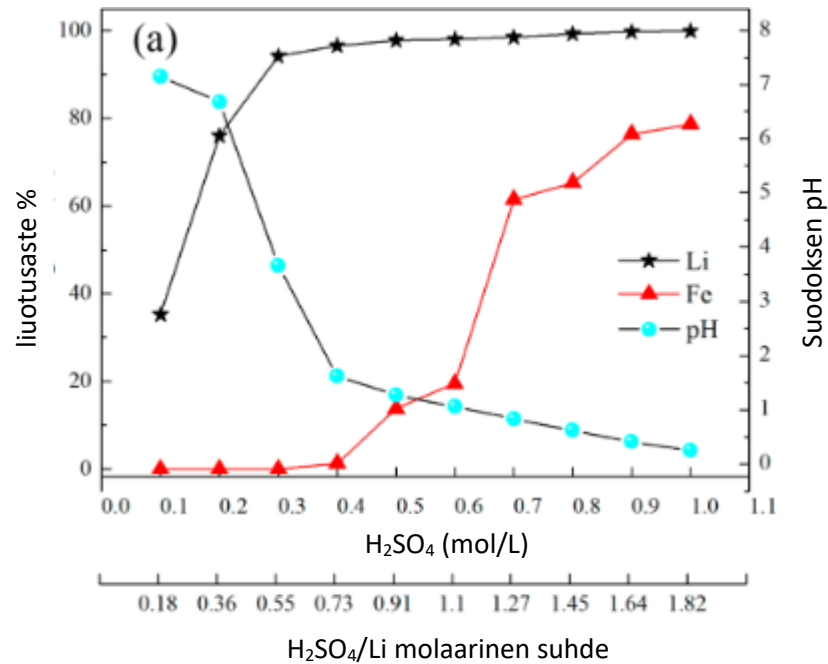
5.3 Litium-rautafosfaattiakku ja rautafosfaatin erotus litiumista happoliuotuksella

Litiumioniakkujätteelle on kehitelty prosesseja, joilla kobolttia ja nikkeliä saadaan akuista kierrätettyä. Nämä menetelmät sopivat kuitenkin vain akuille, joissa on nikkeliä ja kobolttia. Litium-rautafosfaattiakku on kuitenkin hyvin suosittu akkutyyppejä, jonka kysyntä kasvaa sähköautojen yleistyessä. (X. Li et al., 2017) Litium-rautafosfaattiakun etuna on korkeampi purkautumisvirta. Se on myös turvallisempi korkeissa lämpötiloissa, kun muut litiumioniakkutyypit, koska happihäviö aiheuttaa muissa akkutyypeissä usein eksotermisiä reaktioita. (“Harding Energy | Lithium Ion batteries | Lithium Polymer | Lithium Iron Phosphate,” 2018)

Kokeellisessa litium-rautafosfaattiakun rikkihappoliuotuksessa (H. Li et al., 2017) 5 g akun katodimateriaalia (LiFePO_4) sekoitettiin erilaisiin määriin rikkihappoa ja vetyperoksidia. Seosta sekoitettiin 200 rpm. Liuotuksen aikana Fe^{2+} hapettuu Fe^{3+} :ksi vetyperoksidin avulla. Fe^{3+} ionit reagoivat PO_4^{3-} kanssa muodostaen rautafosfaattia (FePO_4). Koko happoliuotusprosessissa tapahtuva reaktio on muotoa



Kuten reaktiosta (5) nähdään, erottuvat litium ja rauta toisistaan jo liuotusvaiheessa. Jotta litiumin ja raudan erottelu liuotusvaiheessa olisi mahdollisimman tehokasta, täytyy suodoksen pH arvo säätää optimaaliselle tasolle. Tätä on kuvattu tarkemmin kuvassa 6. (H. Li et al., 2017)

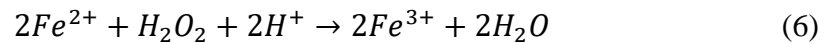


Kuva 6. Rikkihapon konsentraation vaikutus suodoksen pH arvoon ja litiumin sekä raudan erotuksen tehokkuuteen. (mukaiillen H. Li et al., 2017)

Kun rikkihapon konsentraatiota nostettiin 0.3 M kasvoi litiumin liuotusaste yli 90 %. Samalla suodoksen pH laski arvoon 3.66. Raudan liuotusaste pysyi kuitenkin todella matalana (0.0027 %). Kun rikkihapon konsentraatiota nostettiin 1.0 M, nousi raudan liuotusaste arvoon 78.39 %. Kasvu on todella suurta verrattuna litiumiin, jonka erotusaste nousi rikkihapon konsentraatiota nostettaessa vain noin 4 %. (H. Li et al., 2017) Koska rauta ei ole halutuin, eikä kallein metalli, joita akuista löytyy, ei sen kierrättäminen ole yhtä kannattavaa kuten esimerkiksi litiumin. Kuvasta 6 huomataankin, että paras väkevyys litium-rautafosfaattiakun rikkihappoliuotukselle on noin 0.3 M liuos. Tätä suuremmilla väkevyyksillä rautakin saadaan liuotettua, mutta kokonaisprosessin kannalta voi olla hyödyllistä päästä raudasta eroon jo liuotusvaiheessa kuten edellä kuvatussa prosessissa.

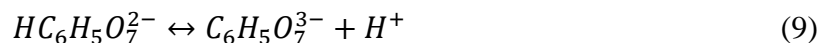
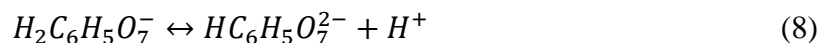
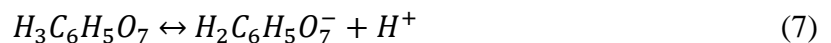
Litium-rautafosfaattiakujätteen happoliuotuksessa vetyperoksidia (H₂O₂) käytetään paljon hapettimena. Se auttaa muiden katodimateriaalien kierrätyksessä litiumin, koboltin, mangaanin kuparin ja nikkelin liukenemistä. Kokeellisesti (H. Li et al., 2017) suorittamassa testissä

kokeiltiin erilaisia H_2O_2/Li suhteita litiumrautafosfaatin happoliuotuksen ajaksi. Koeaika oli 120 min, lämpötila $60\text{ }^\circ\text{C}$, kiinteä/neste suhde 10 ml/g ja rikkihapon molaarisuus 0.3 M. Vetyperoksidi toimii inhibiittorina raudan liuotuksessa. Tämä johtuu siitä, että vetyperoksidi muuttaa kaksiarvoiset rautaionit kolmearvoisiksi yhtälön (6) mukaisesti. Kolmearvoiset rautaionit puolestaan saostuvat helposti rautafosfaatiksi $FePO_4$. Kun H_2O_2/Li suhde nousi arvosta 0 arvoon 2.07, kasvoi litiumin liukenemisaste 45 %. Raudan liukenemisaste laski samalla arvosta 36.75 % arvoon 0.0024 %. (H. Li et al., 2017)



