

KÄYTETTYJEN AKKUJEN HYÖDYNNETTÄVYYS JA KIERRÄTTÄMINEN

OSA 2. SÄHKÖAUTOJEN AJOVOIMA-AKKUJEN KIERRÄTYSMENETELMÄT



Emilia Niittyviita

KÄYTETTYJEN AKKUJEN HYÖDYNNETTÄVYYS JA KIERRÄTTÄMINEN

OSA 2. SÄHKÖAUTOJEN AJOVOIMA-AKKUJEN KIERRÄTYSMENETELMÄT

JULKAISIJA:

Centria-ammattikorkeakoulu
Talonpojankatu 2, 67100 Kokkola

JAKELU:

Centria kirjasto- ja tietopalvelu
kirjasto.kokkola@centria.fi, p. 040 808 5102

Taitto: Centria-ammattikorkeakoulun markkinointi- ja viestintäpalvelut
Kannen kuva: Emilia Niittyviita

Centria. Raportteja ja selvityksiä 2342-933X, Nro 50
ISBN 978-952-7173-60-2
ISSN 2342-933X

SISÄLLYS

LYHENTEET	5
1. JOHDANTO	6
2. YLEISTIETOA LITIUMIONIAKUISTA JA NIIDEN KIERRÄTYSPROSESSEISTA	7
3. LITIUMIONIAKKUJEN KIERRÄTYSPROSESSIT	9
3.1. Esikäsittely	9
3.2. Metallien talteen ottaminen	14
4. NIKKELIMETALLIHYDRIDIAKKUJEN KIERRÄTYSPROSESSIT JA -MENETELMÄT	22
4.1. Yleistietoa nikkelimetallihydridiakusta	22
4.2. Nikkelimetallihydridiakkujen kierrätys	22
5. TURVALLISUUS-, TERVEYS- JA YMPÄRISTÖTEKIJÄT LITIUMIONI- JA NIKKELIMETALLIHYDRIDIAKKUJEN KIERRÄTYKSESSÄ.....	25
6. ERILAISTEN LITIUMIONI- JA NIKKELIMETALLIHYDRIDIAKKUJEN KIERRÄTYSMENETELMIEN VERTAILUA	28
7. TEOLLISET KIERRÄTYSPROSESSIT JA KIERRÄTYSTÄ HARJOITTAVAT TOIMIJAT.....	32
7.1. Litiumioniakkuja kierrättävät yritykset Suomessa	32
7.2. Euroopassa litiumioniakkuja kierrättävät yritykset	33
7.3. Pohjois-Amerikassa ja Itä-Aasiassa litiumioniakkuja kierrättävät toimijat.....	38
LÄHTEET.....	42

LYHENTEET

CMC	Karboksimetyyliselluloosa
DMAC	Dimetyyliasetamidi
DMF	Dimetyyliformamidi
DMSO	Dimetyylisulfoksidi
LCO	Litiumkoboltti(III)oksidi (katodimateriaali)
LFP	Litiumrautafosfaatti (katodimateriaali)
LIB	Litiumioniakku
LMO	Litiummangaanioksidi (katodimateriaali)
NCA	Litiumnikkelikobolttialumiinioksidi (katodimateriaali)
NiCd	Nikkelikadmiumakku
NiMH	Nikkelimetallihydridiakku
NMC	Litiumnikkelimangaanikobolttioksidi eli sekametallioksidi (katodimateriaali)
NMP	N-metyyli-2-pyrrolidoni
PTFE	Polytetrafluorieteeni
PVC	Polyvinyylikloridi
PVDF	Polyvinyylideenifluoridi
SBR	Styreenibutadieenikumi
TFA	Trifluorietikkahappo

1. JOHDANTO

Tämä raportti on toinen osa Käytettyjen akkujen hyödynnettävyys ja kierrättäminen -julkaisusarjaa. Tässä julkaisusarjan osassa keskitytään yleisimpien sähköautoissa käytettyjen ajovoima-akkujen, eli litiumioniakujen (LIB:jen) ja nikkelimetallihydridiakkujen (NiMH:jen) kierrätysmenetelmiin. Tämä julkaisu keskittyy käsittelemään näiden akkujen kierrätysmenetelmiä review-artikkelien pohjalta, jotta käytetyistä ja tutkituista kierrätysmenetelmistä saadaan mahdollisimman laaja kokonaiskuva raportin aikana. Review-artikkelit on haettu Science Direct -palvelusta (verkossa saatavilla olleet artikkelit: litiumioniakkuja koskevat aikaväliltä 2000-2020 (haettu 28.10.2020), sisältyen ne vuoden 2021 lehdissä ilmestyvät artikkelit, jotka olivat verkossa ennalta saatavilla; nikkelimetallihydridiakkuja koskevat aikaväliltä 2000-2021 (haettu 1.3.2021), sisältyen lehdet, jotka olivat tuolloin verkossa ennalta saatavilla). Raporttiin on sisällytetty lisäksi tieteellisestä kirjallisuudesta sekä muista lähteistä haettua tietoa mm. akkuja kierrättävistä yrityksistä ja niiden käyttämistä menetelmistä kierrätyksen benchmarkkausta varten.

Tämä osio keskittyy siis erityisesti LIB:ja koskeviin kierrätysprosesseihin sekä niiden erilaisiin yhdistelmiin ja vaihtoehtoihin, joita LIB:ja ja NiMH:ja kierrättäessä voidaan hyödyntää. Osa-raportissa käydään läpi yleistä pohjatietoa käsittelyn kohteena olevista akuista kierrätysprosessien taustoittamiseksi, sekä yleisesti akkujen kierrätysprosesseista. Tämän jälkeen teksti syventyy kierrätysprosessien eri osaprosesseihin sekä niiden eri variaatioihin, joita tieteellisessä kirjallisuudessa on esitetty. Lisäksi kierrätystä tarkkaillaan turvallisuuskulmasta ja eri kierrätysmenetelmiä vertaillaan toisiinsa erilaisista näkökulmista. Lopuksi raporttiin on sisällytetty käytännön esimerkkejä kaupallisten kierrätystoimijoiden prosesseista.

2. YLEISTIETOA LITIUMIONIAKUISTA JA NIIDEN KIERRÄTYSPROSESSEISTA

LIB:t ovat ryhmä erilaisia litiumioneja toiminnassaan hyödyntäviä akkutyyppisiä, jotka eivät sisällä metallista litiumia. (Xu, Thomas, Francis, Lum, Wang & Liang 2008) LIB:t tuotiin markkinoille 1991 ja ne ovat kasvattaneet suosiotaan tasaisesti. (Huang, Pan, Su & An 2018, Meshram, Mishra, Abhilash & Sahu 2020) LIB:jen suosiota on edistänyt niiden erinomaiset ominaisuudet: suuri energiatiheys, keveys, korkea kennojännite, käyttöikä, laaja käyttölämpötila-alue, vähäinen itsepurkautuminen sekä ympäristöystävällisyys verrattuna muihin käytössä oleviin vaihtoehtoihin. (Huang ym. 2018, Ordoñez, Gago & Girard 2016)

Ensimmäinen LIB-tyyppi, joka markkinoille tuotiin, oli LCO, eli litiumkoolttioksidikatodin omaava kenno (Park 2012). Eri LIB-tyypit nimetään tyypillisesti katodimateriaalin mukaan ja käsitellään yleisesti lyhenteillä. LCO lisäksi eri LIB:ja ovat litiumrautaofosfaatti (LFP), litiummangaanioksidin (LMO), litiumnikkelikoolttialumiinioksidin (NCA) ja litiumnikkelimangaanikoolttioksidin (NMC). (Elwert, Goldmann, Römer, Buchert, Merz, Schueler & Sutter 2015)

Tänä päivänä LIB:t dominoivat markkinoita kannettavan elektroniikan (mobiililaitteet jne.) osalta. (Xu ym. 2008) Tällaisten pienelektroniikassa käytettävien akkujen käyttöikä on tyypillisesti melko lyhyt, noin 2–3 vuotta. (Meshram, Pandey & Mankhand 2014) LIB:t ovat kuitenkin sopivia moneen muuhun kuin pienelektroniikkakäyttöön ja akkuja voidaan hyödyntää mm. autoissa, työkaluissa ja energian varastoinnissa. (Swain 2017) Suuremmissa LIB:ssa käyttöikä kasvaa, ja on arvioitu akkujen kokonaiskäyttöiän olevan jopa 30 vuotta (mukaan lukien uudelleen hyödyntämiskohteet). (Rallo, Canals Casals, De La Torre, Reinhardt, Marchante & Amante 2020, Skeete, Wells, Dong, Heidrich & Harper 2020) LIB:jen käyttö autoissa on myös kasvanut ja niiden odotetaan syrjäyttävän NiMH:t ajoneuvokäytössä. (Winslow, Laux & Townsend 2018)

Vaikka suurempien akkujen kokonaiskäyttöikä voi olla hyvinkin pitkä, poistuvat nykyiset akut liikennekäytöstä noin 10 vuoden käytön jälkeen. (Skeete ym. 2020) Liikennekäytöstä poistuvia litiumioniakustoja ja yleisesti LIB:ja voidaan käsitellä kolmella eri tapaa: hävittäminen, kierrätys tai uudelleen käyttäminen. Akustojen hävittämisellä tarkoitetaan LIB:jen päättämistä tilaan, jossa niiden sisältämää materiaalia ei hyödynnetä. (Hua, Zhou, Huang, Liu, Ling, Zhou, Zhang & Yang 2020) Hävittäminen voidaan suorittaa kaatopaikkaamalla, stabiloimalla tai polttamalla. (Golmohammadzadeh, Faraji & Rashchi 2018) Hävittäminen johtaa resurssien tuhlaamiseen ja lisää siten päästöjä ja myös ympäristö- ja terveysriskejä. (Golmohammadzadeh ym. 2018, Hua ym. 2020)

Kierrätyksellä tarkoitetaan arvokkaan materiaalin erotusta jätemateriaaleista. Uudelleenkäytöllä tarkoitetaan käytöstä poistetun akuston hyödyntämistä uudessa käyttökohteessa tai kunnostamista ja uudelleen käyttöä samassa käyttökohteessa. (Hua ym. 2020) Tämä osaraportti keskittyy kuitenkin akkujen kierrätykseen, ja akkujen muunlaista hyödyntämistä tarkastellaan raportin kolmannessa osassa.

