

Matias Matilainen

# LITIUMIONIAKKUJEN KIERRÄTYS

Informaatioteknologian ja viestinnän tiedekunta  
Kandidaatintyö  
Toukokuu 2019

# TIIVISTELMÄ

Matias Matilainen: Litiumioniakkujen kierrätys, Lithium-ion battery recycling  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Sähkötekniikan koulutusohjelma  
Pääaine: Tehoelektroniikka  
Tarkastaja: Jussi Sihvo  
Toukokuu 2019

---

Työn tavoite on esitellä erilaisia litiumioniakkujen kierrätystekniikoita sekä vertailla niitä toisiinsa. Työssä myös tarkastellaan syitä litiumioniakkujen kierrätykseen, sekä kierrätysprosesseja, joiden avulla kierrätys olisi taloudellisesti kannattavaa.

Työssä ensin esitellään litiumioniakku. Litiumioniakuilla on monia etuja kilpaileviin akkutyyppeihin verrattuna, joiden ansiosta litiumioniakuista on tullut yksi suosituimmista akkuvaihtoehtoista kannettavissa elektroniikkalaitteissa sekä sähköajoneuvoissa. Työssä myös esitellään litiumioniakun toimintaperiaate sekä siinä käytetyt materiaalit. Työssä ilmeni, että litiumioniakut käyttävät harvinaisia ja arvokkaita raskasmetalleja. Litiumioniakun esittelyn jälkeen siirryttiin kierrätysprosesseihin. Kierrätyksen esikäsittelyssä esitellään erilaisia prosesseja, joiden avulla kierrätyksestä saadaan mahdollisimman suuri hyöty. Esikäsittelyvaiheita myös vertaillaan toisiinsa. Esikäsittelyn jälkeen siirryttiin prosesseihin, jotka palauttavat akuissa käytetyt arvokkaat metallit. Hydro- ja pyrometallurginen prosessi esitellään ja vertaillaan. Lopuksi katsotaan taloudellista analyysiä sekä jätteiden käsittelyä.

Työ osoitti, että litiumioniakkujen kierrätys on tärkeää ympäristösuojelun ja tulevaisuuden materiaalien puutteiden kannalta. Jotta litiumioniakkujen kierrätys olisi kannattavaa täytyy hyötysuhteen olla suhteellisen korkea (noin 90%). Jotta kyseiseen lukuun päästään suositellaan käyttämään hydrometallurgista prosessia, sekä kuivamurskausta. Esikäsittelyvaiheet ovat myös erittäin tärkeitä korkean hyötysuhteen tavoittelemisessa.

Avainsanat: litiumioniakku, kierrätys, hydrometallurgia, pyrometallurgia, talteenotto

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. LITIUMIONI AKKUIEN ESITTELY .....	3
2.1 Toimintaperiaate ja rakenne .....	3
2.2 Litiumioniakun ominaisuudet .....	4
2.3 Materiaalit .....	5
2.4 Toimintakyvyn heikentyminen .....	7
3. ESIKÄSITTELY .....	8
3.1 Jännitteen purkaminen .....	8
3.2 Mekaaninen erottelu .....	9
3.3 Murskaaminen .....	10
3.3.1 Kuivamurskaus .....	10
3.3.2 Märkämurskaus .....	11
3.3.3 Vertailu .....	12
3.4 Magneettinen erottelu .....	13
3.5 Elektrolyytin erottelu .....	13
3.5.1 Lämpökuivaus .....	13
3.5.2 Liuottimen poisto .....	14
3.6 Materiaalin erottelu .....	15
4. HYDROMETALLURGINEN PROSESSI .....	18
4.1 Uttaminen .....	18
4.2 Erottelu ja palautus .....	19
5. PYROMETALLURGINEN PROSESSI .....	20
5.1 Sulatus .....	20
5.2 Metalliseoksen jalostus .....	20
6. HYDRO- JA PYROMETALLURGISEN PROSESSIN VERTAILU .....	22
7. TALTEENOTTO .....	23
7.1 Lopullinen hyötysuhde .....	23
7.2 Jätteiden käsittely .....	23
7.3 Taloudellinen analyysi .....	24
8. YHTEENVETO .....	25
LÄHTEET .....	26

# 1. JOHDANTO

Ilmastonmuutos kuormittaa maapalloa jatkuvasti ja on noussut yhdeksi tärkeimmistä ongelmista maapallolla. Ilmastonmuutoksen suurin aiheuttaja on hiilidioksidi, ja kuljetussektori on yksi suurimmista hiilidioksidipäästöjen lähteistä. Eräs ratkaisu päästöjen vähentämiseen on sähkökäyttöiset ajoneuvot. Täten sähköajoneuvot yleistyvät nopeaa tahtia ja litiumioniakut ovat tällä hetkellä sähköisten ajoneuvojen yksi suosituimmista akkuvaihtoehtoista. Sähköajoneuvot eivät kuitenkaan ole täysin ympäristöystävällisiä, koska tällä hetkellä ympäristölle vahingollisin osa sähköajoneuvoista on akku. Myös monet elektroniikkalaitteet käyttävät litiumioniakkuja, kuten puhelimet ja kannettavat tietokoneet.

Sähköajoneuvojen lisääntyessä litiumioniakut kasvattavat markkinaosuuttaan. Tällöin litiumioniakkujen kierrätys tulee tarpeelliseksi rajoitettujen resurssien vuoksi. Litiumioniakut ovat hyvin ongelmallisia, koska ne sisältävät runsaasti myrkyllisiä raskasmetalleja. [1] Siksi on kiinnitetty paljon huomiota ja resursseja sellaisen teknologian kehittämiseen, jolla saataisiin litiumioniakut turvallisesti kierrätettyä. Suurimpien käytettyjen akkujen komponenttien ja materiaalien talteenotto on hyödyllistä sekä ympäristönsuojelun että raaka-aineiden tarjoamisen kannalta. Tällaisten kierrätysteknologioiden päätaivoitteena on mahdollistaa akuissa olevien arvokkaiden aineiden, kuten kobolttin, litiumin, nikkelin ja kuparin talteenotto [4].

Tämän tutkielman päätarkoituksena on tarkastella käytettyjen litiumioniakkujen kierrätystekniikoiden nykyistä tilaa. Työssä esitellään myös litiumioniakkujen rakenne ja komponentit. Lisäksi tutkielmassa tarkastellaan komponenttien kierrätysprosesseja käytetyistä litiumioniakuista ja esitetään esimerkkejä tyypillisistä yhdistetyistä kierrätysprosesseista. Tutkielmassa katsotaan myös eri kierrätysteknologioiden ongelmia.

Toisessa luvussa esitellään litiumioniakkujen toimintaperiaate ja rakenne. Luvussa kerrotaan myös akuissa käytetyistä materiaaleista, ja syistä mitkä johtavat akun poistoon. Kolmannessa luvussa kerrotaan kierrätysprosessin esikäsittelyn eri vaiheista ja vertailaan niitä toisiinsa. Neljännessä luvussa kerrotaan akuissa käytettyjen materiaalien talteenotosta hydrometallurgisin keinoin. Viidennessä luvussa kerrotaan pyrometallurgisesta prosessista, ja miten sen avulla palautetaan akun arvokkaat materiaalit. Kuuden-

nessa luvussa vertaillaan hydro- ja pyrometallurgista prosessia. Seitsemännessä luvussa kerrotaan akkujen lopullisesta hyötysuhteesta ja jätteiden käsittelystä, sekä lyhyesti taloudellisesta analyysistä. Lopuksi kahdeksannessa luvussa on yhteenveto.

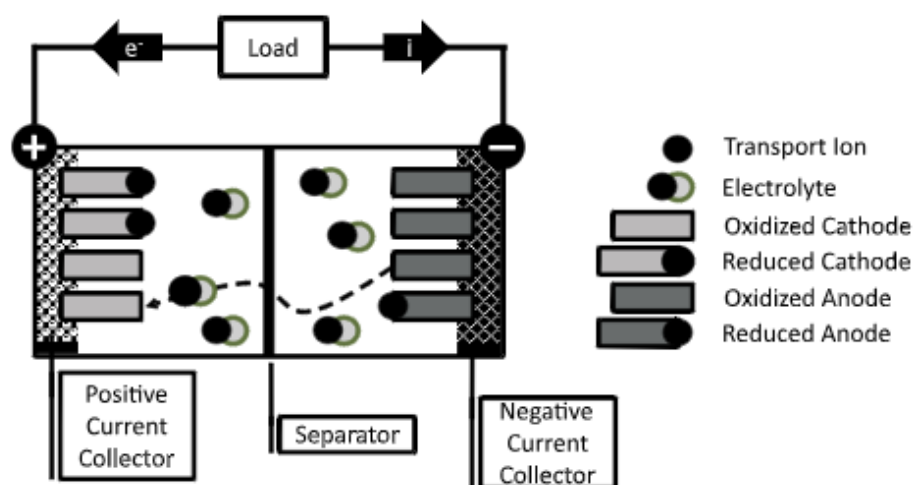
## 2. LITIUMIONIAKKIJEN ESITTELY

Litiumioniakuissa on monia tärkeitä ominaisuuksia. Litiumioniakulla on suuri energia- ja tehotiheys. Litiumioniakkujen suuri energiatiheys ja pitkäikäinen käyttöikä tekevät niistä suosituimman vaihtoehdon siirrettäviin elektronisiin laitteisiin, kuten puhelimiin ja sähköautoihin. Litiumioniakkujen suuri energiatehokkuus voi myös mahdollistaa niiden käytön muissa sovelluksissa, kuten sähköverkkosovelluksissa [2].