5.4 Orgaanisten happojen käyttö happoliuotuksessa

Orgaanisten happojen etu perinteisiin epäorgaanisiin happoihin on se, että ne ovat ympäristöystävällisempiä. Epäorgaanisten happojen tavoin, miedommilla orgaanisilla hapoilla voidaan erottaa litiumioniakkujätteen metallit yli 90 % tehokkuudella. (Golmohammadzadeh et al., 2017) Tämä tehokkuus johtuu suurista H^+ -ionien määrästä liuottimessa. Sitruunahappo dissosioituu kolmessa asteessa. Nämä asteet on esitelty reaktioissa 7, 8 ja 9.

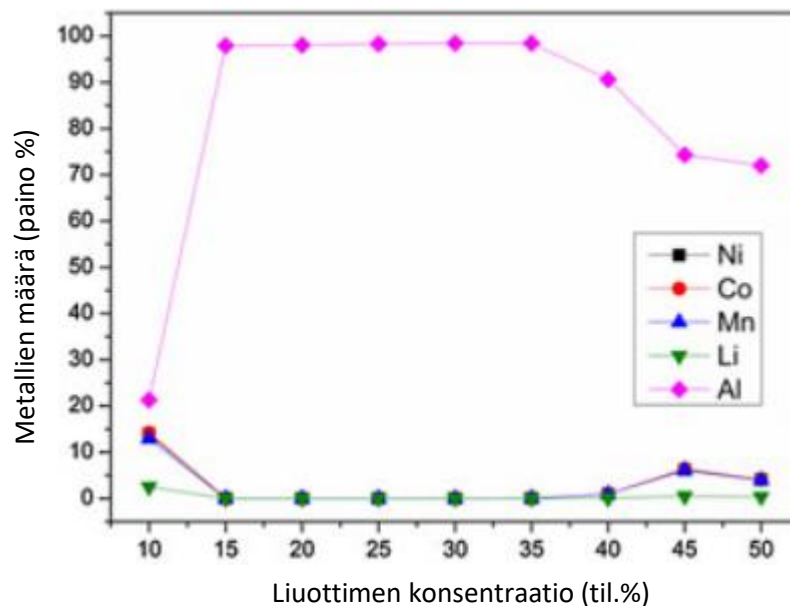


Sitruunahappo Orgaanisia happoja käytettäessä liuottimina, täytyy reaktioon lisätä vetyperoksidia. Vetyperoksidin vaikutusta kobolttiin on kuvattu reaktiossa 10. Vetyperoksidin vaikutusta liuotukseen on tutkittu muun muassa omena-, sitruuna ja asparagiinihapon kanssa. (Nayaka et al., 2015) Vetyperoksidin vaikutusta kobolttiin on kuvattu reaktioissa 10 ja 11. (Golmohammadzadeh et al., 2017)

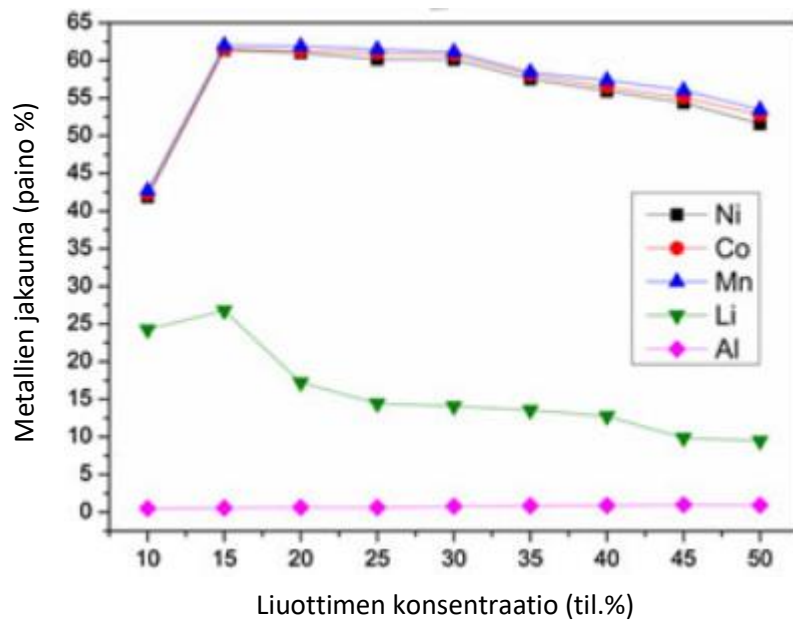


Orgaanisten happojen, kuten sitruunahapon suuri liukenemisaste, perustuu hapon heikkoon tasapainovakioon hapon dissosioitumisessa. Happojen vaikutuksesta akkujätteen halutut metallit muodostavat vähemmän komplekseja orgaanisen hapon anionin kanssa, mikä auttaa myöhemmin haluttujen metallien saostuksessa. Hyvän liukenemisasteen vuoksi orgaanisten happojen käytöllä voidaan mahdollisesti korvata vahvojen epäorgaanisten happojen käyttö. (Nayaka et al., 2015) Vaikka orgaaniset hapot ovat epäorgaanisia happoja kalliimpia, on niiden käyttö kuitenkin tulevaisuudessa mahdollista edellä kuvattujen seikkojen vuoksi.