LIB:jen kierrätys on monimutkaista akkujen monipuolisten rakenteiden ja niiden sisältämän materiaalikirjon vuoksi. Jo yksittäinen kenno sisältää monia eri materiaalikerroksia. (Gaines 2014) Tämän lisäksi kennotyyppejä on useita ja kennoista voidaan edelleen rakentaa suurempia kokonaisuuksia, eli akkuja tai akustoja. (Gaines 2014, Hua ym. 2020) Näistä erilaisista lähteistä tulevista akuista saatava akkumassa on kemiallisesti monipuolista ja siten myös eri metallien erottelu on haastavaa. (Zheng, Zhu, Lin, Zhang, He, Cao & Sun 2018) Akut ja akustot sisältävät kennojen lisäksi muita rakenteita, komponentteja ja osia. Tämän seurauksena kierrätyspro-

sessit ovat moniportaisia ja erilaisia variaatioita prosesseissa on paljon. (Gaines 2014, Hua ym. 2020, Meshram ym. 2014) Litiumionikennon keskimääräinen materiaali-jakauma vaihtelee mm. akkukemioittain ja valmistajan mukaan, mutta kirjallisuudessa ilmoitetaan koostumuksen yleisesti olevan 5–20 % Co, 5–10 % Ni, 5–7 % Li, 15 % orgaanisia kemikaaleja ja 7 % muovia. (Elwert ym. 2015, Ordoñez ym. 2016, Xu ym. 2008) Edellä mainittu koostumus kuvaa siis yksittäisen kennon keskimääräistä materiaalikoostumusta, koko ajovoima-akun koostumuksesta kennot kattavat kuitenkin vain noin 60 %. (Elwert ym. 2015)

LIB-jen kierrätysprosessit keskittyvät pääasiassa katodimateriaalin kierrätykseen, sillä merkittävä osa kennon arvosta (40 %) koostuu arvokkaita metalleja sisältävästä katodimateriaalista. (Hua ym. 2020) Samalla katodi muodostaa myös merkittävän osan kennon massasta. (Meshram ym. 2014) Katodikoostumuksesta huolimatta litiumioniakut sisältävät runsaasti tarpeellisia ja arvokkaita metalleja (mm. Al, Co, Cu, Li, Mn, Ni). (Huang ym. 2018, Meshram ym. 2014) Lisäksi kierrätettävässä akkumassassa voi ilmetä luonnollisia lähteitä, kuten malmia, suurempia pitoisuuksia näitä arvokkaita metalleja. (Xu ym. 2008) LIB:t ovatkin siksi mm. hyvä litiumin ja koboltin sekundaarilähde. (Huang ym. 2018, Meshram ym. 2014)

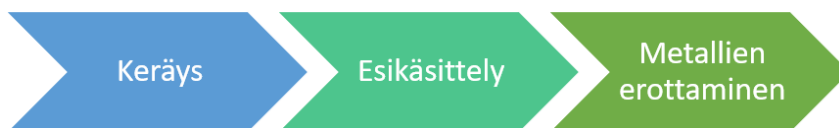
LIB-jen kierrätyksen nykytilasta kertoo esimerkiksi YK:n Environment Program, joka arvioi litiumin kokonaiskierrätysasteen olevan alle 1 %. Samalla LIB-jen kierrätysasteen arvioidaan olevan maailman laajuisesti olevan noin 3 %. (Swain 2017) Joissain arvioissa litiumakuista kierrätetään EU-alueella noin 5 %. (Skeete ym. 2020) LIB-jen sisältämän litiumin tai itse LIB-jen kierrätyksen ei siis voida vielä sanoa olevan vakiintunutta.

3. LITUMIONIAKKUJEN KIERRÄTYSPROSESSIT

LIB:jen kierrätysprosesseilla pyritään keräämään talteen käyttökelvottomien akkujen materiaalista arvokkaat jakeet. (Meshram ym. 2020) Tyypillisesti kierrätysprosessit koostuvat tyypillisesti kahdesta osiosta:

1. Esikäsittely
2. Metallien talteenotto (Zheng ym. 2018)

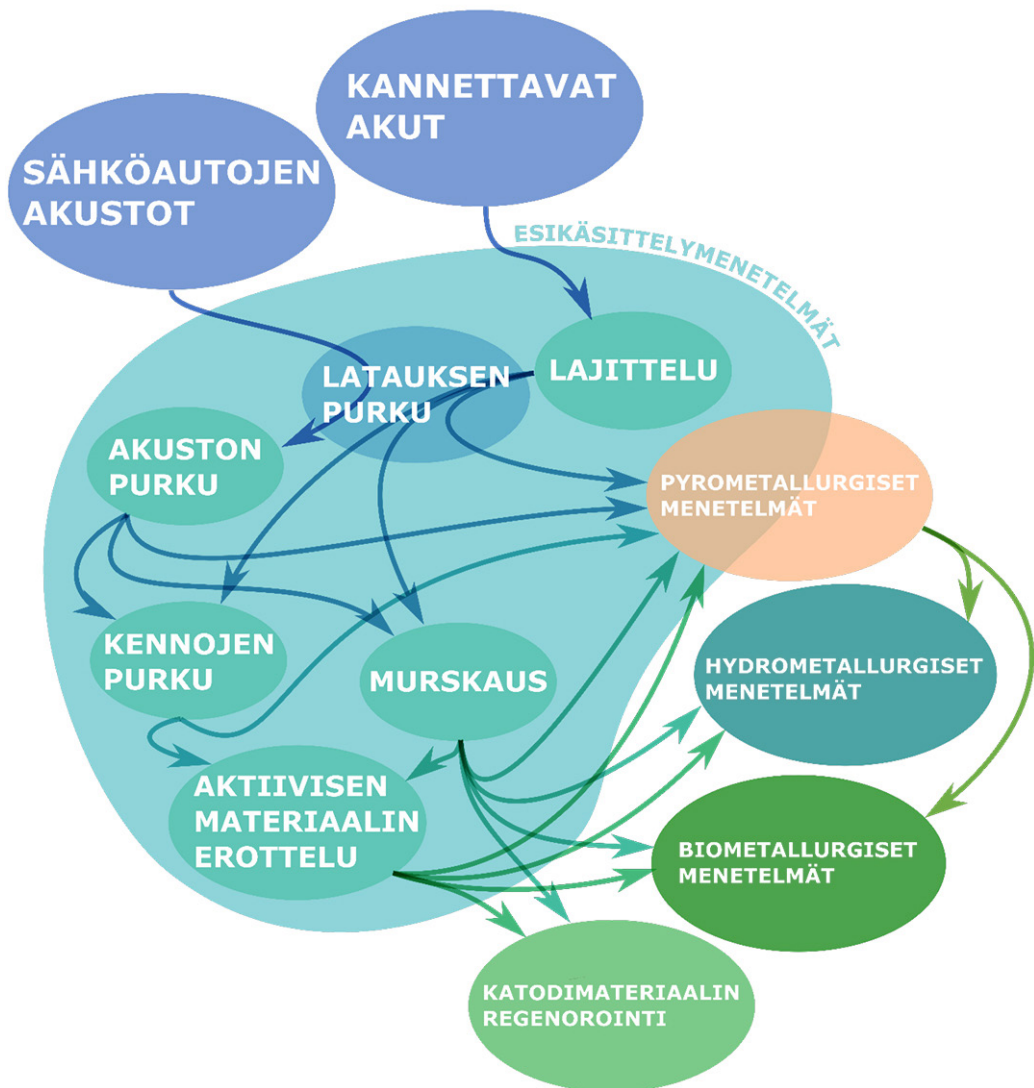
Kokonaiskierrätysprosessia on yksinkertaistettu Kuviossa 1. Esikäsittelyn tarkoituksena on lisätä turvallisuutta jatkoprosesseissa sekä parantaa kierrätystehokkuutta. Esikäsittelyn aikana akut tehdään paloturvalliseksi samalla kun eri materiaalijakeita erotellaan ja rikastetaan metallien talteenottoa varten. (Ordoñez ym. 2016, Zheng ym. 2018) Materiaali, jota ei voida erotella suoraan esikäsittelyn aikana, eli ns. musta massa käsitellään metallien talteenottomenetelmällä. (Sommerville, Shaw-Stewart, Goodship, Rowson & Kendrick 2020) Nämä menetelmät ovat tyypillisesti metallurgisia menetelmiä (bio-, hydro- tai pyrometallurgia) tai suorakierrätysmenetelmiä. (Huang ym. 2018, Meshram ym. 2020, Zheng ym. 2018) Erilaisia vaihtoehtoisia kierrätysprosesseja on pyritty havainnollistamaan Kuvion 2 avulla. (Hua ym. 2020, Sommerville ym. 2020, Wang, An, Wen, Wang, Jiang, Hou, Yin & Liang 2021, Winslow ym. 2018, Zheng ym. 2018)



KUVIO 1. Yksinkertaistettu litiumioniakkujen kierrätysprosessin kulku

3.1. Esikäsittely

Esikäsittelyllä pyritään parantamaan akkujen ja kennojen kierrätyksen aikaisen käsittelyn turvallisuutta sekä prosessin lopputuloksen laatua ja vähentämään jatkokäsittelyn ympäristövaikutuksia. Esikäsittelyllä on suuri merkitys mm. kierrätystehokkuuteen, koska esikäsittelyn aikana eri komponentit saadaan eroteltua ja rikastettua omiksi materiaalivirroiksi. (Huang ym. 2018) Tällaisia jakeita ovat mm. akkujen metallikuoret ja musta massa. (Meshram ym. 2020) Samalla esikäsittely vähentää metallurgisten jatkoprosessien energiankulutusta, mm. helpottamalla liuotusta sekä materiaalin käsittelyä, kun käsiteltävä jätemassa tiivistyy ja rikastuu. (Huang ym. 2018, Ordoñez ym. 2016) Esikäsittely voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri osaprosessiin: jännitteen purkamisen, komponenttien irrottaminen toisistaan ja komponenttien erottelu. (Sommerville ym. 2020) Kuviossa 3 on esitetty yksityiskohtaisempi kuvaus esimerkinomaisesta esikäsittelyprosessista. (Sommerville ym. 2020, Winslow ym. 2018)



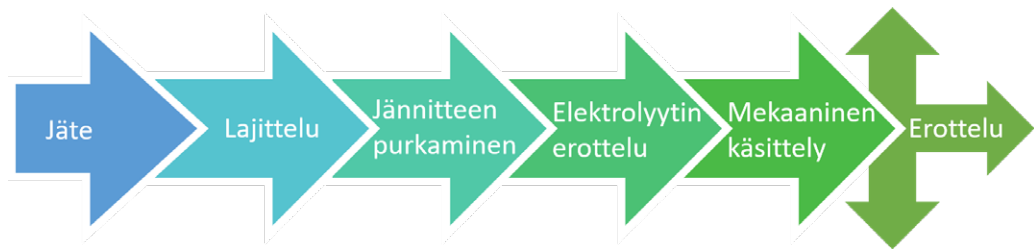
KUVIO 2. Esimerkkejä litiumioniakkujen erilaisista kierrätyspoluista

Tyypillisesti esikäsittely on ainakin osin mekaaninen prosessi, mutta esikäsittely voi sisältää myös muita fysikaalisia prosesseja, kuten lämpökäsittelyä ja liuotusta. Toisaalta myös kemiallisia menetelmiä voidaan käyttää esikäsittelyyn, esimerkki kemiallisesta esikäsittelyprosessista on mm. mekanokemiallinen käsittely. (Sommerville ym. 2020, Xu ym. 2008) Esikäsittelyn voi myös jättää pois tietyissä kierrätysprosesseissa, mutta hyvän kierrätystehokkuuden ja turvallisen käsittelyn kannalta on kuitenkin pääsääntöisesti välttämätöntä esikäsitellä materiaali ennen metallien erottelua. (Ordoñez ym. 2016, Zheng ym. 2018)