Näiden hyvien ominaisuuksien vuoksi litiumioniaakuilla on suuri markkinaosuus. Vuonna 2012 litiumioniakkujen myynti oli 60% kaikista siirrettävien akkujen myynnistä ja 37% kaikkien akkujen myynnistä [1]. Tulevaisuudessa maailman sähköistyminen ja sähköajoneuvojen lisääntyminen kasvattavat litiumioniakkujen markkinaosuutta.

### 2.1 Toimintaperiaate ja rakenne

Akut luokitellaan kahteen eri tyyppiin: primäärisiin ja sekundäärisiin. Primäärinen akku voi luovuttaa varastoimansa energian vain kerran. Sekundäärisen akun voi purkaa ja ladata monta kertaa ennen akun käyttöön päättymistä. Primäärisissä akuissa kemiallinen energia voidaan muuttaa sähköenergiaksi elektronien avulla. Sekundäärisissä akuissa voidaan vielä tämän lisäksi muuttaa sähköenergia kemialliseksi energiaksi, jolloin akku latautuu. Tässä tutkielmassa tarkastellaan vain sekundäärisiä akkuja, koska litiumioniakut kuuluvat niihin.



Kuva 1. Litiumioniakku [2]

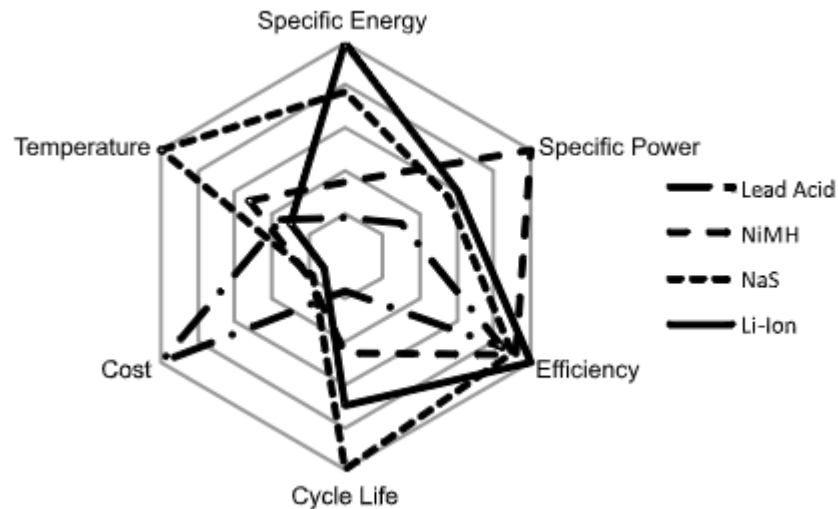
Kuvasta 1 nähdään litiumioniakun rakenne. Akku koostuu positiivisesti ja negatiivisesti varatuista elektrodeista (current collector), jotka on upotettu elektrolyyttiin. Positiivisesti varattua elektrodia kutsutaan katodiksi (cathode) ja negatiivisesti varattua anodiksi (anode). Elektrodien välissä on separaattori (separator), joka päästää ionit lävitseen mutta estää elektronien kulkeutumista suoraan elektrodilta toiselle. Tällöin elektronit joutuvat menemään ulkoista piiriä pitkin, jolloin ne tekevät työtä. [2]

Litiumioniakku on sekundäärinen, joten sen voi ladata. Ladattaessa akkua katodilla tapahtuu hapettuminen, jolloin se menettää elektroneja. Jotta varaustasapaino säilyisi katodissa, joutuu sama määrä positiivisia litiumioneja liukenemaan elektrolyyttiin. Nämä ionit kulkeutuvat anodille, missä ne sitoutuvat anodin aineen kanssa. Tällöin akku latautuu. Tämä reaktio ei ole spontaani, joten joudutaan käyttää ulkoista sähkövirtaa. [2]

Akun purkautuessa reaktio on käänteinen. Purkauksen aikana litiumionit irtoavat anodista ja kulkevat separaattorin läpi katodille. Tämä vapauttaa myös anodiin sitoutuneita elektroneja, jotka joutuvat kulkemaan ulkoista piiriä pitkin, jolloin saadaan synnitettyä sähkövirtaa. Kyseinen reaktio nähdään kuvassa 1. Tämä reaktio tapahtuu, kunnes katodi on täynnä litiumioneja, jolloin sähkövirtaa ei enää ole ja akku on tyhjä. Tällöin aloitetaan aiemmin kerrottu lataamisprosessi. [2]

## 2.2 Litiumioniakun ominaisuudet

Akku voi olla suunniteltu pienikokoiseksi ja energiatiheäksi, mutta tällöin sen elinikä voi olla lyhyt. Akku voidaan rakentaa myös pitkäikäiseksi, mutta tällöin se on isokokoinen. Jos akkuun haluttaisiin sisällyttää kaikki edellä mainitut ominaisuudet, sen hinta olisi liian korkea kaupalliseen käyttöön. Eri akkutyypit sopivat parhaiten tietyille sovelluksille. Esimerkiksi matkapuhelinteollisuudessa painopisteenä on pieni koko, korkea energiatiheys ja alhainen hinta. Pitkäikäisyys ei ole puhelinten akuissa merkittävässä roolissa. Kuvasta 2 nähdään akkujen kuusi tärkeää ominaisuutta ja se, miten eri akkutyypit muuttuvat niihin.



**Kuva 2.** Akun tärkeimmät ominaisuudet [2]

Kuvan 2 mukaan akkujen tärkeät ominaisuudet ovat: energiatiheys (Specific energy), tehotiheys (Specific power), hyötysuhde (Efficiency), elinkaari (Cycle life), hinta (Cost) ja lämpötila (Temperature). Kuvasta 2 huomataan litiumioniakkujen (Li-ion) merkittävät edut muihin kilpaileviin akkutyyppeihin verrattuna, jonka ansiosta litiumioniakut ovat suosittuja. Litiumioniakuilla on hyvä energiatiheys, hyötysuhde, käyttöikä ja matala hinta. [2] Litium on erittäin kevyt verrattuna muihin metalleihin, mikä tarkoittaa, että litiumioniakkuun voidaan sitoa paljon energiaa massaa kohden. Tämän ansiosta litiumioniakuilla on suuri energiantiheys. [3] Hyvän energiantiheyden ansiosta sama määrä energiaa saadaan pienempään tilaan, jolloin litiumioniakun koko on pienempi kuin kilpailevien akkujen [2]. Litiumioniakut säilyttävät myös melko hyvin niiden jännitteensä, mikä tarkoittaa, että ne menettävät vain vähän kapasiteetista ajan kuluessa. Ottaen huomioon litiumioniakkujen eliniän ja antaman tehon, litiumioniakun hinta energiaa kohden (EUR/kWh) tulee halvemmaksi kuin kilpailevilla akuilla. Näistä syistä tällä hetkellä litiumioniakut ovat nopeimmin kasvava akkutyyppejä. [3]

## 2.3 Materiaalit

Litiumioniakkuja löytyy pääosin kannettavasta elektroniikasta ja sähkötyökaluista, mutta autoteollisuuden kehittyvät sovellukset, kuten sähköautot (EV) ja ladattavat hybridit (PHEV), kasvattavat osuuttansa. Markkinoille pääsyn lisäämiseksi asiantuntijat ovat kuitenkin yhtä mieltä siitä, että akkujen hintojen on laskettava ja suorituskykyä ja luotettavuutta on parannettava. Litiumioniakkujen etujen takia, ne tulevat todennäköisesti hallitsemaan kannettavia sähkökemiallisia energiavaroja. Joissakin sovelluksissa litiumioniakut ovat vielä kalliita, ja puute litiumista sekä siirtymismetalleista litiumioniakuissa voi



tulla ongelmaksi jonain päivänä. Litiumia käytetään elektrolyytissä ja positiivisessa elektrodissa eli katodissa. Litiumin kustannukset ovat kuitenkin vain pieni osa koko akun hinnasta. Akuissa suurimmaksi kustannukseksi kasvaa litiumin kanssa sitoutuneen materiaalin hinta ja prosessointi. [3]