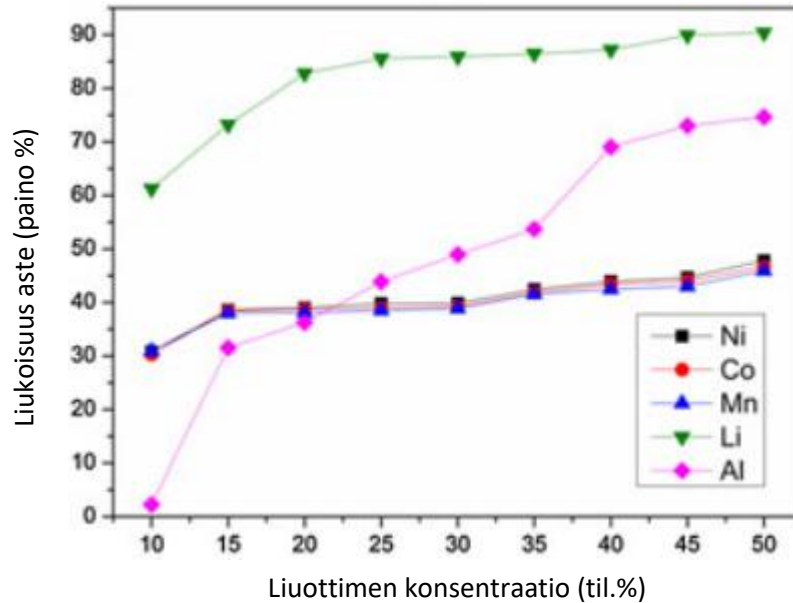
Käytetyn litiumioniakun katodimateriaali voidaan käsitellä orgaanisella liuottimella. Tämän avulla saadaan eroteltua katodin alumiinikuori aktiivisesta katodimateriaalista. Kokeellisesti tehdyssä tutkimuksessa katodimateriaalia liuotettiin 15 %:lla liuottimella 180 minuuttia. Kokeen lämpötila oli 40 °C ja kiinteä/neste suhde oli 125 g/L. Kokeen jälkeen aktiiviseen katodimateriaaliin jäi pääosin koboltti, nikkeli ja mangaani. Näiden metallien moolinen suhde aktiivisessa katodimateriaalissa oli lähes 1:1:1. Epäpuhtaudet kuten rauta, kupari ja alumiini saatiin poistettua 98 % tehokkuudella. Liuotuksen tuloksia on esitelty kuvissa 7, 8 ja 9. (Zhang et al., 2013)



Kuva 7. Happoliuotuksen jälkeen erotetun katodin alumiinikuoren metallinen koostumus liuottimen konsentraation funktiona. Lämpötila kokeessa 40°C ja kiinteä/neste suhde 125 g/L. (Zhang et al., 2013)



Kuva 8. Aktiiviseen katodimateriaaliin jääneet metallit liuottimen konsentraation funktiona. Lämpötila kokeessa 40°C ja kiinteä/neste suhde 125 g/L. (Zhang et al., 2013)



Kuva 9. Happoliuotuksesta saadun liuoksen sisältämien metallien liukoisuusasteet (paino %) orgaanisen liuottimen (15 %) konsentraation (til.%) funktiona. Lämpötila kokeessa 40°C ja kiinteä/neste suhde 125 g/L. (Zhang et al., 2013)

Orgaaninen happo voidaan käyttää uudelleen seuraavissa erotusvaiheissa. Tätä ei voida tehdä esimerkiksi epäorgaanisten happojen kanssa. Myös reaktiolämpötila on matalampi. Orgaaninen happo liuottimena vähentää täten ympäristöhaittoja. (Zhang et al., 2013)

6 Saostaminen litiumioniakkujätteen kierrätyksessä

Pelkästään happoliuotuksen avulla eri metallien erottelu olisi aivan liian kallista. Metallionit täytyy liuotuksen jälkeen erottaa syntyneestä liuoksesta. Erottelu voidaan suorittaa erilaisilla prosesseilla. Käytettyjä yksikköprosesseja ovat sähkökemiallinen prosessi, neste-nesteutto ja saostaminen. Näistä saostaminen on käytetyin. Saostamisen etuna on edullisuus verrattuna esimerkiksi neste-nesteuttoon. Saostusprosessissa talteen otettu metallisuola voi olla oksidi, jossa on eri metalleja (LiCoO_2), tai vain yksi metalli (Li_2CO_3). (Cai et al., 2014)

Saostamisessa erityisen tärkeää on tuntea optimaaliset olosuhteet. Vääränlaiset olosuhteet ja ymmärrys prosessin toiminnasta voi johtaa heikompaan talteenottoon sekä halutun tuotteen

puhtauden heikentymiseen. Ongelmana saostusprosessissa voi olla litiumioniakkujätteen erilaisuus. Esimerkiksi, jos akkujen katodimateriaalit ovat samat, mutta niiden suhde on erilainen, voi optimaaliset olosuhteet olla erilaisia. Jotta saostaminen voitaisiin suorittaa mahdollisimman hyvissä olosuhteissa, täytyy tarkkailla saostuksen niin sanottua kiinteä-neste tasapainoa. Kun saostusprosessia suunnitellaan kiinteä-neste tasapainon kannalta, kiinnitetään huomio ensimmäiseksi prosessissa olevien komponenttien faasikäyttäytymiseen. Faasikäyttäytymistä voidaan visualisoida esimerkiksi faasidiagrammilla. Koska kokonaisen liukoisuuteen perustuvan faasidiagrammin kartoitus on haastavaa, kannattaa saostuksen suunnittelussa keskittyä vain tärkeimpiin komponentteihin. (Cai et al., 2014)

6.1 Raudan saostaminen rautafosfaattiakun katodimateriaalista

Happoliuotuksen jälkeen happamaan litiumrautafosfaattiin (LiFePO_4) lisättiin natriumhydroksidia. Saostuksen syöttö koostuu Li^+ , Na^+ , Fe^{3+} , H^+ , OH^- , SO_4^{2-} ja PO_4^{3-} ioneista. Rauta saostuu pääosin rautafosfaattina (FePO_4) tai rautatrihydroksidina ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), kun pH-arvo nousee yli 2,15. Koska saostusprosessissa käytetään paljon vettä, rautafosfaatti kiteytyy dihydraattina ($\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Rauta haittaa halutun litiumin saostusta huomattavasti, koska rautafosfaatti ja rautatrihydroksidi saostuvat käytännössä aina ennen litiumyhdisteitä. (Cai et al., 2014) Rauta syötössä haittaa myös samoin myös muiden arvokkaampien metallien kierrätystä. Natriumhydroksidin määrällä voidaan säädellä, mitkä yhdisteet saostuvat. Oikealla määrällä saadaan kaikki rauta saostettua liuksesta pois. Natriumhydroksidin määrän vaikutusta saostukseen sekä kokeellisten tutkimusten tuloksia, joissa rautaa saostettiin rikkihapolla liuotetusta katodimateriaalista, on esitelty taulukoissa V ja VI. (Cai et al., 2014)

Taulukko V. Kokeelliset tulokset natriumhydroksidin vaikutuksesta raudan saostamisprosessiin. (mukaillen Cai et al., 2014)