3.1.1. Lajittelu ja kennoiksi purkaminen

LIB:jen kierrätys alkaa kennojen ja/tai akkujen lajittelulla. Lajittelu olisi hyvä pyrkiä suorittamaan katodikemioittain, eli erottelemalla ja kierrättämällä eri katodimateriaalin (esimerkiksi LCO, LFP tai NCA) omaavat LIB:t erikseen. Kaikkein tehokkainta kierrätys on, jos akut lajitellaan katodimateriaalin mukaan, koska tällöin materiaalseos ei kierrätyksessä muodostu liian monimutkaiseksi. (Winslow ym. 2018) Lajittelu on kuitenkin monimutkaista, ja siksi lajittelu tehdään usein käsin, sillä lajittelun automatisointi on haastavaa. (Assefi, Maroufi, Yamauchi & Sahajwalla 2020, Zeng, Li & Liu 2015) Lajittelu ei silti välttämättä ole mahdollista, sillä kennojen merkinnät ovat usein vajavaisia akkukemian suhteen. (Winslow ym. 2018) Lajitellut kennot siirtyvät varsinaisen esikäsitteilyprosessin ensimmäiseen vaiheeseen, eli jännitteen purkamiseen. (Sommerville ym. 2020)

Suurten akkujen, kuten sähköautojen ajovoima-akkujen, eli akustojen käsittely aloitetaan niiden sisältämän jännitteen purkamisella, jotta akustojen käsittely olisi turvallista. Jännitteen purkua seuraa akuston purkaminen kennoiksi tai moduuleiksi, jotka käsitellään kuten kierrätykseen tulevat pienakut. Näistä isommista akuista saadaan purkamisen aikana eroteltua myös paljon muuta kierrätettävää materiaalia, kuten akustojen ja moduulien kuoret, elektroniikkaa, sekä muut muovi- ja metalliosat. (Hua ym. 2020)



KUVIO 3. Esimerkki litiumionakkujen esikäsitteilyn kulusta ja mahdollisen esikäsitteilyprosessin osaprosesseista

3.1.2. Jännitteen purkaminen

Kierrätykseen tulevissa LIB:ssa ja litiumionikennoissa on jäljellä jäännösjännitettä. (Zhao, Yuan, Jiang, Wen, Wang, Guan, Zhang & Zeng 2020) Käytöstä poistettujen kennojen ja akkujen sisältämä energia sekä palava materiaali aiheuttaa palo- ja räjähdysriskin akkuja käsiteltäessä. (Meshram ym. 2020, Sommerville ym. 2020, Zhao ym. 2020) Näiden turvallisuusriskien takia jännitteen purkaminen (stabilointi, latauksen purkaminen) on tyypillisesti ensimmäisiä vaiheita litiumioniakkujen kierrätyksessä. (Sommerville ym. 2020, Zhao ym. 2020) Jännitteen purkamisen tarve riippuu kuitenkin kennojen jatkokäsittelytavasta. Esimerkiksi, mikäli kierrätettävä akkumassa käsitellään pyrometallurgisesti, ei latauksen purkaminen tai muu esikäsitteily ole välttämätöntä. (Zheng ym. 2018)

Paloturvallisuuden lisäksi on välttämätöntä huomioida myös sähköturvallisuus, varsinkin suurempien akkujen kuten sähköautojen akustojen kohdalla. (Elwert ym. 2015, Sommerville ym. 2020) Sähköautojen akustojen sisältämä jännite on yksittäisiin kennoihin (n. 3,5-4 V) verrattuna valtava, sillä akustoista puhuttaessa käsitellään satojen volttien jännitteitä. (Elwert ym. 2015, Ordoñez ym. 2016) Suurista jännitteistä huolimatta akustot joudutaan usein vielä purkamaan

manuaalisesti. (Hua ym. 2020) Suurten jännitteiden vuoksi akkujen jännitteen purkaminen on tärkeää myös purkutyön turvallisuuden kannalta. (Choi & Rhee 2020, Sommerville ym. 2020) Kennojen lataus voidaan purkaa monin eritavoin:

- akun upottaminen suolaliuokseen (Käytettyjä suoloja: NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, NaNO₃, KNO₃, MnSO₄, FeSO₄) (Liu, Lin, Cao, Zhang & Sun 2019, Zhang, Yuan, He, Wang, Zhang & Xie 2021)
- latauksen purkaminen vastuksen avulla, käyttäen ulkoista virtapiiriä (Hua ym. 2020, Sommerville ym. 2020)
- latauksen purkaminen latauksen purkajalla (Meshram ym. 2020, Sommerville ym. 2020)
- johtavan pulverin käyttö latauksen purkamisessa (Sommerville ym. 2020)
- superkriittinen tai subkriittinen CO-käsittely (Sommerville ym. 2020)
- latauksen purkaminen nestetyypessä (Sommerville ym. 2020)
- käsittely lämmöllä (Sommerville ym. 2020)

Ensimmäiset neljä menetelmää purkavat akun/kennon laitatuksen ulkoisen virtapiirin avulla, kun taas kolme viimeistä perustuu sisäisen johtavuuden poistoon. (Sommerville ym. 2020) Lisäksi lämpökäsittelyllä voidaan kontrolloiduissa oloissa joko haihduttaa, pyrolysoida, polttaa tai muuten erotella elektrolyytti ja myös muut kennojen sisältämät orgaaniset aineet ja muovit. (Ordoñez ym. 2016, Sommerville ym. 2020, Wang & Wu 2017) Esitetyistä menetelmistä suolaliuoksen käyttö on tyypillisin tapa kennojen stabilointiin. (Zhao ym. 2020)

3.1.3. Mekaaninen käsittely

Latauksen purkamisen jälkeen esikäsittelyä jatketaan tyypillisesti jonkinlaisella mekaanisella pienentämisellä tai muulla menetelmällä, jolla kennojen eri komponentit saadaan eroteltua toisistaan. Teollisissa prosesseissa kennot murskataan koneellisesti, joko jatkuvatoimisena tai eräluontoisesti. (Sommerville ym. 2020) Murskaaminen voi tapahtua nesteessä, ilmassa tai inertissä atmosfäärissä. (Hua ym. 2020, Sommerville ym. 2020) Murskauksen aikana käsiteltävän jätteen tilavuus pienenee ja käsittely siten helpottuu. (Ordoñez ym. 2016)

Murskauksen yhteydessä elektrolyytin liuottimet voidaan kerätä talteen tai muuten erotella, mikäli sitä ei ole tehty aiemmissa työvaiheissa. (Sommerville ym. 2020) Elektrolyytin liuottimia voidaan erotella kennoista monin tavoin: lämpömenetelmillä (haihdutus, pyrolyysi, vakuumpyrolyysi) tai käsittely hiilidioksidilla. (Liu ym. 2019, Sommerville ym. 2020) Kennojen sisältämän latauksen lisäksi elektrolyytit ovat merkittävä vaaratekijä kennoissa, sillä ne ovat helposti syttyviä sekä myrkyllisiä materiaaleja ja elektrolyytti on siksi syytä erotella ennen kierrätyksen jatkamista. (Meshram ym. 2014, Xu ym. 2008)

Murskaamisen jälkeen murskettua käsitellään yleensä fysikaalisiin ominaisuuksiin perustuvilla erottelumenetelmillä (johtavuus, magneettisuus, tiheys jne.), jotta eri materiaalit saadaan eroteltua omiksi jakeikseen. (Sommerville ym. 2020, Zhang ym. 2021) Joukosta erotellaan muoviset ja metalliset osat sekä elektrodimateriaali. (Sommerville ym. 2020) Pelkällä mekaanisella käsittelyllä on kuitenkin vaikea erottaa kaikki LIB:jen sisältämät materiaalifraktiot täysin ja puhtaasti toisistaan. Tämä johtuu LIB:n monimutkaisesta rakenteesta, jossa eri materiaaleja (epäorgaaniset, orgaaniset, muovit ja metallit) on sekoittunut toisiinsa ilman selkeitä rajoja. (Xu ym. 2008) Silti mekaaninen esikäsittely on välttämätöntä LIB:jen kierrätyksessä. (Ordoñez ym. 2016) Murskauksen ja erottelun jälkeen elektrodimateriaali siirtyy jatkokäsiteltäväksi esikäsittelyn viimeiseen vaiheeseen, jossa musta massa vapautetaan metallurgista käsittelyä varten. (Sommerville ym. 2020)

3.1.4. Virraneräinten erottelu mustasta massasta

Viimeinen tärkeä osa esikäsittelyprosessia on virraneräinten erottelu elektrodeista ja elektrodimateriaalin vapauttaminen. Litiumionikennojen rakenteesta johtuen virraneräinten ja elektrodimateriaalin erottaminen on haastavaa, sillä ne on yhdistetty sidosmateriaalilla toisiinsa. Samalla tavalla myös elektrodimateriaali on sidottu itseensä. (Sommerville ym. 2020) Sidosmateriaalit ovat polymeerisiä materiaaleja, kuten CMC (karboksimeyyiliselluloosa), PVDF (polyvinyyliideeni-fluoridi), PTFE (polytetrafluorieteeni) ja SBR (styreenibutadieenikumi). (Sommerville ym. 2020, Zheng ym. 2018) Pelkkä mekaaninen käsittely ei riitä erottelemaan elektrodimateriaalia virraneräimistä täydellisesti. (Zheng ym. 2018) Anodimateriaali ja Cu-folio ovat ominaisuuksiltaan niin erilaisia että ne on tyypillisesti helppo erottaa toisistaan verrattuna katodimateriaaliin ja Al-folioon. (Liu ym. 2019) Sidosmateriaalin poistaminen on välttämätöntä, jotta elektrodimateriaalit saadaan eroteltua toisistaan ja jotta eri jakeiden epäpuhtaudet saadaan minimoitua. (He, Yuan, Zhang, Wang, Zhang, Xie & Li 2021) Virraneräimet voidaan erotella mustasta massasta mekaanisen käsittelyn lisäksi lämpökäsittelyllä tai liuottamalla:

- Lämpökäsittely, jossa sidosaine mahdollisesti muiden orgaanisten aineiden kanssa hajoaa (Zheng ym. 2018)
- Sidosaineen liuottaminen orgaanisella liuottimella (Zheng ym. 2018)
- Al-folion liuottaminen emäsluoksella (Zheng ym. 2018)
- Ultraäänierottelu (Zheng ym. 2018)

Yleisin käytössä oleva menetelmä on lämpökäsittely, jossa sidosmateriaali ja samalla muu hajoa-va materiaali (anodi) hajotetaan lämmöllä (pyrolysoidaan) tai joissain tapauksissa poltetaan irrottaen materiaalit toisistaan. (Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Lämpökäsittely voi kuitenkin aiheuttaa vaarallisia päästöjä, kuten HF-kaasun muodostumista. Päästöistä huolimatta menetelmä on yksinkertainen ja siksi käytetyin teollisissa prosesseissa, vaikkakin laitteisto on investointina kallis ja energian kulutus suurta verrattuna muihin menetelmiin. (Liu ym. 2019, Zheng ym. 2018)