Nykyään kolme katodityyppiä hallitsee litiumioniakkuja: kerrostetut siirtymämetallien oksidit, spinellit ja oliviinit. Jokaisella rakenteella on omat vahvuudet ja heikkoudet. Kerrostetut oksidit antavat suurimman kapasiteetin, mutta ne kärsivät kustannus- ja turvallisuusongelmista. Spinellit saavuttavat korkean tehotiheyden pienemmillä kustannuksilla ja turvallisuusriskeillä mutta kärsivät huonosta sähkönjohtavuudesta ja rakenteellisesta stabiilisuudesta. Oliiviinit tarjoavat turvallisen ja pitkän käyttöiän alhaisilla kustannuksilla, mutta niillä on alhainen kapasiteetti ja jännite. [2]

Tällä hetkellä suosituin katodimateriaali on litiumkoolttioksidi ( $\text{LiCoO}_2$ ), joka oli ensimmäinen kerrostettu oksidi. Kuitenkin kobolttin hinta ja myrkyllisyys on johtanut muiden yhdisteiden kehittämiseen, kuten nikkeli-koboltti-alumiini (NCA) ja nikkeli-mangaani-koboltti (NMC) yhdisteisiin. NCA ja NMC käyttävät vähemmän kobolttia, joten niiden kustannukset ovat alhaisemmat kuin litiumkoolttioksidin. Uudet yhdisteet myös parantavat akun suorituskykyä. [2]

Kehitys on voimakkaasti keskittynyt katodimateriaalien kehittämiseen, sillä katodi on yleensä kapasiteettia rajoittava tekijä. Yleiset hiilipohjaiset anodit ovat samanaikaisesti halvempia, stabiilimpia ja niillä on suurempi ominaiskapasiteetti kuin (vastakappale) katodilla. Anodina yleisesti käytetään grafiittia tai kovaa hiiltä, mutta viime aikoina titaanioksidi on yleistynyt. Esimerkiksi kaupallisen grafiitin kapasiteetti on 330 mAh/g, kun litiumkoolttioksidin kapasiteetti on 140 mAh/g. [2]

Elektrolyytinä käytetään orgaanisten liottimien sekoitusta, kuten etyleeni-, dimetyyli- ja propyleenikarbonaattia. Orgaanisten liottimien sekoitukseen lisätään liuennutta litiumsuolaa kuten litiumheksafluorofosfaattia ( $\text{LiPF}_6$ ). Elektrodiparista johtumatta elektrolyytti joutuu usein toimimaan jännitteessä yli sen stabiilisuusrajan. Hiilianodit, jotka toimivat lähellä litiumpinnoitteen potentiaalia, aiheuttaa elektrolyytin väheneminen anodissa. Tämän seurauksena anodin pinnalle muodostaa SEI (solid electrolyte interphase) kerros. SEI aiheuttaa pienen kapasiteettihäviön litiumionien kulutuksen takia, mutta SEI on tärkeä pitkäaikaisen stabiilisuuden takia. [3]

## 2.4 Toimintakyvyn heikentyminen

Akkujen toimintakyky pienenee pääasiassa yhdestä syystä, ikääntymisestä. Ikääntyessä akun kapasiteetti ja virranantokyky laskevat, kun taas lämmöntuotanto kasvaa. Vaikka akut olisivat poissa käytöstä ne menettävät kapasiteettia, akun sisäisistä kemiallisista prosesseista johtuen. Akkujen ikääntyminen voidaan jakaa kahteen asiaan: Kalenteri-ikä ja sykli-ikä. Kalenteri-ikä kertoo ajan myötä tapahtuvaa ikääntymistä ja sykli-ikä tarkoittaa akun purkautumis- ja latautumissykliä määrää. [5]

Yleisimmillä litiumioniakuilla on suhteellisen lyhyt kalenteri-ikä. Kemiaallinen prosessi on suoraan verrannollinen jännitteeseen, joten pienemmässä jännitteessä toimivat akut ikääntyvät hitaammin. Toinen pääsyy on sykli-ikä. Litiumioniakkujen toiminta perustuu ionien liikkumiseen elektrodien välillä. Kuitenkin käytön aikana tämä prosessi kuluttaa elektrodeja, mikä johtaa kapasiteetin vähenemiseen. [5]

Kolmas ja pienempi syy akkujen kapasiteetin vähentymiseen on SEI:n (Solid electrolyte interphase) kasvu negatiivisella elektrodilla. Lämpötila ja korkea varaus kiihdyttävät SEI:n kasvua, joten lämpimässä ja täynnä olevat akut vanhenevat nopeammin. Litiumioniakuille elektrodien materiaalin menetys tulee dominoivaksi osaksi akkujen kapasiteetin alenemassa. Ajalla on myös merkittävä vaikutus akun kykyyn tuottaa tehoa. [4]

## 3. ESIKÄSITTELY

Litiumioniakut sisältävät käyttökelpoisia metalleja, niiden aktiivisesta materiaalista riippuen. Litiumioniakut koostuvat raskasmetalleista, orgaanisista yhdisteistä ja muoveista. Akut yleensä sisältävät noin 5–20% kobolttia, 5–10% nikkeliä, 5–7% litiumia, 15% orgaanisia yhdisteitä ja 7% muovia. Akkujen koostumus vaihtelee valmistajan ja käyttökohteen mukaan. Kun käytetyt litiumioniakut jälleen käsitellään asianmukaisesti, raskasmetallit, kuten koboltti tai litium, voidaan ottaa talteen. [4] Raskasmetallien talteenotto on myös erittäin tärkeää tulevaisuuden puutteen estämiseksi [3].

Ennen kuin litiumioniakuista voidaan palauttaa arvokkaat metallit, joudutaan akut esikäsitellä. Esikäsitteilyn tarkoitus on tehdä kierrätyksestä turvallista sekä kasvattaa akuista saatavan materiaalin määrää ja laatua. Tämän tavoitteen saavuttamiseksi useat toiminnot yhdistetään monimutkaisiksi prosessiketjuiksi [1]. Erityisesti yrittäen palauttaa korkeat määrät arvokkaita materiaaleja kyseisistä akuista. Kuten akkujen koostumus myös kierrätystavat vaihtelevat toimijan mukaan. [4]

### 3.1 Jännitteen purkaminen

Litiumioniakkujen suuren energiatiheuden takia vikatilanteessa akut luovuttavat huomattavan suuren määrän lämpöä, joka usein vapautuu liekkeinä. Vaikka generoituvat liekit ja lämpö voi olla vaarallista, myös akuista vapautuvat kaasut voivat olla joissain tapauksissa suurempi uhka. Litiumioniakussa terminen tapahtuma voi käynnistyä monesta syystä, spontaanilla sisäisellä tai ulkoisella oikosululla, ylikuormituksella, ulkoisella lämmityksellä, mekaanisella väärinkäytöllä ja niin edelleen. Tämän takia ennen kuin litiumioniakkujen kierrätys voidaan turvallisesti aloittaa, joudutaan akut prosessoimaan turvalliseen tilaan. Litiumioniakun toimintaperiaatteen takia akuissa on aina jonkin verran kapasiteettia. Tällöin ne on purettava jännitteestä akkujen jäljellä olevan kapasiteetin ja mahdollisen oikosulkuvirran takia. [8]

Litiumioniakkujen purkamisen yhteydessä akun positiiviset ja negatiiviset elektrodit tulevat helposti kosketuksiin toistensa kanssa ja aiheuttavat oikosulkuvirran. Oikosulkuvirrasta generoituva lämpö sytyttää herkästi syttyvän elektrolyytin palamaan. Täten ennen akkujen mekaanista erottelua joudutaan käyttämään jännitteen purkamisen esikäsitteilyvaihetta. Jotta vältetään akun oikosulun tai itsesyttymisen mahdollisilta vaaroilta, kun anodi ja katodi joutuivat kosketuksiin toistensa kanssa purkuprosessissa. [6]

Akkujen jäljellä olevaa varausta saadaan vähennyttä liuottamalla niitä nesteessä, joka pystyy pienentämään akussa olevan varauksen määrää [1]. Esimerkiksi akut laitettiin teräsastiaan, jossa on vettä ja sähköisesti varattua rautajauhetta. Mekaanisen sekoittamisen avulla akut oikosuljetaan ja puretaan varauksesta. [6, 7] Vaikka litiumioniakkuja ei saada kokonaan tyhjennettyä varauksesta tällä tavalla, saadaan varaus tarpeeksi matalaksi. Tällöin akkujen jännite saadaan alle kahden voltin, mikä pienentää akkujen mahdollisuutta syttyä tuleen huomattavasti. [1]