Näyte	V(NaOH) (mL)	pH	c (Li ⁺) (ppm) ennen vai jälkeen saostuksen?	Jäljellejäänyt osa (Li ⁺) (%)	c (Fe ⁺) (ppm)	Jäljelle jäänyt osa (Fe ⁺) (%)	kiinteä massa (g)
1	6	1.77	63.0	96.3	47.7	9.0	0.147
2	6.5	2.02	62.5	95.9	14.6	2.8	0.152
3	7	2.15	62.4	96.2	8.07	1.5	0.157
4	7.5	3.40	61.3	94.9	0.12	0.0	0.158
5	8	5.44	61.4	95.5	0.07	0.0	0.143
6	8.5	8.29	61.1	95.5	0.44	0.1	0.133
7	9	11.3	60.6	95.2	0.13	0.0	0.111
8	10	12.5	60.7	96.3	0.11	0.0	0.111

Taulukko VI. Tulokset kokeesta, jossa liuotettiin 20 mg saostuksessa saatuja kiinteitä aineita rikkihappoon, jotta kaikki litium saadaan talteenotettua. Rikkihapon määrä oli 50 mL ja väkevyys 0.1 M. (mukaillen Cai et al., 2014)

Näyte	Li ⁺ konsentraatio (ppm)	Fe ⁺ konsentraatio (ppm)
3	0.00	146.4
5	0.00	150.4
6	0.03	168.9
7	0.04	199.0

Taulukoista V ja VI huomataan, että oikea pH arvo saostukseen on näytteen 4 arvo 3.40. Tässä arvossa natriumhydroksidia on saostamisprosessissa sellainen määrä, että kaikki rauta saadaan eroteltua. Taulukosta V nähdään, että litiumia ei ole vielä saostunut kyseisessä pH arvossa, koska vielä näytteessä 5 Li⁺ konsentraatio on 0.00, vaikka pH liuoksessa on jo 5.44.

6.2 Alumiinin ja kuparin saostaminen

Litiumioniakkujen kierrätyksessä saostettavaan liuokseen pääsee epäpuhtauksia, joista tärkeimpiä ovat alumiini ja kupari. Nämä epäpuhtaudet on otettava huomioon saostamisprosessissa, ettei tärkeimpien metallien talteenotto kierrätysprosessissa kärsi. Alumiinin ja kuparin saostaminen litiumioniakkujätteestä on vaikeampaa kuin raudan. Toisin kun rauta, alumiini ja kupari eivät saostu yhtä matalassa pH:ssa. Alumiinin ja kuparin saostumiskäyttäytymistä verrattuna akkujätteen muihin metalleihin on kuvattu taulukossa VII. (Zou et al., 2013)

Taulukko VII. Erilaisten akkujätteestä saatujen metallien pH arvoja, joissa metallit saostuvat. pH_{alussa} tarkoittaa sitä pH-arvoa, jossa kyseinen metalli alkaa saostua ja vastaavasti $pH_{lopussa}$ tarkoittaa pH-arvoa, jossa metalli on saostunut. c_{max} kuvaa puolestaan konsentraation arvoa, jossa metalli alkaa saostua. (mukaiillen Zou et al., 2013)

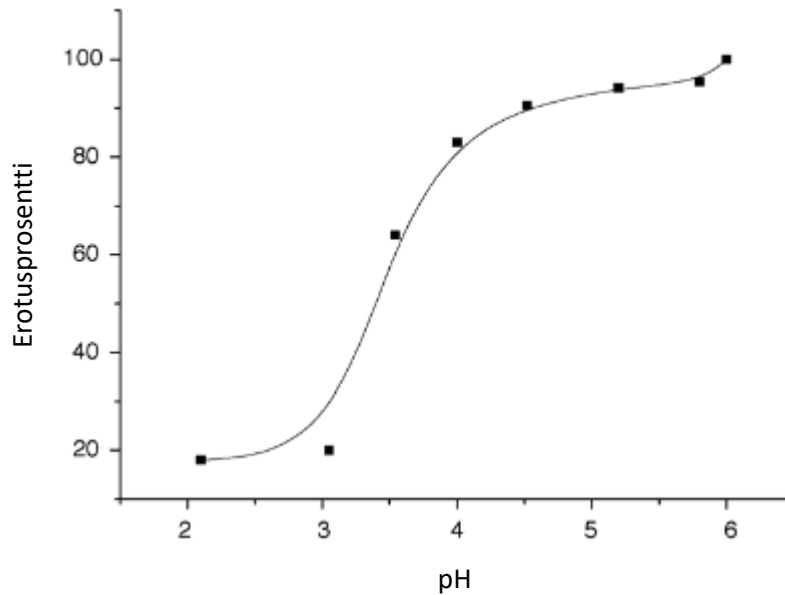
Aine	Liukoisuustulo	c_{max} (M)	c_{min} (M)	pH_{alussa}	$pH_{lopussa}$
$Fe(OH)_3$	$2.79 \cdot 10^{-39}$	1.00	$1 \cdot 10^{-5}$	1.149	2.815
$Al(OH)_3$	$3.00 \cdot 10^{-30}$		$1 \cdot 10^{-5}$		4.49
$Cu(OH)_2$	$2.00 \cdot 10^{-20}$		$1 \cdot 10^{-5}$		6.65
$Ni(OH)_2$	$5.48 \cdot 10^{-15}$	2.667	$1 \cdot 10^{-5}$	5.156	8.869
$Co(OH)_2$	$5.92 \cdot 10^{-15}$	2.667	$1 \cdot 10^{-5}$	6.673	9.386
$Mn(OH)_2$	$2.00 \cdot 10^{-13}$	3.200	$1 \cdot 10^{-5}$	7.398	10.151
$Fe(OH)_2$	$4.87 \cdot 10^{-17}$	1.00	$1 \cdot 10^{-5}$	5.844	8.344

Taulukosta VII huomataan, että kuparin saostuminen haittaa nikkelin saostamista. Kaikki kupari saostuu vasta pH arvolla 6.65. Nikkeli kuitenkin alkaa saostumaan jo pH arvolla 5.156. Nikkelin konsentraatio on siis pidettävä mahdollisimman matalana, kun epäpuhtauksia saostetaan akkujätteestä pois. Nikkeli ei kuitenkaan ole yleinen metalli nykypäivän litiumioniakuissa, joten sen pitoisuus liuotettavissa akkujätteissä on todennäköisesti pieni ja siksi sitä voidaan olettaa saostuvan kuparin sekaan vähän. (Zou et al., 2013)