Sidosaine voidaan myös liuottaa orgaanisilla liuottimilla (TFA (trifluorietikkahappo), NMP (N-metyyli-2-pyrrolidoni), DMSO (dimetyylisulfoksidi), DMF (dimetyyliformamidi), DMAC (dimetyyliasetamidi), asetoni). (Zhang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Vaikka orgaanisten liuottimien käyttö on tehokasta, voi se kuitenkin olla kannattamatonta, lisäksi prosessissa muodostuu ihmisille ja ympäristölle vaarallista liuotinjätettä. (Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Eroteltu elektrodimateriaali täytyy ennen jatkokäsittelyä käsitellä lämmöllä orgaanisten jäämien poistamiseksi. (Zhang ym. 2021)

Vaihtoehtoisesti voidaan liuottaa katodin virraneräin (Al-folio) emäsluoksella (NaOH). Liuoksesta voidaan erotella ja kierrättää liukenematon katodimateriaali ja sekä liuennut alumiini, vaikka se onkin haastavaa. (He ym. 2021, Zhao ym. 2020) Prosessissa muodostuu kuitenkin emäsjätettä ja potentiaalisesti HF-kaasua, vaikka NaOH:n käyttö ehkäisee tätä. (Wang ym. 2021, Zhao ym. 2020) Folion liuotuksen muita haittapuolia ovat se, ettei sidosainetta saada poistettua samalla, vaan katodimateriaali on edelleen kiinnitetty itseensä, jolloin tehokkuus laskee metallurgisissa jatkoprosesseissa. (He ym. 2021) Tämän seurauksena katodimateriaali täytyy vielä lämpökäsittellä sidosaineen poistamiseksi. (Wang ym. 2021)

Ultraäänikäsittelyllä virraneräimet ja elektrodimateriaali saadaan erotettua tehokkaasti. Ultraäänikäsittely voidaan suorittaa esimerkiksi NMP-liuoksessa ja sitä voidaan avustaa mekaanisesti. (Zheng ym. 2018) Vaikka menetelmä on yksinkertainen, vähäpäästöinen ja kuluttaa murskauk-

seen verrattuna vähän energiaa, laitehankinnat ovat suuri kuluerä. (Zheng ym. 2018, Huang ym. 2018) Ultraäänikäsitteilyllä voidaan avustaa myös liuotusta myöhemmissä työvaiheissa. (Golmohammadzadeh ym. 2018)

3.1.5. Vaihtoehtoisia esikäsitteilymenetelmiä mekaaniselle käsitteilylle

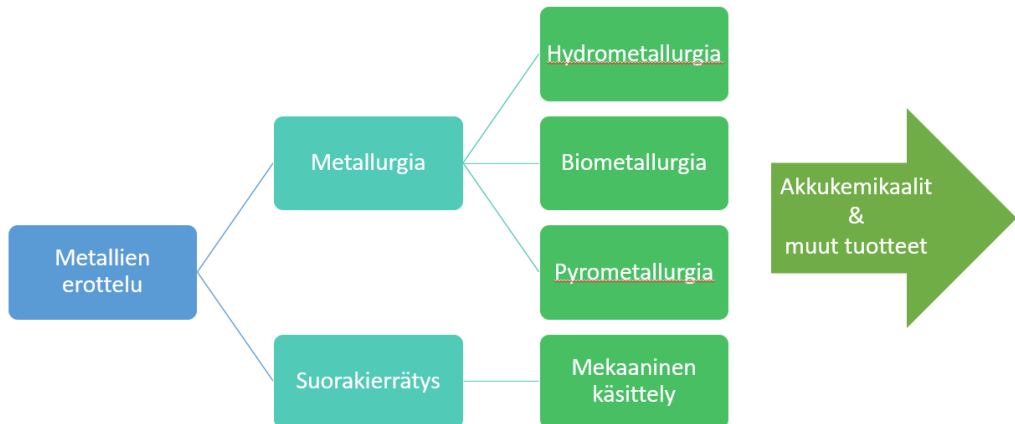
Mekanokemiallinen esikäsitteily tapahtuu yleensä mekaanisen voiman ja reagenssin yhteisvaikutuksesta, jolloin saadaan tehokkaasti eroteltua erilaisia yhdisteitä akkumassasta. Eroteltua mustaa massaa voidaan siis käsitellä mekaanisesti jonkin reagenssin läsnäollessa kemiallisen reaktion aikaansaamiseksi. Mekaaninen käsitteily voi olla esimerkiksi kuulamylyssä materiaalin jauhamista. Prosessin aikana tapahtuvien erilaisten kemiallisen reaktioiden seurauksena kierrätettävät materiaalit joko jalostuvat tai irtoavat ympäröivistä rakenteista. Esimerkiksi LCO:n käsitteilyssä on kokeiltu PVC:n (polyvinyylikloridi) käyttöä sekä Al_2O_3 :a. Mekaaninen rasitus PVC:n läsnä ollessa tuottaa litiumin ja koboltin klorideja, jotka voidaan erotella veteen liuottamalla. (Xu ym. 2008)

Toisaalta materiaalit voidaan erotella ilman suurempaa mekaanista murskausta myös liuottamalla. Kennojen, joiden kuoret on poistettu, komponentit voidaan erotella liuottamalla sidosaine NMP:lla ja erottelemalla virrankeräinfoliot sekä muut rakenteet elektrodimateriaalista liuotuksen jälkeen. Näiden vaihtoehtoisten esikäsitteilymenetelmien lisäksi myös lämpökäsitteilymenetelmiä eli pyrometallurgisia menetelmiä voidaan käyttää hyödyksi esikäsitteilyssä. Lämpökäsitteilyn avulla voidaan hajottaa hiiltä sisältävät materiaalit vapauttaen eri komponentit toisistaan jatkokäsitteilyä varten. (Xu ym. 2008)

3.2. Metallien talteen ottaminen

Metallien talteen ottamisella tarkoitetaan arvokkaiden metallijakeiden erottelua mustasta massasta. Talteen ottaminen voidaan suorittaa metallurgisin menetelmin tai suorakierrätyksellä ja muilla vastaavilla miedoilla kierrätysmenetelmillä. (Huang ym. 2018, Zheng ym. 2018) Tyypillisesti kirjallisuudessa menetelmät erotellaan neljään kategoriaan: pyrometallurgiset, hydrometallurgiset ja biometallurgiset menetelmät sekä suorakierrätys. (Hua ym. 2020, Huang ym. 2018, Zheng ym. 2018) Metallurgisia menetelmiä käytettäessä materiaalien alkuperäinen rakenne hajoaa ja tuotteena saadaan metalleja, lejeerinkejä tai metallisuoloja. Suorakierrätyksessä pyritään säilyttämään materiaalin alkuperäinen rakenne ja kierrättää materiaali ilman kemiallisia käsitteilyjä takaisin akkukäyttöön. Suorakierrätyksessä materiaalia voidaan kuitenkin myös tarvittaessa jatkokäsitellä. (Huang ym. 2018) Kuviossa 4 on esitetty metallien erottelumenetelmien kategorisointia. (Hua ym. 2020, Huang ym. 2018, Zheng ym. 2018)

Perinteisesti pyrometallurgia on ollut yleisin kierrätysmenetelmä. Hydrometallurgia on kuitenkin tutkimuksessa laajemmin painotettu kierrätysmenetelmä, ja tutkimusta hydrometallurgian hyödyntämisestä LIB-jen kierrätyksessä löytyy enemmän kuin pyrometallurgian käytöstä. (Huang ym. 2018) Nämä kaksi menetelmää ovat myös pääasialliset teollisessa kierrätyksessä käytössä olevat menetelmät. Meshram ym. 2014, Swain 2017) Esimerkiksi EU-alueella litiumioniakut kierrätetään pääasiassa hydro- ja pyrometallurgisin menetelmin. (Skeete ym. 2020)



KUVIO 4. Metallien erottelun vaihtoehtoiset prosessit

3.2.1. Suorakierrätys, sekä muut miedot kierrätysmenetelmät

Jos musta massa tai tarkemmin katodimateriaali halutaan kierrättää samaan käyttöön, yksi vaihtoehto kierrätykseen ovat suorakierrätysmenetelmät. Suorakierrätyksen tarkoitus on tuottaa alkuperäistä katodin aktiivista materiaalia vastaavaa materiaalia sen rakennetta hajottamatta. (Hua ym. 2020) Suorakierrätys suoritetaan tyypillisesti mekaanisen käsittelyn avulla, eli käymällä esikäsittelyprosessi läpi materiaalin erottelemiseksi. Apuna suorakierrätyksessä voidaan käyttää myös esimerkiksi liuotusta tai lämpökäsittelyitä sidosaineiden tai muiden elektrodin sisältämien epäpuhtauksien poistoon. (Huang ym. 2018) Murskattu ja puhdistettu tuote voidaan käyttää uudelleen suoraan, mutta tyypillisesti sitä jatkokäsitellään sähköisten ominaisuuksien parantamiseksi esimerkiksi sintteröimällä ja litioimalla. (Hua ym. 2020, Huang ym. 2018)

Muita kevyempiä kierrätysmenetelmiä on myös olemassa. Tällaiset menetelmät käyttävät vähemmän kemiakaaleja ja energiaa kuin perinteiset pyrometallurgiset menetelmät, mutta pysyvät silti kierrättämään kaikki arvokkaat metallijakeet. Näissä yhdistyy usein pyrometallurgia ja liuotus neutraaliin liuokseen (vesi), eikä alkuperäistä rakennetta pyritä säilyttämään. Mm. alipaineessa tapahtuva karboterminen pelkistäminen ja sulfatoiva pasutus ovat tällaisia menetelmiä. (Liu ym. 2019)

3.2.2. Metallurgiset menetelmät

Metallurgisilla menetelmillä mustaa massaa käsitellään ikään kuin malmina. (Huang ym. 2018, Meshram ym. 2014) Käsitteilyssä tuotetaan metalleja, metalliseoksia tai metallisuoloja, joita voidaan hyödyntää raaka-aineina akkuteollisuudessa tai muissa käyttökohteissa, joissa kyseisiä metalleja tarvitaan. (Hua ym. 2020, Huang ym. 2018, Meshram ym. 2014) Metallurgiset menetelmät ovat pyrometallurgia, hydrometallurgia ja biometallurgia. Pyrometallurgiset menetelmät perustuvat korkeiden lämpötilojen hyödyntämiseen metallien erottelussa. Hydro- ja biometallurgiset menetelmät perustuvat metallien erotteluun liuottamalla ja ovat toistensa kaltaisia menetelmiä. (Zheng ym. 2018) Biometallurgiaa saatetaan myös toisinaan kutsua biohydrometallurgiaksi ja luokitella hydrometallurgian alaisuuteen. (Huang ym. 2018) Koska menetelmillä on omat erikoispiirteensä, tässä yhteydessä ne käsitellään omina kokonaisuuksinaan.