### 3.2 Mekaaninen erottelu

Litiumioniakkujen kierrätysprosessin tärkein kohde on akun sisäosissa olevat arvokkaat metallit kuten koboltti ja litium. Tästä syystä akut vielä joudutaan purkamaan osiin, jotta päästään käsiksi haluttuihin materiaaleihin. [6] Akkujen koostumus ja rakenne vaihtelee valmistajan ja käyttökohteen mukaan, minkä takia akun purkaminen suoritetaan usein manuaalisesti. Tästä syystä suureksi ongelmaksi on noussut korkea työvoimakustannus. Korkea työvoimakustannus usein ylittää mahdolliset takaisinsaamat materiaalit ja osat. Tämän takia usein koko akku murskataan, mikä johtaa arvokkaiden materiaalien menetykseen. Akkujen osien purkaminen on noussut yhdeksi tärkeimmäksi ongelmaksi kierrätysprosessissa. Purkaminen suoraan liittyy takaisinsaaman materiaalin laatuun ja määrään. Optimaalinen akkujen purku olisi automaattinen ja joustava prosessi, jonka avulla saataisiin eri tyyppiset akut purettua. Automaattinen prosessi vähentäisi tarvittavaa aikaa ja kustannuksia sekä lisäisi saatavan materiaalin laatua ja määrää. [8]

Vaikka akkujen purkamiseen käytettäviä laitteita on, niin löytyvät laitteet ovat tilaustyötä ja sopivat vain tietynlaisille akkumateriaaleille ja -tyypeille. Koneilla ensin puretaan metallinen ulkokuori käyttäen mukautettua purkukonetta. Tätä prosessia koskevia yksityiskohtaisia tietoja ei kuitenkaan esitetty selkeästi, sillä koneen rakenne riippuu purettavan akkujen materiaalista ja tyypistä. [4][8] Mekaanisen erotusmenetelmän haittana on, että osa käytettyjen litiumioniakkujen komponenteista läpäisee toisensa. Akut koostuvat useista metalleista sekä orgaanisista ja epäorgaanisista aineista, jotka läpäisevät toisensa, kun taas niiden pieni ja tarkka rakenne tekee erottelun hyvin vaikeaksi. [4]

### 3.3 Murskaaminen

Murskaamisen tarkoituksena on saada akut muotoon, jossa niitä on helppo liikuttaa ja varastoida. Murskaamisen seurauksena myös akun kennot avautuvat ja vapauttavat arvokkaita materiaaleja. Akkujen rakenteen seurauksena murskaaminen voi olla mahdollisesti vaarallista. Kuten aikaisemmin todettiin tästä syystä ennen akkujen murskaamista, joudutaan akut purkamaan jännitteestä, jotta niiden murskaaminen ei olisi vaarallista. [8]

Pelkästään akkujen kapasiteetin laskeminen on riittämätön tekemään akuista turvallisia murskaamisprosessin aikana. Herkästi syttyvän elektrolyytin ja murskaamislaitteiden aiheuttamat mahdolliset oikosulkuvirrat tekevät murskaamisesta vaarallista, myös vapautuvat kaasut voivat olla myrkyllisiä. Erilaisten esikäsitteilyiden jälkeen akut ovat valmiita murskaamisprosessiin. Nykyään on vakiintunut kaksi erilaista menetelmää: märkä- ja kuivamurskaus. [8]

#### 3.3.1 Kuivamurskaus

Ennen turvallista kuivamurskausta joudutaan akut lämpökäsittelmään. Lämpökäsittelyssä akku deaktivoidaan lämmittämällä se noin 300 asteeseen, jolloin akun liuotainaineet haihtuvat. Tämä johtaa akun kennojen avautumiseen ja orgaanisten aineiden palamiin. Ongelmaksi ilmenee lämmittämiseen seurauksena syntyvät savukaasut. Akun lämpökäsittelyn jälkeen akku on turvallista murskata. [8] Kuvassa 3 nähdään murskattua materiaalia.

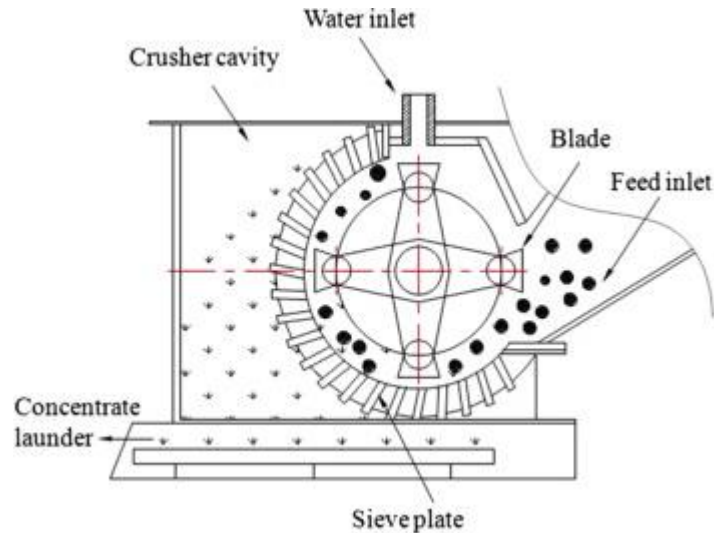


**Kuva 3.** Murskattua akkumateriaalia [1]

Murskaaminen tapahtuu kaksiosaisesti. Ensin deaktivoitujen litiumioniakut leikataan pienemmiksi osiksi leikkurimurskaimella, jonka jälkeen pienemmät osat murskataan. [9] Syntyvien savukaasujen lisäksi, ongelmaksi kuivamurskauksessa ilmenee lämpökäsittelyn tarvitsema suuri energiatarve ja vapautuvat pinnoitemateriaalit [8].

### **3.3.2 Märkämurskaus**

Märkämurskauksessa litiumioniakut deaktivoidaan jäädyttämisen avulla. Jäädyttämiseen voidaan käyttää esimerkiksi nestemäistä typpeä [8]. Jäädyttämisen ansiosta murskauksen yhteydessä syntyvät joulelämmöt eivät tule ongelmaksi. Märkämurskaus suoritetaan terämurskaimen avulla käyttäen vettä väliaineena. Murskaimen rakenne näkyy kuvassa 4. [9]



**Kuva 4. Märkämurskain [9]**

Terä (blade) on kiinnitetty pyöriin varsiin siten, että terät voivat liikkua vapaasti. Kun varret pyörivät rummun sisällä, liikkuvat terät osuvat syöttöaineeseen suurella nopeudella, rikkomalla syöttöaineen prosessissa. Myös suurella nopeudella liikkuvat hiukkaset murtuvat, kun ne joutuvat kosketuksiin murskaimen muiden hiukkasten tai paikallaan olevien osien kanssa. Murskaimessa vettä syötetään sisäänmenoon (inlet). Vesi saa pienet hiukkaset muodostamaan liedettä, joka kuljettaa rikkoutuneet hiukkaset seulalevyn (sieve plate) läpi. Ongelmaksi märkämurskauksessa ilmenee prosessin jälkeen jäävä jätevesi. [9]

### 3.3.3 Vertailu

Litiumioniakut koostuvat erilaisista materiaaleista, joilla on erilaiset murskaus ominaisuudet. Tällöin samoissa murskausolosuhteilla eri materiaaleilla on erilainen hiukkaskokoja-kauma, jonka takia akkujen murskaaminen kuuluu valikoivaan murskaamiseen. Kuitenkin valikoivan murskauksen suorituskyky kuivamurskauksessa on parempi kuin märkämurskauksessa. Sillä kuivamurskattujen akkujen eri materiaalit voidaan erottaa vain seulonnan avulla. [9]

Kuiva- ja märkämurskausmenetelmissä on omat ongelmansa. Kuivamurskauksessa syntyy päästöjä orgaanisten aineiden palamisessa esikäsittelyvaiheessa. Myös kuivamurskauksen yhteydessä osa arvokkaista pinnoitemateriaaleista vapautuu. Märkämurskauksen yhteydessä suuri määrä jätevettä pitää puhdistaa. Kuivamurskauksessa saa-

daan kuitenkin puhtaampaa akkumateriaalia. [8] Näiden syiden takia kuivamurskausmenetelmää pidetään höydyllisempänä tapana murskata litiumioniakkuja kuin märkämurskausmenetelmää [9].