7 Neste-nesteutto litiumioniakkujen kierrätysprosessina

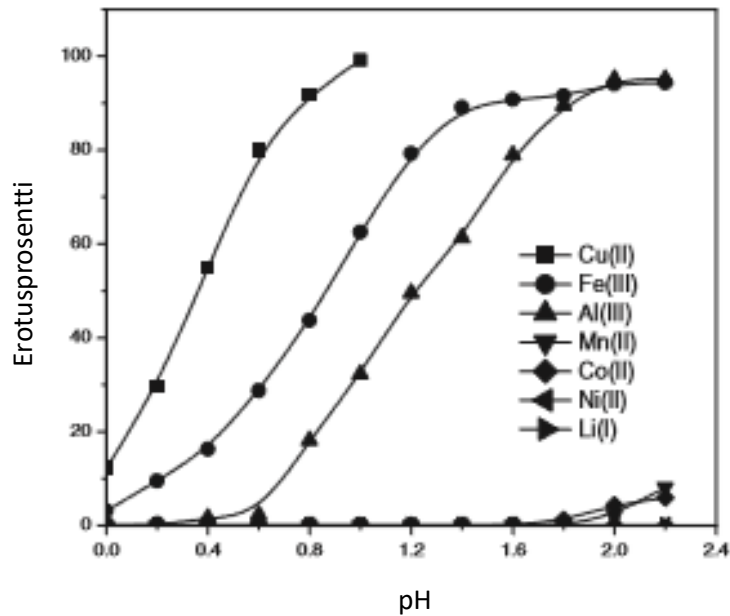
Neste-nesteuton on todettu kokeellisesti olevan tehokas erotuskeino happoliuotuksesta saadulle katodimateriaaleista koostuvalle liukselle. Neste-nesteuttoa on teollisesti käytettyin hydrometallurginen erotusmenetelmä. Sitä on tutkittu paljon erilaisissa metallien kierrätysprosesseissa.

Neste-nesteuttoa on tutkittu usealla eri orgaanisella faasilla. Orgaaninen faasi koostuu reagenssista ja laimentimesta. Laimennin on usein kerosiinia. Reagensseja ovat puolestaan esimerkiksi CYANEX 302, HDEHP, PC-88A ja CYANEX 272. Näistä liuottimista CYANEX 272 toimii metallien erotuksessa, jopa tehokkaammin kun saostaminen. CYANEX 272 on dialkyylifosfiinihappoa. CYANEX 272:n vahvuus on sen voimakas metalli-ionien erotuskyky happamista liuksista. Sillä on myös korkea selektiivisyys, mikä auttaa haluttujen metallien talteenotossa. (Nayl et al., 2015) Kuitenkin esimerkiksi kuparin erotukseen CYANEX 272 ja PC-88A soveltuvat huonosti, jos kupari halutaan erottaa puhtaasti. Rauta-ionit (Fe^{+3}) erottuvat kuparin kanssa samoissa pH-arvoissa. (Gotfryd and Pietek, 2013) Tämän takia rauta-ionit on poistettava ennen neste-nesteuttoa. Jos kierrätysprosessissa ei ole saostamista, voidaan alumiini ja rauta erottaa lisäämällä liukseen natriumhydroksidia. Rauta- ja alumiini-ionit voidaan suodattaa pois rauta- ja alumiinihydroksidina. (Nan et al., 2005) CYANEX 272:n avulla koboltista voidaan erottaa yli 95 % kobolttisulfaattina. Kuvasta 10 nähdään koboltin erotusasteita neste-nesteutossa.



Kuva 10. pH-arvon vaikutus koboltin erotukseen neste-nesteuutossa. Uutossa käytettiin 10 % CYANEX 272 sekoitettuna kerosiiniin. Organisen ja vesiliuosfaasin suhde oli 1/1 ja uuton aika 1 minuutti. Neste-nesteuutto suoritettiin huoneenlämmössä. (mukaillen Nan et al., 2005)

Toinen liuotin, jolla on korkea selektiivisyys, on Acorga M5640. Acorga M5640 koostuu 5-nonyyli-salisyylialdoksiimista ja 2,4,4-trimetyyli-1,3-pentaanidioli isobutyraatista. Sen vahvuus on puolestaan korkea selektiivisyys varsinkin tiettyjen kationeiden ja epäpuhtauksien kanssa. Epäpuhtauksista varsinkin rauta Fe (II, III), kupari Cu (II) ja alumiini Al (III) erottuvat Acorgan avulla hyvin alhaisissa pH arvoissa. Sen sijaan mangaani, koboltti, nikkeli ja litium erottuvat huonosti. Tämä on esitelty paremmin kuvassa 11. Acorga M5640 soveltuu hyvin alumiinin, kuparin ja raudan erotukseen litiumioniakkujätteestä. (Nayl et al., 2015)



Kuva 11. pH-arvon vaikutus eri metalli-ionien erotukseen 20 % kerosiiniin sekoitetun Acorga M5640:n avulla. Neste-nesteuuton aika 5 minuuttia ja lämpötila 30 °C. (mukaiillen Nayl et al., 2015).

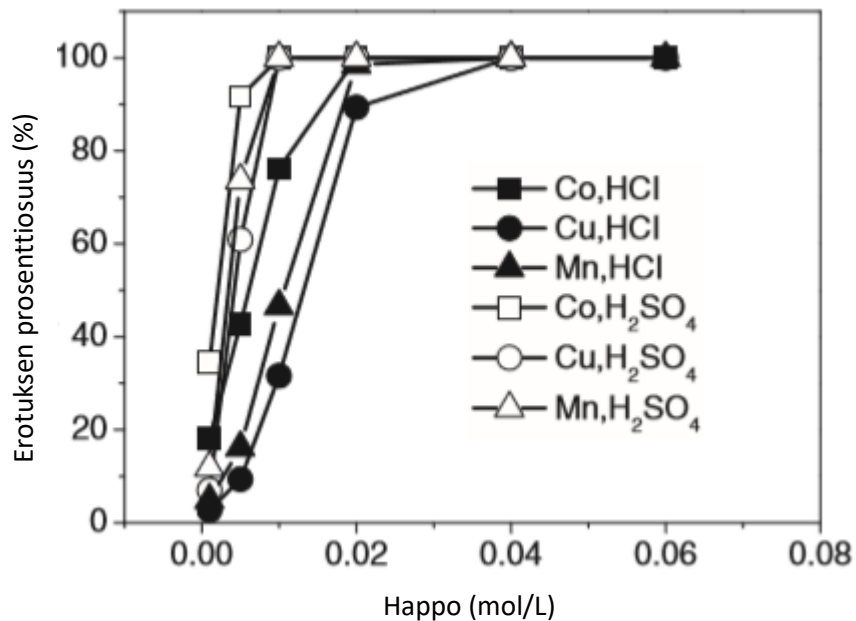
7.1 Kuparin erotus neste-nesteuutolla

Ennen neste-nesteuuttoa akkujätteestä saadusta happoliuksesta voidaan saostaa rauta ja alumiini pois, kuten on esitetty (Wang et al., 2012) suoritetuissa tutkimuksissa. Täten ainoa vähemmän haluttu metalli uuttovaiheessa on enää kupari. Kokeellisesti suoritettussa neste-nesteuutossa tutkittiin mangaanin, kobolttin ja kuparin erotusta uuttamalla. Liuottimina kokeessa käytettiin CYANEX 272 ja PC-88A. Molempien faasien metalli-ionien konsentraatio säädettiin arvoon 0.004 mol/l. Uuton jälkeen metallit stripattiin suolahapolla. (Wang et al., 2012)