3.2.2.1. Pyrometallurgia

Pyrometallurgiset menetelmät liitetään tyypillisesti erilaiseen metalliseosten eli lejeerinkien valmistukseen korkean lämpötilan avulla. Tuotteena pyrometallurgisista menetelmistä saadaan tyypillisesti kobolttia, kuparia, nikkeliä ja rautaa sisältävä metalliseos. (Winslow ym. 2018) Riippuen seoksen ominaisuuksista sitä voidaan jatkokäsitellä metallinjalostusmenetelmien, esimerkiksi hydrometallurgisesti tai käyttää suoraan muissa sovelluksissa. Tyypillisesti materiaaliseosta kuitenkin jatkokäsitellään ennen käyttöä. (Hua ym. 2020, Winslow ym. 2018) Pyrometallurgiset menetelmät on tutkittu ja käytetään erilaisten akkujen (NiCd, NiMH, LIB) kierrätyksessä. (Assefi ym. 2020, Hua ym. 2020)

Pyrometallurgisissa menetelmissä materiaali pyritään pelkistämään korkeissa lämpötiloissa metalliseoksen aikaansaamiseksi. (Zheng ym. 2018) Pyrometallurginen käsittely rakentuu yleensä kolmesta eri lämmitysvaiheesta: esilämmitys, jossa elektrolyytti haihdutetaan; hiili-pohjaisen materiaalin polttaminen; pelkistävä poltto, jossa materiaali sulaa ja pelkistyy. (Hua ym. 2020) Pelkistävä poltto vaatii pelkistimen, joista yleisimmin käytetty on grafiitti, jota voidaan joko lisätä poltettavaan seokseen tai vaihtoehtoisesti grafiitti voi olla peräisin anodista. (Liu ym. 2019) Pyrometallurgisia menetelmiä voidaan käyttää myös käsittelemättömille kennoille, eli esikäsitteily ei ole välttämätöntä. (Zheng ym. 2018) Suuremmat akut kuitenkin puretaan ennen pyrometallurgista käsittelyä. (Huang ym. 2018)

Metalliseoksen lisäksi prosessin viimeisessä vaiheessa muodostuu sivuvirtana kuonaa, joka sisältää keveämmät metallit (mm. Li, Al) sekä piitä. (Hua ym. 2020, Winslow ym. 2018) Kuonassa esiintyvät aineet on mahdollista kierrättää, vaikka kierrätys ei välttämättä ole kannattavaa. (Winslow ym. 2018) Kuonaa voidaan kuitenkin hyödyntää esimerkiksi rakentamisessa. (Elwert ym. 2015) Kuonan lisäksi prosessissa syntyy myös muuta jätettä ja päästöjä: matalissa lämpötiloissa kiehuvat metallit sekä muut palavat komponentit aiheuttavat kaasupäästöjä, jotka täytyy käsitellä. Kaasuuntuneet metallit (Zn, Hg, Cd) voidaan kerätä talteen joko kondensoimalla tai pölynä savukaasujen joukosta. Näitä metalleja on onnistuneesti kerätty talteen jo mm. Ni-Cd akkujen käsittelyn yhteydessä. (Liu ym. 2019)

3.2.2.2. Liuottamiseen pohjautuvat menetelmät

Hydro- ja biometallurgia ovat liuotukseen perustuvia menetelmiä, joiden välinen merkittävin ero on liuotustapa: hydrometallurgisissa menetelmissä metallit erotellaan happo- tai emäsluoksilla, kun taas biometallurgisissa menetelmissä liuotus tapahtuu biologisia prosesseja hyödyntämällä. (Huang ym. 2018, Liu ym. 2019, Xu ym. 2008) Molemmissa prosesseissa mustan massan joukosta voidaan liuottaa ja talteen ottaa metallit, mukaan lukien litium. (Huang ym. 2018, Xu ym. 2008) Sopivilla menetelmillä myös liukenematon osa, eli anodin sisältämä grafiitti saadaan kerättyä talteen liuoksesta ja voidaan hyödyntää uudelleen. (Meshram ym. 2014, Wang ym. 2021) Liuotukseen perustuvat prosessit tuottavat erottelumenetelmästä riippuen erilaisia hyvin puhtaita valmiita tuotteita, kuten metallisuoloja, metalleja tai katodimateriaaleja akkuteollisuuden ja muun teollisuuden käyttöön. (Huang ym. 2018)

Hydrometallurgia

Hydrometallurgia perustuu mustan massan liuottamiseen ja liuenneiden metallien erotteiluun liuoksesta. Katodimateriaali liuotetaan epäorgaanisiin tai orgaanisiin happoliuoksiin tai emäsluoksiin menetelmästä riippuen. (Liu ym. 2019) Liukenemattomat osat erotellaan suo-

dattamalla ja saadusta suolaliuksesta talteen otetaan metallit erilaisilla erottelumenetelmillä (saostaminen, neste-neste-utto, elektrolyysi). Hydrometallurgiset menetelmät ovat laajalti tutkittuja ja menetelmiä on käytössä myös teollisessa mittakaavassa. (Huang ym. 2018, Meshram ym. 2014)

Happouuttamisessa hyödynnetään epäorgaanisten eli mineraalihappojen vesiliuoksia, joihin käsiteltävä musta massa osin liukenee. (Huang ym. 2018, Meshram ym. 2014) Yleisesti käytettyjä uuttohappoja ovat fosforihappi, rikkihappo, suolahappo ja typpihappo. (Huang ym. 2018) Myös muita happoja voidaan käyttää liuotukseen. Uuttoliuksen valinta vaikuttaa eri metallien liuotustehoon, ja esimerkiksi koboltin liuottamisessa suolahappo on tehokkain uuttoliuotin. Liuotusta voidaan edistää myös avustavilla kemikaaleilla kuten hapettimilla (mm. H_2O_2 , $Na_2S_2O_5$ ja glukoosi) tai fysikaalisin menetelmin esimerkiksi lämmittämällä liuoksia tai ultraäänen käytöllä. Liuotimen ja muiden avustavien aineiden valinnalla voidaan siis vaikuttaa prosessiin. (Meshram ym. 2014)

Happoliuotuksen tehokkuuteen vaikuttaa moni tekijä (aika, lämpötila, liuotusliuoksen konsentraatio, avustavat kemikaalit, jätteen ja liuoksen suhde) ja kannattavan prosessin aikaansaamiseksi se on tarpeellista optimoida. (Huang ym. 2018) Monien eri muuttujien lisäksi myös avustavia menetelmiä ja tekniikoita voidaan hyödyntää liuotuksessa. Esimerkiksi ultraääntä voidaan käyttää avustamaan hydrometallurgisissa prosesseissa, ja sitä onkin käytetty metallien talteenottoon mm. malmista ja elektroniikkajätteestä. Ultraääni tehostaa liuotusta, sillä sen vaikutuksesta materiaali alkaa murentua, eli pinta-ala kasvaa, kuten myös kemikaalien reaktiivisuus. (Golmohammadzadeh ym. 2018)

Mineraalihappojen lisäksi myös orgaanisia happoja voidaan käyttää metallien liuottamiseen elektrodi- tai katodimassasta. Vaikka orgaaniset hapot ovat mineraalihappoja heikompia happoja, voivat niiden liuotusominaisuudet ja -tehokkuus olla yhtä hyvät mm. kompleksoitumisen seurauksena. (Meshram ym. 2020, Wang ym. 2021) Orgaanisen hapon tai happojen ja keskusionin muodostama kompleksi stabiloi metalli-ioneita liuoksessa parantaen liukoisuutta. (Wang ym. 2021) Monia eri orgaanisia happoja on tutkittu litiumioniakkujen kierrätykseen liittyen. Tällaisia ovat mm. askorbiini-, asparagiini-, etikka-, maito-, maleiini-, muurahais-, omena-, oksaali-, sitruuna-, sukkiini- ja viinihappo. (Golmohammadzadeh ym. 2018, Meshram ym. 2014, Zheng ym. 2018)

Orgaanisia happoja käytettäessä materiaaleja voidaan liuottaa selektiivisesti. (Golmohammadzadeh ym. 2018) Liuotusominaisuuksien lisäksi orgaanisilla hapoilla voidaan myös saostaa (oksaalihappo) ja ne voivat toimia pelkistiminä (askorbiini- ja sitruunahappo) liuotuksen aikana. Happojen lisäksi myös muita orgaanisia kemikaaleja voidaan käyttää pelkistämiseen prosessin aikana. Tällaisia ovat mm. glukoosi, selluloosa ja sokeri. (Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Orgaanisia happoja ei kuitenkaan vielä käytetä teollisessa mittakaavassa. (Wang ym. 2021)

Ammonialiutus on jollain tapaa lähellä orgaanisten happojen käyttöä, sillä liuotusprosessissa muodostuu metalli-ammonia-komplekseja. (Wang ym. 2021) Ammonialiukoiksilla voidaan kompleksoida ja liuottaa selektiivisesti useita eri metalleja (Co, Li, Mn, Ni), sillä kompleksien liukoisuus riippuu liuoksen pH-arvosta. Käytetyt liuokset ovat erilaisia ammoniumsulojen (sulfaatti, sulfiitti, karbonaatti) seoksia liuotettuna ammoniakki-liuokseen. (Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Ammoniaa voidaan hyödyntää myös saostuksen apuna. (Wang ym. 2021)

Liuotuksen seurauksena muodostuu myös jätettä. Uuttoliuosten puhdistaminen voi aiheut-

taa potentiaalisesti suuria määriä jättevettä. Lisäksi puhdistus on vaikeaa ja kallista. Jätteiden käsittelystä muodostuvien kulujen seurauksena, ja jos reagensseja ei pystytä prosessissa kierrättämään, eivät menetelmät välttämättä ole kannattavia. Vaikka hydrometallurgisilla menetelmillä yleisesti pystytään talteen ottamaan myös litium, on myös näiden menetelmien lähtökohdana ollut arvokkaampien metallien talteenotto. Siksi litium erotellaan prosesseissa yleensä viimeisenä laimeasta liuoksesta, laskien niin tuotteen laatua, kuin litiumin kierrätystehokkuutta. (Liu ym. 2019)

Biometallurgia

Biometallurgia hyödyntää mikrobien metaboliaa uuttamisessa ja prosessi muistuttaa luonnossa tapahtuva biogeokemiallista kiertoa. (Huang ym. 2018, Xu ym. 2008) Tyypillisesti bioliuotusprosesseissa voidaan hyödyntää niin bakteereja kuin sieniä. Käytetyt organismit ovat yleensä asidofilisiä, eli esiintyvät happamissa oloissa. (Wang ym. 2021) Biometallurgiset menetelmät hyödyntävät bakteerien tai sienten metaboliaa metallien liuottamista niiden metabolian tuotteena muodostuvien happamien eritteiden välityksellä. Liuoksesta metallit erotellaan kuten hydrometallurgisissa menetelmissä. (Huang ym. 2018)

Esimerkiksi *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteerit hyödyntävät raudan ja rikin hapetuspelkistysreaktioita energianlähteenään käyttäviä bakteereita, jotka tuottavat rikkihappoa metaboliittina. (Xu ym. 2008) *Aspergillus niger* sieni taas tuottaa erilaisia orgaanisia happoja (glugonihappo, oksaalihappo, omenahappo, sitruunahappo) sokerista. (Huang ym. 2018) Muita tyypillisiä orgaanisia happoja, joita muodostuu mikrobien toiminnassa, ovat mm. iminodiaseptaattihappo, sukkiinihappo ja maitohappo. (Golmohammadzadeh ym. 2018)