### **3.4 Magneettinen erottelu**

Jos akun kuoria ei poisteta mekaanisesti ennen murskausta, voidaan käyttää magneettista erottelua kuoren materiaalien poistamiseksi. Magneettisessa erotuksessa akku murskataan ja magneettisen voiman avulla poistetaan kuoren materiaalit kuten rauta ja teräs. [1]

Raudan ja teräksen mahdollinen erotus magneettisilla menetelmillä, voisivat jättää nikkelikrikaan osan suurempiin kappaleisiin (yli 6mm). Magneettisen erottelun tehokkuus riippuu kuitenkin vapautumisasteesta. Esimerkiksi austeniittinen ruostumaton teräs voi sisältää suuria määriä nikkeliä kiinteässä liuoksessa, jota ei voida erottaa toisistaan magneettisen voiman avulla. [7]

### **3.5 Elektrolyytin erottelu**

Litiumioniakun arvokkaimmat materiaalit sijaitsevat elektrodien pinnoitteessa. Varsinkin katodin pinnoitemateriaalit ovat arvokkaita, sillä niissä yleensä käytetään kobolttia. Toisaalta anodin pinnoitemateriaali on grafiittia. [9] Ennen kuin elektrodeja pystytään käsittelemään, elektrolyytti joudutaan poistamaan. Elektrolyytin poisto helpottaa huomattavasti jäljellä jäävän materiaalin käsittelyä. [4]

Litiumioniakkujen kierrätys kohdistuu arvokkaiden metallien talteenottoon, jolloin halvemmat materiaalit jäävät usein huomioimatta. Monet elektrolyytin erotteluprosessit pyrkivät vain poistamaan elektrolyytin materiaalit. Elektrolyytin talteenotto on kuitenkin tärkeää, jotta se voidaan hävittää asianmukaisesti vahingoittamatta ympäristöä. [4]

#### **3.5.1 Lämpökuivaus**

Litiumioniakut murskataan, jotta olisi mahdollista saada arvokkaat materiaalit talteen. Kuitenkin murskauksen seurauksena akun materiaalit ovat märkiä, sillä akun elektrolyytin aineet ovat päässeet vapaaksi. Kosteaa materiaalia ottaa herkästi kiinni toisiinsa sekä laitteisiin. Lämpökuivauksen avulla murskatusta akkumateriaalista saadaan elektrolyytistä aiheutuva kosteus poistettua. [10] Materiaalin lämpökuivaus on myös tärkeää turvallisuuden kannalta. Akun murskauksen seurauksena elektrolyysi on yhteydessä ilman



kanssa ja voi purkautua räjähdysmäisesti. Tämän takia murskattu materiaali tarvitsee kaasutiiviin ja räjähdysturvallisen ympäristön. [8]

Lämpökuivaus voidaan suorittaa korkealla lämpötilalla ja matalalla paineella. Akkumateriaalin lämpökuivauksessa, materiaali kuumennetaan hapettomasti, kunnes elektrolyytti haihtuu. Prosessissa orgaaninen elektrolyytti poistetaan kaasuna, ja myöhemmin suodatetaan. [8]

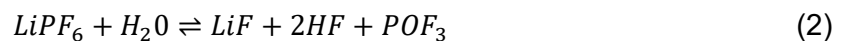
### 3.5.2 Liuottimen poisto

Liuotusprosessi tarjoaa suuremman hyötysuhteen käytettyjen akkujen arvokkaiden komponenttien talteenotossa [4]. Liuotusprosessin tarkoitus on elektrolyytin materiaalien palautus ja myöhempien vaiheiden vaatimusten täyttämiseksi. Murskattu akku lisätään uutamisaineeseen, sekä johtava suola ja orgaaninen hiili johdetaan nestemäiseen muotoon. Akun kiinteä materiaali kuivataan liuotuksen jälkeen, jolloin vain pieni konsentraatio akusta on elektrolyyttiä. Liuotusprosessissa poistettu myrkyllinen suola mahdollistaa turvallisen hydro- ja pyrometallurgisen prosessin. Liuotusprosessissa myös orgaaniset liuottimet poistetaan, jotta vältetään muodostamasta räjähtävää ilmapiiriä myöhemmissä vaiheissa. [8]

Elektrolyytissä sähköä johtava litiumheksafluorofosfaatti ( $\text{LiPF}_6$ ) hajoaa litiumfluoridiksi ( $\text{LiF}$ ) ja fosforipentafluoridiksi ( $\text{PF}_5$ ) ei-vesipitoisissa liuottimissa lämmön ansiosta.



Vesipitoisissa liuottimissa litiumheksafluorofosfaatti ( $\text{LiPF}_6$ ) reagoi (hydrolysoituu) veden kanssa ja muodostaa litiumfluoridia ( $\text{LiF}$ ), fluorivetyhappoa ( $\text{HF}$ ) ja fosforyylifluoridia ( $\text{POF}_3$ ).



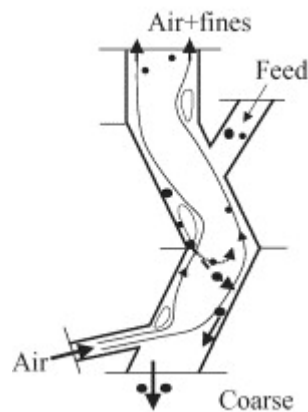
Reaktioiden (1) ja (2) reaktiotuotteet ovat myrkyllisiä ja voivat edelleen reagoida muodostaen fosforihappoa. Elektrolyytin orgaaniset aineet saadaan poistettua lämmittämällä akkua tarpeeksi korkeaan lämpötilaan. Akut sisältää etyleeni-, dimetyyli- ja propyleenikarbonaattia, joiden kiehumispisteet vaihtelevat 90–240 °C välillä. [8] Ongelmaksi kuitenkin muodostuu savukaasut, jotka joudutaan suodattamaan [4].

### 3.6 Materiaalin erottelu

Käytettyjen fysikaalisten prosessien joukossa käytettyjen litiumioniakkujen kierrätykseen mekaanisten erotusmenetelmien tai -tekniikoiden tehtävänä on erottaa materiaalit eri ominaisuuksien perusteella, kuten koon mukaan. [4] Esikäsittelyvaiheessa poistetaan akun ulkokuori ja kuivauksen aikana elektrolyytti haihdutetaan. Joten jäljelle jäävät katodi, anodi ja separaattori. Akun kennot murskataan ja jäljelle jäävät materiaalit joudutaan erottelemaan tarpeeksi tarkasti, jotta materiaali on mahdollista uudelleen käyttää. [8]

Myöhemmin eroteltavat päämateriaalit ovat kuparifolio anodista, alumiinifolio katodista, materiaali akun kennon koteloista ja muovi separaattorista. Anodin pinnoite koostuu pääasiassa grafiitista, mutta katodin pinnoite koostuu litiumin siirtymismetalleista, kuten nikkeli-mangaani-kobolttista (NMC). Nämä materiaalit kannattaa prosessoida myöhemmissä vaiheissa hydro- tai pyrometallurgian avulla, jotta arvokkaat metallit kuten litium, nikkeli, mangaani ja koboltti saadaan talteen. [8]

Murskausprosessin ja elektrolyytin poiston jälkeen akut ovat valmiita materiaalin erotteluun. Materiaali voidaan jakaa monella eri tapaa. Esimerkiksi materiaali voidaan jakaa tiheyden, koon ja sähköisten ominaisuuden perusteella. [10] Yleisin käytetty erotteluperiaate on tiheyden ja koon mukaan. Tiheyden erottelussa voidaan käyttää siksak-seulaa. [8] Kuvassa 5 nähdään siksak-seulan rakenne.



**Kuva 5.** Siksak-seula [11]

Siksak-seula on useiden haaroitusputkien kaskadeja, jotka on järjestetty muodostamaan pystysuuntainen siksak-kanava. Alapuolelta virtaava ilma (Air) huuhtelee ylhäältä syötettyjä (Feed) hiukkasia poikkivirtauksen suuntaisesti. Kammion sisällä olevassa virtauskentässä on pyörteitä kääntopisteissä. Pyörrepisteissä kevyet hiukkaset (fines) liikkuvat

ilmavirtauksen mukana ja painavat hiukkaset (Coarse) osuvat pyörrepisteen vastakkaiseen seinään ja valuvat alas. [11] Tämä erottelutapa soveltuu hyvin saman kokoisille materiaaleille, joilla on eri tiheys. Ensimmäisessä ilmaerottelussa erotellaan akun painavat osat, joilla on suuri tiheys. Painavat osat koostuvat pääosin akun moduulista ja kennojen koteloista. [8]

Siksak-seula on kuitenkin soveltumaton, jos materiaali on epäselektiivistä. Esimerkiksi elektrodien pinnoitemateriaalit ovat epäselektiivisiä, joten niitä on mahdotonta erotella siksak-seulan avulla ilman ylimääräistä muutosprosessia. Nämä materiaalit voidaan kuitenkin prosessoida seulonnan avulla. [8]