Järjestys, jossa kupari, mangaani ja koboltti saadaan erotettua, on $Mn > Co \geq Cu$. Jos neste-nesteuuttoprosessiin lisättiin natriumsulfaattia Na_2SO_4 , saadaan järjestystä muutettua hieman. Kun natriumsulfaatin konsentraatio on yli 0.1 M, muuttuu järjestys muotoon $Mn > Cu > Co$. Tämä ilmiö johtuu metalli-ionien muodostamista komplekseista natriumsulfaatissa olevan sulfaatti-ionin SO_4^{2-} kanssa. Nämä kompleksit pysyvät uuton aikana vesiliuosfaasissa. (Wang et al., 2012) Tästä voidaan päätellä, että jos prosessiin lisätään suolaa, sillä voidaan vaikuttaa

neste-nesteuuttoprosessiin. Jos kupari halutaan erotella ja ottaa talteen muiden metallien tavoin, voi natriumsulfaatti auttaa uuttoprosessissa kuparin saantoa. Suolan lisäystä prosessiin ei kuitenkaan tarvitse tehdä, jos liuotin valitaan siten, että kupari saadaan eroteltua helposti. Kuvan 11 perusteella esimerkiksi Acorga M5640 on tällainen liuotin.

Uuttoprosessin jälkeen metallit pitää vielä erotella saaduista faaseista. Tämä voidaan tehdä lisäämällä jotain happoa esimerkiksi suola- tai rikkihappoa eroteltuun orgaaniseen faasiin. Tätä vaihetta on kuvailtu paremmin kuvassa 12.



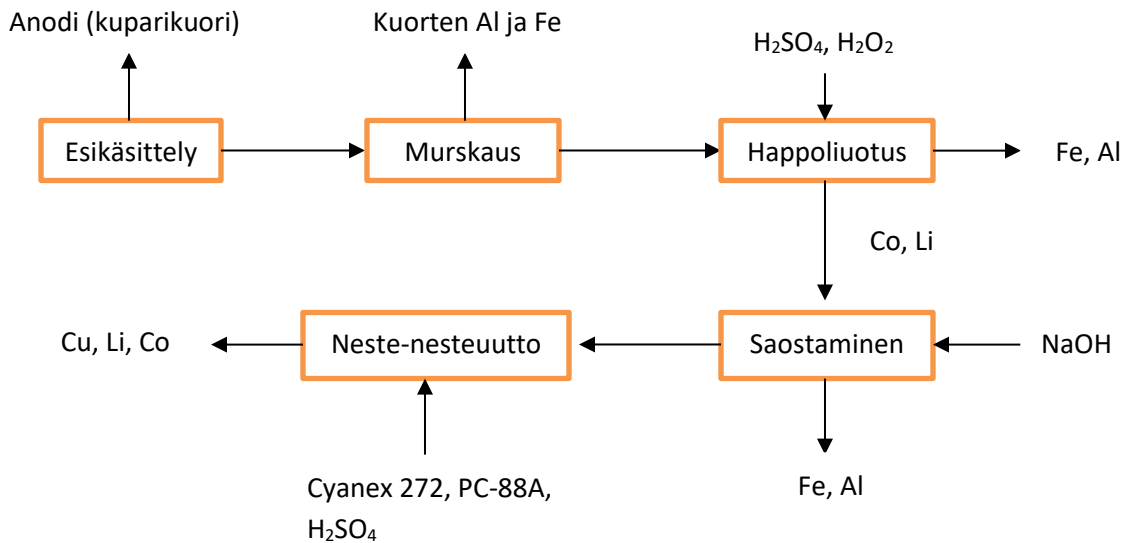
Kuva 12. Kuparin, koboltin ja mangaanin erotus neste-nesteuutossa saadusta orgaanisesta faasista. Happoina käytettiin suola- ja rikkihappoa. Orgaanisessa faasissa oli 0.05 M Cyanex 272:ta ja PC-88A:ta. Neste-nesteuutossa käytettiin 60 ml Cyanex 272:n ja PC-88A:n sekoitusta sekä 50 ml vesiliuosfaasia. pH kokeen aikana oli 4.85 ja natriumsulfaatin konsentraatio 0.35 M. (mukaillen Wang et al., 2012)

Kuvasta 12 havaitaan, että rikkihappo toimii erotuksessa suolahappoa pienimmillä väkevyyksillä. Rikkihapolla saadaan 100 % kuparista erotettua, kun rikkihapon konsentraatio on vain yli 0.01 M. Kun suolahapon konsentraatio on 0.02 M, saadaan kuparista eroteltua vain

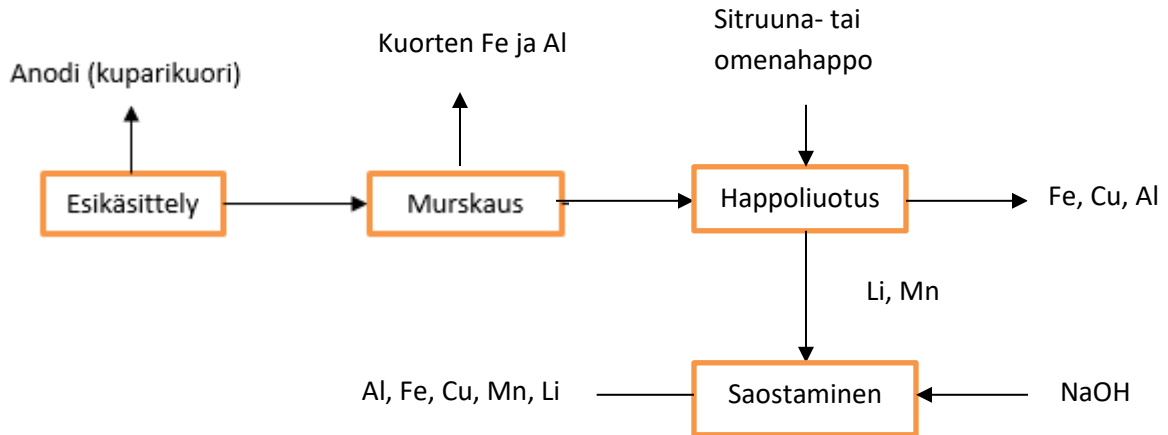
89 %. Tämä on huomattavasti pienempi osuus tuplasti väkevämmällä hapolla. Täten rikkihappo on kyseisessä prosessissa parempi vaihtoehto. (Wang et al., 2012)

8 Kokonaisprosessit litiumioniakkujen kierrätykseen

Litiumioniakkujen kierrätys alumiinin, kuparin ja raudan näkökulmasta voidaan suorittaa monella eri tapaa. Happoliuotuksen jälkeen saatu liuos voidaan käsitellä erilaisilla kemiallisilla yksikköprosesseilla. Tärkein kysymys on, mitä näistä metalleista halutaan talteen puhtaana. Kaksi mahdollista erilaista kierrätysprosessia, on esitelty kuvissa 13 ja 14.