Ennen liuottamisen aloittamista on mikrobit viljeltävä ja valmistettava sopiva ympäristö mikrobien toiminnan varmistamiseksi (liuos, jolla sopiva pH ja joka sisältää ravintoa). (Golmohammadzadeh ym. 2018, Wang ym. 2021) Olosuhteet liuotusprosesseissa ovat happamat ja liuos sisältää mikrobeille haitallisia raskasmetalleja sekä muita myrkyllisiä materiaaleja, jotka ovat peräisin akuista. (Huang ym. 2018, Wang ym. 2021) Sienien sietokyky happamia oloja ja myrkyllisiä aineita kohtaan on korkeampi kuin bakteerien. Bakteerien on vaikeampi selviytyä ja lisääntyä paljon raskasmetalleja sisältävässä ympäristössä. Lisäksi sienet sopeutuvat uuteen ympäristöön nopeammin kuin bakteerit, jolloin prosessin käynnistäminen on nopeampaa ja liuotusnopeus parempi. Bioliuotus on hidasta ja prosessit kestävät päiviä. (Wang ym. 2021)

Metallien erottaminen liuoksesta

Liuotusprosessin lopputuloksena on metallisuolaliuos, josta metallit erotellaan joko suoloina tai puhtaina metalleina. (Huang ym. 2018, Wang ym. 2021) Liuos sisältää useita metalleja ja vaikka eri menetelmiä hyödyntämällä (saostus, liotinuutto, elektrokemiallinen erottelu) eri komponentit saadaan erilleen, epäpuhtaudet vaikeuttavat prosessia. (Ordoñez ym. 2016, Zheng ym. 2018) Epäpuhtaudet vaikuttavat myös tuotteen puhtauteen metalleja erotellessa. (Zheng ym. 2018) Metallien ja metallisuolojen lisäksi liuenneet metallit voidaan erotella myös katodimateriaaleina tai niiden esiasteina, eli regeneroida katodin aktiivinen materiaali. Liotinuutto ja saostus ovat pääasialliset menetelmät, joilla metalli-ioneja erotellaan liuoksesta. (Wang ym. 2021)

3.2.2.3. Hybridimenetelmät

Varsinaisissa kierrätysprosesseissa eri metallien erottelumenetelmiä ja muita kierrätysprosesseja voidaan käyttää myös yhdessä paremman lopputuloksen aikaansaamiseksi. (Xu ym. 2008) Tällaisia menetelmiä voidaan kutsua hybridimenetelmiksi. (Swain 2017) Esimerkiksi pyro- ja hydrometallurgiaa hyödyntävissä hybridimenetelmissä pyrometallurgiaa käytetään ns. esikäsittelymenetelmänä ennen hydrometallurgista käsittelyä, jolloin pyrometallurgisesti tuotetuista metalliseoksista saadaan lopulta valmistettua metallisuoloja, kuten Umicoren tai Sony-Sumitomon prosessissa. (Meshram ym. 2014)

Mekanokemiallisten menetelmien ja hydrometallurgian yhdistäminen on toinen hybridimenetelmä, jota voidaan kierrätyksessä hyödyntää. Mekaanisen rasituksen ja energian seurauksena käsiteltävän massan kemialliset rakenteet hajoavat samalla kasvattaen massan pinta-alaa ja reaktiivisuutta. Tätä seuraava kemiallinen muutos ja uusien sidosten muodostuminen mukaan lisättyjen kompleksoivien reagenssien (EDTA-2Na (etyleenidiamiinitetraetikkahapon dinatriumsuola), oksaalihappo ja sitruunahappo) kanssa mahdollistuu. Mekanokemiallisen käsittelyn jälkeen muodostuneet kompleksit liuotetaan (vesi, laimea happoliuos) ja metallit saadaan eroteltua. Mekanokemiallisen esikäsittelyn ja hydrometallurgian yhdistävät menetelmät ovat tehokkaita ja käyttävät vähän kemikaaleja pelkään hydrometallurgiseen käsittelyyn verrattuna, samalla prosessi on melko yksinkertainen, saastuttaa ympäristöä suhteellisen vähän eikä vaadi suuria määriä energiaa. (Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Menetelmän uskotaan olevan myös skaalattavissa teolliseen mittakaavaan. (Wang ym. 2021)

3.2.2.4. Regenerointi

Akkujen elektrodimateriaalien regenerointi on yksi tapa kierrättää LIB:jen sisältämät materiaalit takaisin akkukäyttöön. Regeneroinnilla tarkoitetaan joko elektrodien aktiivisten materiaalien palauttamista alkuperäiseen muotoon, eli syntetisoimalla kierrätysmateriaalista elektrodien raaka-aineita, tai elektrodimateriaalien valmistamiseen tarvittavia prekursoreita kierrätysprosessin aikana. Tällöin materiaali voidaan mahdollisimman suoraan hyödyntää akkujen valmistuksessa, ilman työläitä kemikaalien jalostusprosesseja. (Wang ym. 2021) Regenerointimenetelmien odotetaan vähentävän energian kulutusta sekä kasvihuonepäästöjä verrattuna perinteisiin kierrätysmenetelmiin. (Zhao ym. 2020) Regeneroinnin odotetaan myös lisäävän vähemmän arvokkaita metalleja sisältävien akkujen kierrätyksen kannattavuutta, sillä regenerointi voi olla edullinen ja toimiva menetelmä näiden materiaalien sisältämien arvoainesten kierrätykseen. (Wang ym. 2021)

Katodimateriaaleista regenerointia on tutkittu pääasiassa LCO-, LFP- ja NCM-katodien kanssa. Katodimateriaalin regenerointi voidaan suorittaa joko kiinteästä materiaalista tai liuoksesta. (Xu ym. 2008, Zhao ym. 2020) Jos regeneroinnin tarkoituksena on syntetisoida katodimateriaalia, palautetaan katodin aktiivisen materiaalin rakenne regeneroinnin aikana entiselleen erilaisten käsittelyjen ja uudelleen litioinnin avulla (eli lisäämällä materiaalin sekaan litiumlähteen). (Wang & Wu 2017, Wang ym. 2021, Zhao ym. 2020) Jos katodimateriaalista valmistetaan katodimateriaalin prekursoria tai prekursoreita, ei joukkoon lisätä litiumlähdettä. (Wang & Wu 2017) Regenerointimenetelmät voidaan jakaa kahteen kategoriaan: suora regenerointi ja regenerointi liuoksesta. Suoralla regeneroinnilla tarkoitetaan regenerointimenetelmiä, joissa regeneroitavaa aktiivista materiaalia ei liuoteta prosessin aikana, eli materiaalin rakenne ei hajoa prosessissa. Tällaiset menetelmät ovat usein lämpökäsittelymenetelmiä. (Wang ym. 2021) Esimerkkejä suorista regenerointimenetelmistä ovat:

- Lämpökäsittelymenetelmät (Wang & Wu 2017, Xu ym. 2008)
- Hydrotermiset prosessit (toisinaan solvotermiset) (Wang & Wu 2017, Xu ym. 2008)
- Vakuumikäsittelymenetelmä (Wang & Wu 2017)
- Elektrokemialliset menetelmät (Wang & Wu 2017)

Lämpökäsittelymenetelmät ovat menetelmiä, joissa muusta akkumassasta eroteltu katodimateriaalia tai siitä valmistettuja prekursoreita käsitellään korkeissa lämpötiloissa katodimateriaalin rakenteen palauttamiseksi. Erilaisia lämpökäsittelymenetelmiä ovat mm. sinteröinti, kalsinointi ja pelkistävä poltto. (Wang & Wu 2017, Zhao ym. 2020) Näitä menetelmiä käytetään tyypillisesti syntetisoimaan aiemmista kierrätysosaprosesseista eri tavoin saaduista materiaaleista katodin aktiivisia materiaaleja litiumin sekä mahdollisesti muiden kemikaalien lisäyksen ja lämpökäsittelyn avulla. (Wang & Wu 2017, Wang ym. 2021, Zhao ym. 2020)

Hydro- ja solvotermiset prosessit ovat menetelmiä, joissa regenerointi tapahtuu nestefaasisissa paineistetuissa olosuhteissa. (Wang & Wu 2017, Zhao ym. 2020) Menetelmässä hyödynnetään litiumia sisältävää liuosta, johon aktiivisen materiaalin komponentit sekoitetaan. Reaktion aikaansaamiseksi reaktioastiassa vallitsee korkea paine ja korotettu lämpötila. (Zhao ym. 2020) Tällaisia menetelmiä varten katodimateriaali erotellaan muusta materiaalista kokonaan tai osittain ja sekoitetaan litiumia sisältävään liuokseen, jolloin yhden prosessin aikana katodimateriaali rakenne korjautuu ja se litioidaan. (Wang & Wu 2017, Xu ym. 2008, Zhao ym. 2020) Näillä prosesseilla valmistetut tuotteet voidaan vielä lämpökäsitellä lopputuotteen saamiseksi. (Wang & Wu 2017, Wang ym. 2021)

Suora regenerointi voidaan suorittaa myös vakuuminetelmällä, jonka avulla voidaan kiertää kennoja, joissa anodimateriaalin hajoaminen on syynä kennon toimimattomuuteen. Menetelmässä katodi erotellaan kokonaisena, virrankeräimen kanssa ja uudelleenkäytetään uusissa akuissa suoraan litioidin jälkeen. Menetelmä ei siis vaadi elektrodien eikä aktiivisten materiaalien rakenteen hajottamista. Nimensä menetelmä saa prosessin aikana käytettävästä vakuumihanskakaapista, jonka avulla materiaali pystytään suojaamaan. (Wang & Wu 2017) Lisäksi elektrokemiallisia menetelmiä on kokeiltu mm. uudelleen laminoimalla eroteltu ja jauhettu katodimateriaali virrankeräimen päälle ja litioidamalla materiaali elektrokemiallisesti. (Wang & Wu 2017)

Regenerointi liuoksesta tapahtuu liuotusprosessin kautta, josta materiaalit sitten saostetaan ja jatkokäsitellään aktiivisiksi materiaaleiksi tai prekursoreiksi. (Wang ym. 2021) Myös liuoksesta regeneroimismenetelmiin voi liittyä erilaisia lämpökäsittelymenetelmiä mm. prekursorien jatkokäsittelyyn. (Wang ym. 2021, Zhao ym. 2020) Tällaisia prosesseja ovat:

- Saostus (Zhao ym. 2020)
- Sooli-geelimenetelmä (Zhao ym. 2020)
- Spraykuivausmenetelmä (Zhao ym. 2020)