Pinnoitemateriaali on akun arvokkain osa, sillä siinä sijaitsee siirtymämetallit kuten koboltti. Pinnoitemateriaalin takaisin saaminen tapahtuu tärinäseulan avulla. Pinnoitemateriaali voidaan ottaa talteen ennen tai jälkeen elektrodien virrankerääjien ja separaattorin erottelua. Ennen tärinäseulan käyttämistä on kuitenkin suositeltavaa murskata materiaali toisen kerran. Toinen murskauskerta on hyödyllinen, sillä se lisää mekaanista kuormitusta jäljellä oleville paloille ja tekee niistä saman kokoisia. Tällöin toinen murskauskerta lisää myös pienten hiukkasten massaa. Toisen murskauskerran jälkeen suoritetaan seulonta. [8] Tärinäseulonta tapahtuu tärinän avulla, jolloin eri tiheyden omistavat hiukkaset käyttäytyvät eri lailla tärinässä. Tällöin materiaalit voidaan jakaa niiden tiheyden perusteella. [12] Toinen murskauskerta lisää raskaita hiukkasia vain vähän, mutta kevyissä hiukkasissa nähdään merkittävä nousu. Tärinäseulonnan avulla erotellut pinnoitemateriaalit käsitellään myöhemmissä vaiheissa hydro- tai pyrometallurgian avulla. [8]

Toisen ilmaerottelun tarkoitus on erotella virrankerääjät ja separaattori. Litiumioniakuissa virrankerääjät ovat yleensä katodissa alumiinifoliota ja anodissa kuparifoliota, sekä separaattorissa käytetään polyeteeniä. Separattoria ei kierrätetä, sillä se on periaatteessa arvoton. Ilmaerottelu suoritetaan siksak-seulonnalla. Ongelmaksi ilmenee alumiinin ja polyeteenin melkein saman suuruinen tiheys. Toisen murskauksen ja suuren ilman nopeuden ansiosta kuitenkin saadaan erottelu aikaiseksi. [8]

Litiumioniakun murskaaminen ja elektrolyytin poisto sallii arvokkaiden materiaalien talteenoton [1]. Ensimmäinen ilmaerottelu palauttaa akuissa käytetyt raskaat osat kuten kennon kuoret ja moduulin. Tämän jälkeen jäljellä oleva materiaali vielä sekoitetaan, jotta elektrodien materiaalit saavat suuremman rasituksen. Tämä johtaa korkeampaan elektrodien pinnoitteiden materiaalin tuottoon seulontaprosessissa. Ylimääräinen murskaus

voidaan lisätä, jotta selektiivisyys kasvaa. Tällöin materiaalista voidaan poistaa separaattori toisen ilmaerottelun avulla. [8] Jotta saadaan mahdollisimman suuri hyötysuhde, monivaiheinen erotteluprosessi on tarpeellinen. Erinomaisen erotteluprosessin ansiosta on mahdollista saada jopa 90% hyötysuhde. [1]

## 4. HYDROMETALLURGINEN PROSESSI

Anodi koostuu kuparifoliosta, joka on päällystetty hiiligrafiitilla. Samoin katodi koostuu alumiinifoliosta, joka on päällystetty aktiivisten katodimateriaalien seoksella. Aktiivinen katodimateriaali sisältää aina litiumia ja muita siirtymämetalleja. Yleisimmät yhdisteet koostuvat nikkelistä, mangaanista ja koboltista, mutta akun koostumus voi vaihdella. [13] Nämä arvokkaat metallit muodostavat pinnoitemateriaalin. Materiaalin erotteluvaiheessa pinnoitemateriaali saatiin eroteltua muista materiaaleista ja kyseinen materiaali voidaan käsitellä. Käytettyjen litiumioniakkujen nykyisten käsittelyjen tarkoituksena on keskittyä metallien talteenottoon, ja hyödyntämistekniikat ovat pääasiassa hydrometallurgisia prosesseja [15].

Hydrometallurginen prosessi perustuu uuttamiseen käyttäen vesipohjaisia yhdisteitä, jonka avulla koboltti ja litium sekä muut arvokkaat metallit saadaan otettua talteen käytetyistä litiumioniakuista [13]. Hydrometallurginen prosessi keskittyy vahvasti katodin käsittelyyn, sillä katodilla sijaitsee arvokkaat metallit [8]. Hydrometallurgia voidaan jakaa kolmeen prosessiin: uuttamiseen, erotteluun ja materiaalin talteenottoon. Uuttamisessa metallit liuotetaan akkumateriaalista happojen avulla. Tämän jälkeen materiaalin erottelu ja palautus suoritetaan saostumisen avulla. [14]

### 4.1 Uuttaminen

Hydrometallurginen uuttaminen voidaan suorittaa monella tekniikalla. Erilaisia uuttotekniikoita on oksalaatin, askorbiinihapon ja sitruunahapon käyttäminen happamana uutteenä tai tiivistettynä happona [8]. Myös epäorgaaniset hapot kuten vetykloridihappo, typpihappo ja rikkihappo toimivat hyvin uuteaineina. Uuteaineen kanssa käytetään usein vetyperoksidia ( $H_2O_2$ ), sillä koboltin ja hapen väliset kemialliset sidokset ovat erittäin vahvoja, jolloin litiumkobolttioksidin liuotus on vaikeaa. Vetyperoksidin lisääminen synnyttää happea, joka edistää kobolttioksidin liukenemistä. [14]

Litiumioniakkujen materiaalit vaihtelevat toisistaan, joten uuteaineen tyyppiä vaihdetaan, jotta saadaan haluttavat metallit uudelleenkäytettyä. Esimerkiksi litiumioniakkujen uuttamista tutkivassa kokeessa litiumin ja koboltin talteenotto litiumkobolttioksidi elektrodista ( $LiCoO_2$ ) voidaan suorittaa uuttamalla, jossa uuttamisaineena käytettiin vetykloridia (HCL) vetyperoksidin ( $H_2O_2$ ) läsnäollessa. Uuttaminen tapahtui käyttämällä 4 mol/L vetykloridia 80 °C, jolloin yli 99% koboltista ja litiumista saatiin uutettua. [14]

## 4.2 Erottelu ja palautus

Elektrodien uuttamisen jälkeen voidaan siirtyä materiaalin erotteluun. Erotteluprosessi on yleensä yhdistetty saostumisen kanssa, jolloin lopputuotteena on hyvin puhtaita metallisuoloja. [14] Siirtymismetallien erottelu suoritetaan vaikeasti liukeneville karbonaattisuolille saostumisen avulla käyttäen uuttoainetta happamuutta muuttamalla. Uuttoainetta lisätään seokseen, jossa arvokkaat metallit sijaitsevat, kunnes seos saavuttaa tasapainon. Tämän jälkeen faasit erotetaan toisistaan. [8]

Esimerkiksi kobolttikloridi ( $\text{CoCl}_2$ ) voidaan erottaa nikkelikloridista ( $\text{NiCl}_2$ ) käyttäen kaupallista uuttoainetta P507 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}$ ). Koboltti saostuu pH:n ollessa 3.8 ja nikkeli 5.8, tämän avulla liuoksen pH asetettiin arvoon 4.2. Tällöin koboltti ja nikkeli saatiin erotettua toisistaan faasien erotuksen avulla, jolloin 95% koboltista saatiin palautettua. [14]

## 5. PYROMETALLURGINEN PROSESSI

Litiumioniakkujen arvokkaimmat metallit sijaitsevat elektrodien pinnoitemateriaaleissa. Hydrometallurgisen prosessin lisäksi pinnoitemateriaalin käsittelylle on muitakin käsitteilymenetelmiä, kuten pyrometallurginen prosessi. Pyrometallurgisessa prosessissa metallit otetaan talteen korkeiden lämpötilojen avulla. [15] Tyypillinen pyrometallurginen menetelmä perustuu pääasiassa kahteen vaiheeseen [16].

Ensimmäisessä vaiheessa muodostetaan metalliseos akkumateriaaleista sulamisreaktiolla. Jäljellä olevista aineista muodostetaan kuonaa tai niitä käytetään pelkistysaineena. Tämän jälkeen toisen vaiheen tarkoitus on ottaa talteen arvokkaat metallit metalliseoksesta. Akuissa olevia orgaanisia aineita käytetään pelkistysaineina. [15]

### 5.1 Sulatus

Pyrometallurgisessa prosessissa akuista ei tarvitse poistaa metallista kuorta, elektrolyyttiä ja muoveja esikäsittelyvaiheessa, koska prosessin lämpötila on tarpeeksi korkea niiden poistamiseen. Erottelu on silti suositeltavaa, sillä kuoren metalli, muovit ja elektrolyytti lisäävät kuonan epäpuhtauksia sekä kaasupäästöjä. [15]

Murskattu akkumateriaali pannaan sulatusuuniin kuonanmuodostaja materiaalin kanssa. Pyrolusiittiä ( $MnO_2$ ) käytetään usein kuonanmuodostajana. Akkumateriaalissa oleva grafiitti ja mahdollisesti kuoren alumiini toimivat pelkistimenä sulatusprosessissa. Sulatuksen aikana orgaaniset aineet ja grafiitti poistuvat polttamisen seurauksena. Sulatuksen jälkeen sula materiaali, joka sisältää kuonan ja metalliseoksen annetaan jäähtyä. Jäähdytymisen yhteydessä kuona ja metalliseos erotetaan toisistaan gravitaation avulla. [16] Metalliseoksessa sijaitsevat arvokkaat metallit ja kuonassa litium sekä akun muut aineet. Tästä syystä pyrometallurginen prosessi keskittyy vahvasti metalliseoksen käsittelyyn [17].