Kuva 13. Litiumioniakun kierrätysprosessi, joka keskittyy kuparin, raudan ja alumiinin poistoon. Happoliuotuksessa käytetään liuottimena rikkihappoa. (mukaiillen Xu et al., 2008)



Kuva 14. Litiumioniakkujen kierrätysprosessi, jossa ei ole neste-nesteuuttovaihetta ja liuottimena happoliuotuksessa käytetään orgaanista happoa. (mukaiillen Xu et al., 2008)

Prosessin alussa anodi kannattaa erotella suoraan katodista, jolloin anodin kuparilevy saadaan heti eroteltua. Sen jälkeen tärkein valinta on happo, jolla katodimateriaalista liuotetaan metalleja. Jos kierrätysprosessissa on vaiheena neste-nesteutto, kuten kuvassa 13, kannattaa liuotus suorittaa rikkihapolla, koska neste-nesteuutossa tarvitaan myös rikkihappoa erottamaan metallit faaseista. Täten samaa kemikaalia voidaan käyttää kahdessa eri vaiheessa. Liuotus voidaan myös suorittaa laimeammilla liuksilla, koska tämän vaiheen jälkeen on vielä kaksi erotusprosessia, joissa kupari, rauta ja alumiini saadaan eroteltua. Puolestaan kuvan 14 kaltaisessa prosessissa, jossa ei ole uuttoprosessia, kannattaa happoliuotukseen harkita orgaanista happoa. Orgaanisella hapolla päästään korkeaan talteenottoon ja se voidaan käyttää prosessissa uudelleen.

Kuparin rooli kokonaisprosessia ajatellen on hyvin keskeinen. Koska kupari saostuu samoilla pH arvoilla, kun nikkeli, täytyy nikkeliä sisältävien akkujen kierrätyksen olla kuvan 13 kaltaisia. Jos kupari halutaan erottaa nopeasti raudan ja alumiinin kanssa kuvan 14 mukaisessa prosessissa, pH arvo ei saa saostuksen aikana nousta yli 6,65 ennen kuin kaikki kupari on saostettu. Koboltti alkaa saostua jo pH arvolla 6,67. Jos kuitenkin kuparia pidetään arvokkaampana metallina, joka halutaan erottaa sellaisenaan, kannattaa kierrätysprosessiin harkita neste-nesteuuttovaihetta kuten kuvassa 13 on esitelty.

9 Yhteenveto

Tässä työssä on tutkittu erilaisia prosesseja kuparin, raudan ja alumiinin erotukseen litiumioniakkujätteestä. Työ on suoritettu kirjallisuustutkimuksena, ja sen tiedot perustuvat aikaisemmin julkaistuihin tutkimuksiin. Tutkimuksen tarkoituksena on ollut tutkia ja kartoittaa parhaita mahdollisia prosesseja alumiinin, raudan ja kuparin erotukseen. Kyseisten metallien poistaminen helpottaa akkujätteessä olevien arvokkaampien metallien, kuten litiumin, koboltin ja nikkelin, erotusta. Tämän lisäksi tutkittiin, onko kuparin, alumiinin ja raudan kierrättäminen kannattavaa. Tutkimuksen perusteella voidaan päätellä alumiinin ja kuparin kierrättämisen olevan kannattavaa, koska ne ovat akkujen valmistuksessa suurimmat päästöjen aiheuttajat materiaalien puolesta.

Tutkimuksessa on huomattu, että akkujen kierrätyksessä yksi keskeinen ongelma on niiden erilaisuus. Litiumioniakuissa käytetään monia erilaisia materiaaleja katodeissa. Tämän lisäksi akuilla ei ole standardimalleja, joka helpottaisi niiden purkamista. Anodin ja katodin erottaminen toisistaan purkuvaiheessa helpottaisi kierrättämistä huomattavasti, koska anodi on pääosin vain kuparia ja hiiltä. Näin suurin osa litiumioniakkujen kuparista saataisiin kierrätettyä jo ennen kemiallisia prosesseja. Myös hyvin suunniteltu esikäsittely auttaa kierrätystä huomattavasti. Murskaamalla saadaan katodin alumiinikuori eroteltua halutuista katodimateriaaleista. Jätettä voidaan myös erotella magneettisesti tai rakeistaa.

Happoliuotusta erotusmenetelmänä Li-ioniakkujätteelle on tutkittu paljon erilaisilla hapoilla. Tässä työssä pyrittiin vertailemaan eri happojen ominaisuuksia liuottimina. Epäorgaanisten happojen haittapuolena ovat niiden käytöstä aiheutuvat haitalliset kaasut. Tutkimuksen pohjalta voidaan orgaanisia happoja, kuten sitruuna- ja omenahappo, pitää hyvinä vaihtoehtoina liuottimiksi. Näitä happoja voidaan käyttää prosessissa uudelleen ja niillä saadaan erotettua haluttuja metalleja hyvin akkujätteestä. Happoliuotuksen suurin haittapuoli on kuitenkin se, että liuotuksessa on hankala saada riittävää selektiivisyyttä eri metalleille. Täten erotusta ei ole kannattavaa suorittaa pelkästään liuottamalla, vaan pitää käyttää myös muita puhdistusmenetelmiä.

Saostaminen on varsinkin raudan ja alumiinin kannalta erittäin hyvä erotusprosessi litiumioniakkujätteelle. Tutkimuksen perusteella nämä metallit saostuvat alhaisemmissa pH

arvoissa, kun arvokkaammat metallit. Kuparin kanssa nikkeli aiheuttaa saostamisessa ongelmia, koska ne saostuvat samoissa pH arvoissa. Saostamisen suurin ongelma on kuitenkin otollisten prosessiolosuhteiden määrittäminen. Olosuhteiden pienikin muutos vaikuttaa huomattavasti saadun tuotteen määrään sekä tuotteiden puhtauteen.