Saostus on yksi tavallinen liuoksesta tapahtuva regenerointimenetelmä. Menetelmän avulla voidaan valmistaa katodiamateriaalien prekursoreita, jotka voidaan lämpökäsittelyn avulla käsitellä katodimateriaaleiksi. (Wang ym. 2021) Näissä menetelmissä katodimateriaali liuotetaan johonkin liuokseen, kuten happoon, ja ne saostetaan prekursoreina. Saostetut prekursorit kuivataan, niiden sekaan lisätään litiumlähde ja seos regeneroidaan jonkinlaisella lämpökäsittelymenetelmällä, kuten kalsinoimalla. (Wang & Wu 2017, Wang ym. 2021, Zhao ym. 2020)

Sooli-geelimenetelmässä hyödynnetään geeliä katodimateriaalien syntetisoinnissa. Eroteltu katodimateriaali liuotetaan liuokseen, joka sisältää tai johon lisätään kompleksointireagensseja. Kompleksoinnin seurauksena muodostuu geeli, joka kuivataan ja lämpökäsitellään katodimateriaalin regeneroimiseksi. (Wang ym. 2021, Zhao ym. 2020) Samaan tapaan liuoksen kautta regenerointiin voidaan hyödyntää spraykuivausta. (Zhao ym. 2020)

Akkujen sisältämien metallien lisäksi myös LIB:jen sisältämä grafiitti on välttämätön ja merkittävä osa LIB:ja sekä monia muita sovelluksia. LIB:t voivat sisältää jopa yli 20 % grafiittia, joka on materiaali, jota esimerkiksi Euroopassa ei esiinny laajalti luonnostaan. Grafiitti onkin EU-alueella kriittinen materiaali, ja sen kysynnän odotetaan kasvavan merkittävästi akkujen käytön lisääntyessä. Vaikka kierrätys keskittyy vahvasti katodimateriaalien kierrätykseen, on anodin ja sen sisältämän grafiitin kierrätys mahdollista. Useita erilaisia pääasiassa regenerointimenetelmiä on kokeiltu grafiitin kierrätyksessä. Nämä prosessit sisältävät mm. pyro- ja hydrometallurgisia menetelmiä. (Wang ym. 2021) Grafiitti voidaan palauttaa käyttöön myös suorakierrätyksen avulla. (Huang ym. 2018)

Grafiittianodien kierrätyksessä anodijätteestä voidaan erotella grafiitti, kuparifolio, elektrolyytin liuottimet sekä elektrolyyttisuola. Kierrättäessä grafiitin regenerointi on mahdollista suorittaa yhdessä elektrolyyttisuolan litiumin kierrätyksen kanssa. Pyrometallurgisilla menetelmillä eli erilaisilla lämpökäsittelyillä voidaan erotella kupari ja elektrolyytin liuottimet grafiitista, kun taas hydrometallurgisia menetelmiä voidaan hyödyntää epäpuhtauksien pesuun materiaalista. (Wang ym. 2021) Niin kierrätetyllä kuin regeneroidulla grafiitilla voidaan korvata uutta grafiittia akkujen valmistuksessa, sillä grafiitti voi toimia jopa paremmin kuin uudet materiaalit. (Huang ym. 2018, Wang ym. 2021)

4. NIKKELIMETALLIHYDRIDIAKKUJEN KIERRÄTYSPROSESSIT JA -MENETELMÄT

Tässä luvussa keskitytään NiMH:jen kierrätykseen. Kuten LIB:jen kierrätystä koskevassa luvussa 4, käydään tässä luvussa läpi yleistietoa NiMH:sta, jonka jälkeen tarkastellaan NiMH:jen kierrätystä ja kierrätykseen liittyviä prosesseja. Kierrätyksen osalta painotetaan erityisesti niitä osioita, joilta näiden akkujen (LIB:t ja NiMH:t) kierrätysmenetelmät eroavat toisistaan.

4.1. Yleistietoa nikkelimetallihydridiakusta

Nikkelimetallihydridiakut (NiMH) kehitettiin Japanissa. (Assefi ym. 2020) Ne tulivat markkinoille 1990-luvun alussa ja syrjäyttivät nopeasti käytössä olleet nikkelikadmiumakut (NiCd) parempien ominaisuuksiensa (turvallisuus, matala itsepurkautuminen, monipuolisuus ja käytettävyys - nopea lataus, laaja käyttölämpötilaikkuna, pitkäikäisyys - sekä hyvät elektrokemialliset ominaisuudet) ja ympäristöstävällisyytensä takia. (Assefi ym. 2020, Dehghani-Sanij, Tharumalingam, Dusseault & Fraser 2019, Innocenzi, Ippolito, De Michelis, Prisciandaro, Medici & Vegliò 2017) NiMH:ja käytetään erilaisissa työkaluissa sekä hybridi- ja täyssähköautoissa. (Binnemans, Jones, Blanpain, Van Gerven, Yang, Walton & Buchert 2013, Dehghani-Sanij ym. 2019,) Toisaalta LIB:t ovat alkaneet syrjäyttää NiMH:ja sähköautomarkkinoilla niiden parempien ominaisuuksien vuoksi. (Elwert ym. 2015, Winslow ym. 2018)

NiMH:t koostuvat muiden akkujen tapaan elektrodeista, elektrolyytistä sekä separaattorista. Katodimateriaalina näissä akuissa käytetään nikkelihydroksyylioksidia ja anodi on valmistettu metallihydroksidista. (Dehghani-Sanij ym. 2019) Anodin koostumus kirjataan tyypillisesti kirjallisuudessa AB_x-tyylillä. Käytössä on kaksi muotoa: AB₅, joka on muodoista yleisempi, ja harvinaisempi AB₂-tyyppi. AB₅-anodeissa A on seos harvinaisia maametalleja (Ce, La, Nd, Pr) ja B on metalliseos (Al, Co, Ni, Mn). AB₂-anodeissa A on Ti, Va tai näiden seos, ja B on Zr- tai Ni-metalliseos (sisältää Ni lisäksi Cr, Co, Fe ja/tai Mn). Latauksen aikana katodi ja anodi päätyvät edellä esitettyyn muotoon ja latauksen purkautuessa muodostuu katodilla nikkelihydridiä ja anodilla metalliseos. (Gaines 2014, Innocenzi ym. 2017) Kuten akuissa yleensä elektrodeja erottaa separaattori (polymeeri) ja sisäisen virran kulun mahdollistaa elektrolyytti, joka NiMH:ssa on vesipohjainen emäsluos (usein KOH). (Dehghani-Sanij ym. 2019, Innocenzi ym. 2017)

NiMH:n koostumus riippuu käyttökohteesta kuten muillakin akkukemioilla. Tyypillisesti NiMH:n kenno koostuu Ni (36-42 m-%), Fe (25 m-%), Co (3-4 m-%) ja harvinaisista maametalleista (8-10 m-%). (Assefi ym. 2020, Binnemans ym. 2013, Innocenzi ym. 2017) HEV-akku puolestaan koostuu 36 m-% terästä, 23 m-% Ni, 18 m-% muovia, 9 m-% elektrolyyttiä, 7 m-% harvinaisia maametalleja, 4 m-% Co ja 3 m-% muuta materiaalia. (Innocenzi ym. 2017)

4.2. Nikkelimetallihydridiakkujen kierrätys

NiMH:t ovat olleet käytössä jo 30 vuoden ajan, joten teollista kierrätystoimintaa on olemassa. (Assefi ym. 2020, Gaines 2014) NiMH:jen kierrätys on hyvin samanlaista kuin litiumioniakkujenkin, sillä NiMH:jen kierrätys perustuu pääasiassa metallurgisiin menetelmiin (pyro-, hydro- sekä biometallurgia). Tutkimus keskittyy pääasiassa hydrometallurgisiin ja pyrometallurgisiin menetelmiin. Teollisuudessa on käytössä useita pyrometallurgisia menetelmiä, sekä pyro- ja hydrometallurgiaa yhdisteleviä hybridimenetelmiä. (Assefi ym. 2020, Innocenzi ym. 2017, Jowitt, Werner, Weng & Mudd 2018, Makuza, Tian, Guo, Chattopadhyay & Yu 2021) Monet teolliset prosessit, joilla LIB:ja kierrätetään, on suunniteltu Ni-pohjaisten akkujen kierrätykseen.

(Makuza ym. 2021) Koska menetelmät ovat hyvin samanlaisia, tekstissä keskitytään tarkastelemaan eroavuuksia kierrätysmenetelmien välillä.

4.2.1. Nikkelimetallihydridiakkujen esikäsittely

NiMH-jen esikäsittely koostuu mekaanisesta hienontamisesta ja eri komponenttien erottelusta toisistaan fysikaalisten ominaisuuksien (esimerkiksi magneettisuus, tiheys) perusteella. (Coman, Robotin & Ilea 2013) LIB:sta poiketen, NiMH:ja ei tarvitse lajitella kemioittain ennen jatkokäsittelyä, joten kaikenlaiset NiMH:t voidaan käsitellä sekaisin. (Gaines 2014) Esikäsittelyä ja muista materiaaleista eroteltua elektrodimateriaalin käsittelyä jatketaan metallurgisia menetelmiä hyödyntäen, jolloin lopputuotteena prosessista saadaan metalliseos, metallisuoloja ja/tai metalleja. (Coman ym. 2013, Innocenzi ym. 2017) Siinä missä hydrometallurgisissa prosesseissa esikäsittely on välttämätöntä, pyrometallurgisissa prosesseissa voidaan kennot prosessoida ilman esikäsittelyä ja näitä prosesseja voidaan käyttää esikäsittelyssä. (Coman ym. 2013, Elwert ym. 2015, Innocenzi ym. 2017) Esikäsittely voi kuitenkin laskea jatkoprosessien kustannuksia menetelmästä riippumatta metallurgisten käsittelyiden tehostuessa. (Assefi ym. 2020, Coman ym. 2013)

4.2.2. Metallien talteenotto nikkelimetallihydridiakuista

NiMH-jen kierrätyksessä on keskitytty perinteisesti pyrometallurgisiin menetelmiin, sillä NiMH:t ovat halpa nikkelin lähde terästeollisuudelle. Pyrometallurgisissa menetelmissä pääasiallinen tuote on ferronikkeli, metalliseos, joka sisältää raudan ja nikkelin lisäksi myös NiMH-jen sisältämän koboltin. Pyrometallurgisia menetelmiä käytettäessä NiMH-jen sisältämät harvinaiset maametallit (Ce, La, Nd ja Pr) päätyvät kuitenkin kuonaan, josta ne on vaikea kierrättää takaisin käyttöön. (Assefi ym. 2020, Binnemans ym. 2013, Gaines 2014) Harvinaiset maametallit on kuitenkin mahdollista saattaa käyttöön myös kuonasta, ja mm. Umicoren prosessissa ne kerätään talteen. (Innocenzi ym. 2017) Toisaalta kuonaa on mahdollista hyödyntää esimerkiksi tienpohjien rakentamiseen. (Gaines 2014) Pyrometallurgisten prosessien eduiksi on katsottava myös se, että niillä voidaan kierrättää sekaisin myös erilaisia akkuja (NiCd, NiMH ja LIB). (Makuza ym. 2021)