### 5.2 Metalliseoksen jalostus

Metalliseoksen ja kuonan erottelun jälkeen siirrytään metalliseoksen jalostukseen. Sula metalliseos muutetaan jauheeksi vesisuihkun avulla. Vesisuihkun osuessa sulaan metalliseokseen veden paine jakaa sulan metalliseoksen jauheeksi. Tämä hienojakoinen materiaali koostuu pääasiassa koboltista ja muista elektrodimateriaaleista. [16]

Pyrometallurginen prosessi tuottaa kobolttiseoksen ja litiumia sisältävän konsentraatin. Litiumia sisältävät aineet joudutaan käsitellä edelleen hydrometallurgisesti, jolloin tuotetaan litiumkarbonaattia. Muita prosessin aikana syntyviä materiaalifraktioita ovat rautanikkelifraktio, alumiinifraktio sekä fraktio, joka sisältää alumiini- ja kuparikalvojen materiaalit. [17]



## 6. HYDRO- JA PYROMETALLURGISEN PROSESSIN VERTAILU

Käytettyjen litiumioniakkujen nykyisten käsittelyjen tarkoituksena on keskittyä arvokkaiden metallien talteenottoon. Yleisimmät talteenottotekniikat ovat pääasiassa hydrometallurgisia ja pyrometallurgisia prosesseja. Hydrometallurgisella käsittelyllä lähes kaikki metallit sekä litium saadaan otettua talteen. Kyseisessä käsittelyssä on kuitenkin monta monimutkaista prosessia, kuten esikäsittely, liuottimen uuttaminen ja saostuminen. Prosesseissa tarvitaan paljon työvoimaa akkujen purkamiseksi sekä komponenttien lajitteliseksi uuttamista varten. Pyrometallurginen prosessi on yksinkertainen eikä tarvitse montaa esikäsittelyvaihetta kuten akun purkamista. Pyrometallurgisella käsittelyllä orgaaniset aineet poltetaan, jonka jälkeen tärkeät metallit, kuten koboltti, muunnetaan litiumioniakuissa metalliseokseksi. Akun muut aineet muutetaan kuonaksi, jonka jälkeen kuona ja metalliseos erotetaan toisistaan. Kuonaa ei pystytä prosessoida pyrometallurgisella menetelmällä, mutta kuona pystytään käsitellä hydrometallurgisella menetelmällä halutessaan. [15]

Pyrometallurgisiin operaatioihin verrattuna uuttaminen hydrometallurgisessa menetelmässä on helpompaa ja vähemmän haitallista, koska kaasumaista saastumista ei tapahdu. Uuttamisen haittana ovat erittäin happamat ja joissakin tapauksissa myrkylliset jätevedet. Nämä jätevedet voidaan kuitenkin käsitellä. Pyrometallurgisessa prosessissa käytettyjä litiumioniakkuja käsitellään yleensä ilman mekaanista esikäsittelyä. Myös muoviset kuoret ja orgaaniset sideaineet sekä elektrolyytti poistetaan polttamisen avulla. Näistä syistä pyrometallurgisesta prosessista syntyy paljon haitallisia päästöjä, joka johtaa tarkkaan savukaasujen suodatukseen. Toinen pyrometallurgisten prosessien haittapuoli on, että kuonassa menetetään arvokkaita metalleja, kuten alumiinia, mangaania ja litiumia. Edellä mainittujen syiden takia pyrometallurgisen prosessin tehokkuutta pidetään usein alhaisempana kuin hydrometallurgisen prosessin. [13]

## 7. TALTEENOTTO

Kulutuselektroniikan sekä hybridi- ja sähköautojen kehityksen myötä litiumioniakkujen kysyntä kasvaa edelleen [18]. Vaikka litiumioniakku on dominoiva akkutyyppejä kannettavassa elektroniikassa, valitettavasti moni akku heitetään pois elektroniikan mukana, jolloin akut jäävät kierrättämättä. Kysynnän kasvaessa litiumioniakut lisäävät edelleen markkinaosuuttaan, jolloin litiumioniakkujen kierrätys tulee tarpeelliseksi rajoitettujen resurssien vuoksi [1].

Muovi- ja metallikoteloiden poistamisen jälkeen litiumioniakut sisältävät  $36 \pm 9$  painoprosenttia kobolttia. Akuissa oleva kobolttin metallipitoisuus on jopa korkeampi kuin käsitellyn mineraalin tai malmin. Litiumioniakkujen palavien ja myrkyllisten ainesosien vuoksi litiumioniakkujen turvallinen hävittäminen on tullut suureksi ongelmaksi, joten käytettyjen litiumioniakkujen kierrätys on tullut yhä tärkeämmäksi. [9]

### 7.1 Lopullinen hyötysuhde

Kierrätyksen päätarkoitus on palauttaa korkeat määrät arvokkaita materiaaleja kyseisistä akuista. Kun käytetyt litiumioniakut jälleen käsitellään asianmukaisesti, arvokkaat metallit, kuten koboltti ja litium, saadaan talteen. Näiden metallien talteenotto on myös erittäin tärkeää tulevaisuuden puutteen estämiseksi. Tämän tavoitteen saavuttamiseksi kierrätysmenetelmät yhdistetään monimutkaisiksi prosessiketjuiksi. [4]

Litiumioniakkujen hyötysuhde riippuu suuresti siihen kohdistuvista prosesseista. Akkujen esikäsittelyvaiheet ovat tärkeitä turvallisuuden ja korkean hyötysuhteen tavoittelemisen kannalta. Oikeilla talteenottomenetelmillä saadaan jopa yli 90% hyötysuhde, mikä riittää taloudellisesti kannattavaan litiumioniakkujen kierrätykseen [1].

### 7.2 Jätteiden käsittely

Litiumioniakkujen kierrätyksestä syntyvät jätteet riippuvat tehdyistä toimenpiteistä. Litiumioniakkujen kierrätyksessä suositetaan prosesseja, jotka tuottavat mahdollisimman vähän jätteitä [1]. Savukaasuja synnyttäviä kierrätysprosesseja vältetään, sillä myrkyllisten savukaasujen suodatus on huomattavasti vaikeampaa ja kalliimpaa, kuin esimerkiksi veden suodatus.

Tällä hetkellä jätteiden käsittely on yksi suurimmista ongelmista litiumioniakkujen kierrätyksessä. Jätteiden käsittely maksaa paljon ja osa arvokkaista metalleista katoaa jätteen mukana [8]. Raskasmetalleja sisältävät jätteet ovat aina haitallisia sekä ympäristölle että väheneville resursseille. Jätteiden käsittelyn kehitys kohdistuu sellaisiin jätteisiin, joilla on suuri lisäarvo. [20]

### 7.3 Taloudellinen analyysi

Litiumioniakkumarkkinat olivat 11,8 miljardia dollaria vuonna 2011 ja sen odotetaan kasvavan 50 miljardiin dollariin vuoteen 2020 mennessä. Litiumioniakkuja ei kuitenkaan kierrätetä laajalti, koska tällä hetkellä se on välillä taloudellisesti kannattamatonta. Toisaalta jos otetaan huomioon rajalliset resurssit ja ympäristövaikutukset, litiumioniakut on kierrätettävä. Katodimateriaalien talteenotossa on kierrätyksen pääpaino. [18] Litiumioniakkujen kierrätysprosessi on käytännöllinen, kun hyötysuhde on tarpeeksi korkea (noin 90%) [1]. Akkujen hinta riippuu suuresti siinä käytetyistä materiaaleista. Taulukosta 1 nähdään akuissa käytettyjen raakamateriaalien hinnat vuonna 2016.