Neste-nesteuutto on tärkeä prosessi varsinkin akuissa, joissa on nikkeliä. Uuton vahvuus erotusmenetelmänä on se, että eri metallit saadaan eroteltua hyvällä saannolla ja korkealla puhtaudella. Tämän lisäksi uuton jälkeen orgaanisesta faasista saadaan metallit talteen verrattain laimeilla hapoilla. Neste-nesteuuton ongelma on siinä tarvittavat monet kemikaalit. Näistä kemikaaleista orgaaniset ovat haihtuvia ja palovaarallisia. Tämän lisäksi erilaiset liuottimet kuten CYANEX 272 ja Acorga M5640 lisäävät kierrätysprosessin kustannuksia.

Tutkimuksessa on keskitytty kuparin, raudan ja alumiinin erotukseen, ja vertailtu prosesseja kvalitatiivisesti teknistaloudelliselta kannalta. Kierrättämisen kannattavuudesta tiedetään, että kierrätetyt materiaalit vähentävät kasvihuonepäästöjä ja luonnonvarojen kuluttamista. Esimerkiksi sähköautojen litiumioniakkujen valmistusta varten kierrätetty alumiini vähentää energiankulutusta 33 % (Dunn et al., 2012). Kuitenkaan prosessien kustannuksia ei tässä tutkimuksessa eroteltu. Jatkotutkimuksessa voitaisiin keskittyä kvantitatiiviseen analyysiin kuten energian kulutukseen, päästöihin ja prosessien kustannuksiin. Myös saatujen kierrätettyjen metallien soveltuvuutta esimerkiksi uusien litiumioniakkujen valmistukseen olisi syytä tutkia vielä lisää, jotta saataisiin kokonaisvaltaisempi kuva kuparin, raudan ja alumiinin kierrätyksen kannattavuudesta.

Lähdeluettelo

- Batteries - Environment - European Commission [WWW Document], 2018. URL <http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/legislation.htm> (accessed 5.27.18).
- Boyden, A., Soo, V.K., Doolan, M., 2016. The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries. *Procedia CIRP*, The 23rd CIRP Conference on Life Cycle Engineering 48, 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.100>
- Burnham, A.J., Wang, M.Q., Wu, Y., 2007. Development and Applications of GREET 2.7: The Transportation Vehicle-Cycle Model [WWW Document].
- Cai, G., Fung, K.Y., Ng, K.M., Wibowo, C., 2014. Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 18245–18259. <https://doi.org/10.1021/ie5025326>
- Chen, X., Chen, Y., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., Fan, S., 2015. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries. *Waste Manag.* 38, 349–356. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>
- Chen, X., Ma, H., Luo, C., Zhou, T., 2017. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. *J. Hazard. Mater.* 326, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.021>
- Dewulf, J., Van der Vorst, G., Denturck, K., Van Langenhove, H., Ghyoot, W., Tytgat, J., Vandeputte, K., 2010. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. *Resour. Conserv. Recycl.* 54, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.08.004>
- Dunn, J.B., Gaines, L., Sullivan, J., Wang, M.Q., 2012. Impact of Recycling on Cradle-to-Gate Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Automotive Lithium-Ion Batteries. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12704–12710. <https://doi.org/10.1021/es302420z>
- Ferreira, D.A., Prados, L.M.Z., Majuste, D., Mansur, M.B., 2009. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *J. Power Sources* 187, 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.077>
- Golmohammadzadeh, R., Rashchi, F., Vahidi, E., 2017. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Manag.* 64, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.037>
- Gotfryd, L., Pietek, G., 2013. Contaminants of Post-Leaching Copper Solutions and Their Behavior During Extraction with Industrial Extractants. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49, 133–143. <https://doi.org/10.5277/ppmp130113>
- GRS-Batterien - Batterierecycling - Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien [WWW Document], 2018. URL <http://www.grs-batterien.de/verbraucher/ueber-batterierecycling.html> (accessed 2.6.18).
- Harding Energy | Lithium Ion batteries | Lithium Polymer | Lithium Iron Phosphate, 2018. . Harding Energy.
- Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., Kuang, G., 2017. Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 8017–8024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594>
- Li, X., Zhang, J., Song, D., Song, J., Zhang, L., 2017. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries. *J. Power Sources* 345, 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.118>

- Nan, J., Han, D., Zuo, X., 2005. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *J. Power Sources* 152, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.134>
- Nayaka, G.P., Manjanna, J., Pai, K.V., Vadavi, R., Keny, S.J., Tripathi, V.S., 2015. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. *Hydrometallurgy* 151, 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.006>
- Nayl, A.A., Hamed, M.M., Rizk, S.E., 2015. Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 55, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.006>
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Altimari, P., Abo Atia, T., Toro, L., 2017. Leaching of electrodic powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval. *Waste Manag., Special Thematic Issue: Urban Mining and Circular Economy* 60, 706–715. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.037>
- Pöntinen, P., 2010. Suomen Kuvalehti. *Suomenkuvalehti.fi* 2, 30–40.
- Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J.S., Yang, D.H., Kim, Y.H., 2005. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy* 79, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004>
- ValueWalk: Explaining The Surging Demand For Lithium-Ion Batteries [WWW Document], 2016.
- Wang, F., He, F., Zhao, J., Sui, N., Xu, L., Liu, H., 2012. Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex272, PC-88A and their mixtures. *Sep. Purif. Technol.* 93, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.018>
- Wietelmann, U., Bauer, R.J., 2000. Lithium and Lithium Compounds, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a15_393
- Xu, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J., Liang, B., 2008. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *J. Power Sources* 177, 512–527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>
- Yang, Y., Xu, S., He, Y., 2017. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes. *Waste Manag.* 64, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.018>
- Zeng, X., Li, J., Ren, Y., 2012. Prediction of various discarded lithium batteries in China, in: 2012 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology (ISSST). Presented at the 2012 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology (ISSST), pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ISSST.2012.6228021>
- Zeng, X., Li, J., Singh, N., 2014. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 1129–1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- Zhang, X., Xie, Y., Lin, X., Li, H., Cao, H., 2013. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. *J. Mater. Cycles Waste Manag. Dordr.* 15, 420–430. <http://dx.doi.org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/s10163-013-0140-y>

Zou, H., Gratz, E., Apelian, D., Wang, Y., 2013. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. *Green Chem.* 15, 1183–1191.
<https://doi.org/10.1039/C3GC40182K>