**Taulukko 1** Litiumioniakuissa käytettyjen materiaalien hinnat [19][7]

Aine	\$ per kg
Nikkeli	10,45
Mangaani	1,65
Koboltti	26,26
Nikkelisulfaatti	3,96
Mangaanisulfaatti	0,60
Kobolttisulfaatti	9,99
Natriumkarbonaatti	0,3
Litiumkarbonaatti	18,44

Taulukosta 1 huomataan, että nikkeli, koboltti ja litiumkarbonaatti ovat kalleimmat materiaalit akuissa. Tästä syystä juuri kyseisiä aineita kierrätysprosessit pyrkivät palauttamaan. Litiumioniakkujen nopeasti kasvavan kysynnän vuoksi taulukossa 1 esitetyt materiaalit tulevat luultavasti kallistumaan vielä entisestään tulevaisuudessa. [19]

## 8. YHTEENVETO

Litiumioniakuissa käytetään monia käyttökelpoisia ja arvokkaita metalleja niiden aktiivisesta materiaalista riippuen. Litiumioniakut koostuvat raskasmetalleista, orgaanisista yhdisteistä ja muoveista. Akkujen koostumus vaihtelee valmistajan ja käyttökohteen mukaan. Kun käytetyt litiumioniakut jälleen käsitellään asianmukaisesti, raskasmetallit, kuten koboltti tai litium, saadaan otettua talteen. Näiden metallien talteenotto on myös erittäin tärkeää tulevaisuuden puutteen estämiseksi, sillä litiumioniakkujen kysyntä kasvaa voimakkaasti. Tällöin myös akkujen materiaalien hinta kasvaa markkinasyistä, sekä resurssien vähenemisen takia.

Tämän tavoitteen saavuttamiseksi useat toimintatavat yhdistetään monimutkaisiksi prosessiketjuiksi. Erityisesti yrittäen palauttaa korkeat määrät arvokkaita materiaaleja kyseisistä akuista. Kuten akkujen koostumus, myös kierrätystavat vaihtelevat toimijan mukaan. Jotta litiumioniakkujen kierrätys olisi taloudellisesta kannattavaa, on kierrätyksen hyötysuhteen oltava suhteellisen korkea, noin 90%. Jotta kyseinen hyötysuhde pystytään saavuttamaan, suositellaan käyttämään hydrometallurgista prosessia akkujen elektrodien pinnoitemateriaalien palauttamisessa, sekä kuivamurskauksen käyttämistä akkujen murskaamisessa.

Tällä hetkellä litiumioniakkujen kierrätyksestä ei ole suurta taloudellista hyötyä, sillä kierrätysprosessit ovat vielä kehitysvaiheessa. Kierrätystekniikoiden kehittyessä ja akkujen materiaalien hintojen noustessa litiumioniakkujen kierrätyksen taloudellinen hyöty kasvaa. Litiumioniakkujen kierrätys on myös ympäristölle kannattavaa, sillä akut sisältävät monia myrkyllisiä ja luonnolle haitallisia aineita. Nopeasti kasvavan litiumioniakkujen kysynnän vuoksi akkujen kierrätys tulee pakolliseksi materiaalien puutteiden estämiseksi.

# LÄHTEET

- [1] Eric Gratz, Qina Sa, Diran Apelian, Yan Wang, Journal of Power Sources: A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries, ScienceDirect, Vol. 262, 2014, pp. 255–262, <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0378775314004571>
- [2] Santhanagopalan Shriram, Kim Gi-Heon, Keyers Matthew, Pesaran Ahmad, Smith Kandler, Neubauer Jeremy, Design and Analysis of Large Lithium-Ion Battery Systems, Artech House: Boston, 2015, pp. 1–15 [http://web.a.ebscohost.com.libproxy.tuni.fi/ehost/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzExNTUxO-ThfX0FO0?sid=15ad7166-228a-4410-88e6-9477af029d23@sdv-sessmgr06&vid=0&format=EB&lpid=lp\\_C-2&rid=0](http://web.a.ebscohost.com.libproxy.tuni.fi/ehost/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzExNTUxO-ThfX0FO0?sid=15ad7166-228a-4410-88e6-9477af029d23@sdv-sessmgr06&vid=0&format=EB&lpid=lp_C-2&rid=0)
- [3] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin, Li-ion battery materials: present and future, ScienceDirect, Vol. 18, 2015, pp. 252–264, <https://www-sciencedirect-com/science/article/pii/S1369702114004118#fig0035>
- [4] J. Ordonez, E.J. Gago, A. Girard, Renewable and Sustainable Energy Reviews: Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, ScienceDirect, Vol. 60, 2016, pp. 195–205, <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S1364032116001623>
- [5] Davide Andrea, Battery Management Systems for Large Lithium-ion Battery Packs, Artech House: Boston, 2010  
[http://web.a.ebscohost.com.libproxy.tuni.fi/ehost/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzM0NTY4OV9fQU41?sid=3208c720-b436-4e9b-a63f-5c0997f2ed24@sessionmgr4008&vid=0&format=EB&lpid=lp\\_i&rid=0](http://web.a.ebscohost.com.libproxy.tuni.fi/ehost/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzM0NTY4OV9fQU41?sid=3208c720-b436-4e9b-a63f-5c0997f2ed24@sessionmgr4008&vid=0&format=EB&lpid=lp_i&rid=0)
- [6] Junmin Nan, Dongmei Han, Xiaoxi Zuo, Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, ScienceDirect, Vol. 152, 2005, pp. 278–284, <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0378775305005677>

- [7] Xue Wang, Gabrielle Gaustad, Callie W. Babbitt, Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation, ScienceDirect, Vol. 51, 2016, pp. 204–213, <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0956053X15301756>
- [8] Arno Kwade, Jan Diekmann, Recycling of Lithium-Ion batteries: The LithoRec Way, Springer, 2018
- [9] Tao Zhang, Yaqun He, Linhan Ge, Rusan Fu, Xia Zhang, Yajun Huang, Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries, ScienceDirect, Vol. 240, 2013, pp. 766–771, <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0378775313007866>
- [10] A.V.M. Silveira, M.P. Santana, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation, ScienceDirect, Vol. 169, 2017, pp. 91–98, <https://www.sciencedirect-com/science/article/pii/S0301751617302375#f0005>
- [11] M.Shapiro, V.Galperin, Air classification of solid particles: a review, ScienceDirect, Vol. 44, 2005, pp. 279–285, <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0255270104000984>
- [12] M.O. Besenhard, E. Faulhammer, S. Fathollahi, G. Reif, V. Calzolari, S. Biserni, A. Ferrari, S.M. Lawrence, M. Llusa, J.G. Khinast, Accuracy of micro powder dosing via a vibratory sieve–chute system, ScienceDirect, Vol. 94, 2015, pp. 264–272 <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0939641115002179>
- [13] Nathália Vieceli, Carlos A. Nogueira, Carlos Guimarães, Manuel F.C. Pereira, Fernando O. Durão, Fernanda Margarido, Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite, ScienceDirect, Vol. 71, 2018, pp. 350–361, <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0956053X17307018>
- [14] Alexandre Chagnes, Beata Pospiech, A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries, Wiley Online Library, Vol. 88, 2013, <https://onlinelibrary-wiley-com.libproxy.tuni.fi/doi/full/10.1002/jctb.4053>

- [15] Hui Dang, Benfeng Wang, Zhidong Chang, Xue Wu, Jingge Feng, Hualei Zhou, Wenjun Li, Changyan Sun, Recycled Lithium from Simulated Pyrometallurgical Slag by Chlorination Roasting, ACS Publications, Vol. 6, 2018, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b02713#>
- [16] Songwen Xiao, Guoxing Ren, Meiqiu Xie, Bing Pan, Youqi Fan, Fenggang Wang, Xing Xia, Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by Smelting Reduction Process Based on MnO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag System, Springer, Vol. 27, 2017, pp. 450–456, <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs40831-017-0131-7>
- [17] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, Development of a recycling process for Li-ion batteries, ScienceDirect, Vol. 207, 2012, pp. 173–182, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312002984>
- [18] Haiyang Zou, Eric Gratz, Diran Apelian, Yan Wang, A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries, The royal society of chemistry, 2013, <https://pubs-rsc-org.libproxy.tuni.fi/en/Content/ArticleLanding/2013/GC/c3gc40182k#!divAbstract>
- [19] Shabbir Ahmed, Paul A. Nelson, Kevin G. Gallagher, Naresh Susarla, Dennis W. Dees, Cost and energy demand of producing nickel manganese cobalt cathode material for lithium ion batteries, ScienceDirect, Vol 342, 2017, pp. 733–740, <https://www-sciencedirect-com.libproxy.tuni.fi/science/article/pii/S0378775316317724>
- [20] Xiangqi Meng, Hongbin Cao, Jie Hao, Pengge Ning, Gaojie Xu, Zhi Sun, Sustainable Preparation of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cathode Materials by Recycling Waste Materials of Spent Lithium-Ion Battery and Vanadium-Bearing Slag, ACS publications, Vol. 6, 2018, pp. 5797–5805, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.7b03880>