Harvinaisten maametallien kysyntä on kuitenkin kasvussa, ja niiden kierrätys on herättänyt 2000-luvulla kiinnostusta. (Gaines 2014) Harvinaisten maametallien kierrättämisen helpottamiseksi on tutkittu hydrometallurgisia menetelmiä. Näissä menetelmissä elektrodimateriaali liuotetaan tyyppillisesti mineraalihappoon (typpi, suola- tai rikkihappo) tai happoseokseen (kuningasvesi) ja metallit erotellaan liuoksesta suoloina tai metalleina, saostuksen, adsorption, liuotinuuton ja/tai elektrolyysin avulla. Liuotuksen apuna voidaan käyttää myös hapettimia (vetyperoksidi) tai kohotettuja lämpötiloja, kuten LIB-jen kierrätyksessä. Liuenneet metallit erotellaan tyyppillisesti seuraavassa järjestyksessä: harvinaiset maametallit, Co ja Ni. Harvinaiset maametallit saostetaan usein suoloina. Tämän jälkeen jäljelle jäävästä liuoksesta Co erotellaan liuotinuotolla, ja metallit saostetaan omista liuoksistaan Ni- ja Co-suoloina. Vaihtoehtoisesti Ni-Co-liuosta voidaan käsitellä elektrolyysillä erottaen molemmat metallit liuoksesta metalleina. (Coman ym. 2013, Innocenzi ym. 2017)

Pyro- ja hydrometallurgian lisäksi tutkittu myös biometallurgian käyttöä NiCd-jen ja NiMH-jen kierrätyksessä hydrometallurgisten menetelmien korvaajana. Koska biometallurgiset menetelmät ovat tehokkaita, käyttökustannuksiltaan muita menetelmiä pienempiä ja vaativat vähemmän teollisuusinfrastruktuuria, on niiden käyttöä tutkittu myös NiMH kierrätykseen

liittyen. Kuten LIB:jen kohdalla, myös NiMH:jen kierrätyksen tutkimuksessa on hyödynnetty acidithiobacillus ferrooxidans -bakteereja. Biometallurgisilla menetelmillä voidaan siis kierrättää myös NiMH:ja, mutta teollista käyttöä hidastaa bakteerien viljelykustannukset. (Innocenzi ym. 2017)

Eri menetelmiä voidaan myös yhdistellä kuten LIB:n kierrätyksessä, ja tyypillisesti hydrometallurgisia menetelmiä käytettäessä tarvitaan esikäsittelymenetelmä (mekaaninen käsittely tai pyrometallurginen menetelmä). (Coman ym. 2013, Innocenzi ym. 2017) Pyrometallurginen käsittely tuottaa harvinaisia maametalleja sisältävää kuonaa ja ferronikkeliä. (Gaines 2014) Kuona voidaan jatkokäsittellä hydrometallurgisesti ja harvinaiset maametallit saadaan sitä kautta talteen. Käytännön esimerkkinä teollisessa kierrätyksessä Umicoren käyttämä menetelmä on pyro- ja hydrometallurgiaa yhdistävä hybridimenetelmä. (Innocenzi ym. 2017)

5. TURVALLISUUS-, TERVEYS- JA YMPÄRISTÖTEKIJÄT LITIUMIONI- JA NIKKELIMETALLIHYDRIDIAKKUJEN KIERRÄTYKSESSÄ

Tämä luku käsittelee LIB:jen ja NiMH:jen kierrätykseen liittyviä erilaisia riskitekijöitä, jotka tulisi ottaa huomioon käytettyjä akkuja käsiteltäessä ja niiden kanssa työskennellessä, niitä säilyttäessä sekä kuljettaessa. Tekstissä käydään läpi molempien akkukemioiden erityisriskit. LIB:jen turvallisuutta kuitenkin painotetaan.

Merkittävimmät turvallisuustekijät LIB:jen kierrätyksessä ovat akkujen sisältämä jännite, akkujen paloriski, erilaiset akkujen sisältämät ja kierrätyksessä käytettävät kemikaalit sekä näistä kemikaaleista käsittelyn aikana mahdollisesti muodostuvat hajoamistuotteet. (Sommerville ym. 2020) Nämä vaaratekijät voivat aiheuttavat ihmiselle vakavaa hengenvaaraa ja terveysuhkia. Samat uhkatekijät voivat myös saastuttaa ja tuhota ympäristöä, jos niitä ei oteta huomioon kaikessa akkujen käsittelyyn liittyvässä toiminnassa. (Ordoñez ym. 2016, Swain 2017, Zheng ym. 2018)

Kierrätykseen tulevat LIB:t eivät koskaan ole jännitevapaita ja LIB:t ovat siksi sähköturvallisuusriski. (Zhao ym. 2020) Sähköturvallisuusriskin lisäksi kennojen sisältämä energia aiheuttaa merkittävän palo- ja räjähdysriskin. LIB voi syttyä palamaan tai räjähtää erilaisten tapahtumien, jotka aiheuttavat kennojen lämpenemistä tai liian nopeaa energian purkautumista, seurauksena. Tämä voi johtua ympäristön lämpenemisestä, sisäisestä tai ulkoisesta oikosulusta, kennon väärinkäytöstä, valmistusviasta tai jostain mekaanista rasitusta tai voimaa kennoon kohdistavasta tapahtumasta. (Sommerville ym. 2020, Winslow ym. 2018)

Jonkin ulkoisen tapahtuman tai oikosulun johdosta täysin kunnossakin olevan kennon sisälämpötilan noustessa voi alkaa tapahtumasarja, jota kutsutaan lämpöryntäykseksi. (Sommerville ym. 2020) Kun kennon sisälämpötila nousee lämpöryntäyksen aikana, alkavat ensiksi sen sisällä olevat orgaaniset liuottimet hajota helposti syttyviksi ja myrkyllisiksi aineiksi yli 120 °C lämpötiloissa. Jos lämpötila jatkaa nousuaan alkaa myös katodin aktiivinen materiaali hajota. (Winslow ym. 2018) Koska katodien aktiivisina materiaaleina käytetään happea sisältäviä yhdisteitä, kuten oksideja ja fosfaatteja, muodostuu kennon sisälle niiden hajotessa happea, ruokkien paloa sisältä päin. (Huang ym. 2018, Sommerville ym. 2020, Winslow ym. 2018) Kuinka paloturvallisia kennot ovat riippuu katodimateriaalista, sillä eri materiaalit alkavat hajota eri lämpötiloissa: turvallisena pidetty LFP alkaa hajota lämpötilan noustessa yli 310 °C, kun taas LCO jo 150 °C lämpötiloissa. Samoissa lämpötiloissa akuissa muodostuu myrkyllisiä ja palavia elektrolyyttisuolan hajoamistuotteita. (Winslow ym. 2018)

Paloriskiä LIB:ssa aiheuttaa myös kennoihin käytön aikana mahdollisesti muodostunut litiummetalli, joka reagoi voimakkaasti ilman ja kosteuden kanssa. (Liu ym. 2019, Xu ym. 2008) Litiumin reagoi vedellä muodostuu myös vetykaasua. (Meshram ym. 2014) Litiummetalli pääsee kosketuksiin kosteuden kanssa kennon hajotessa, esimerkiksi kun kennoja murskataan. (Xu ym. 2008)

Palo- ja räjähdysriski voi kuitenkin toteutua jo monessa kohtaa ennen kierrätysprosessia, kuten kuljetuksessa. (Winslow ym. 2018) Tämän takia kaikkeen kennojen käsittelyyn tulee kiinnittää huomiota. Kennot voivat syttyä palamaan tai räjähtää myös muissa käsittelymenetelmissä kuin kierrätyksessä, kuten hävittämisen aikana jätekuljetuksessa, kaatopaikalla tai energijätteen käsittelyssä. (Skeete ym. 2020, Winslow ym. 2018) Räjähdysriski on LIB:jen ominaisuus, eikä räjähdyksiä tyypillisesti tapahdu muita akkuja käsiteltäessä. (Xu ym. 2008) Palo- ja sähkö-

turvallisuusriskien lisäksi LIB:t sisältävät runsaasti erilaisia terveydelle haitallisia, myrkyllisiä ja saastuttavia kemikaaleja. Tällaisia ovat kennojen sisältämät raskasmetallit, litium, orgaaniset kemikaalit ja elektrolyyttisuolat (LiPF₆, LiBF₄). (Xu ym. 2008,) Lisäksi LIB:ja käsiteltäessä tai hävittäessä voi muodostua erilaisia myrkyllisiä tai vaarallisia hajoamistuotteita. (He ym. 2021)

LIB:t voivat sisältävät mm. terveydelle vaarallisia aineita, kuten raskasmetalleja (Co, Cu, Mn, Ni). (Ordoñez ym. 2016, Swain 2017) Kobolttin ei tiedetä olevan yleisesti myrkyllinen ihmisille, mutta se voi kertyä hermostoon aiheuttaen metalloosia. Tiedossa on myös akuutteja kuolemaan johtaneita kobolttimyrkytyksiä. (Swain 2017) Kobolttioksidi aiheuttaa hengitysvaikeuksia, turvotusta ja nesteen kertymistä elimistöön (mm. keuhkot) sekä keuhkoverenvuotoa. Kuparifoliosta muodostuva kuparipöly ja -sumu voivat aiheuttaa terveyshaittoja ruuansulatuksessa. Mangaani(VI)oksidi voi aiheuttaa keuhkovaurioita. Nikkelioksidi on karsinogeeni, jonka tiedetään aiheuttavan ihosyöpää. (Meshram ym. 2020)

Raskasmetallien lisäksi LIB:t sisältävät myös muita haitallisia kiinteitä aineita ja suoloja. Grafiitti aiheuttaa ärsytystä limakalvoilla ja silmissä. Alumiinifolio aiheuttaa kudosaivourioita keuhkoissa sisään hengitettynä. Elektrolyyttisuola (LiPF₆) muodostaa myrkyllisiä kaasuja hajotessaan lämmityksen tai palamisen seurauksena (HF, PF₅). (Meshram ym. 2020) HF-kaasu on myrkyllistä ja syövyttävää. (Liu ym. 2019, Skeete ym. 2020) Elektrolyytin hajotessa voi muodostua myös muita fluoridihydrideitä, jotka voivat aiheuttaa mm. fluoroosia ja akuutteja myrkytyksiä. (Swain 2017) Myös akkujen muoviosat ovat riskitekijöitä. Niin polypropaani kuin PVDF muodostaa haitallisia ärsyttäviä kaasuja palaessaan (mm. HF, PF₅). (Meshram ym. 2020) Kennoissa elektrolyyttisuolan liuottimena on usein seos orgaanisia kemikaaleja, jotka ovat yleensä helposti syttyviä ja myrkyllisiä. (Meshram ym. 2014) Ne voivat myös hajota haitallisiksi orgaanisiksi aineiksi, kuten ketoneiksi ja aldehydeiksi. (He ym. 2021) Näiden lisäksi LIB:sta voi muodostua monia muita haitallisia päästöjä, kuten häkää ja COS sekä orgaanisia fraktioita (esim. styreeni, bisfenyyli ja akroleiini). (Sommerville ym. 2020)

Itse akkujen muodostamien riskien lisäksi eri kierrätysmenetelmillä ja prosessivaiheilla on omat riskinsä. Kennojen käsittely voi myös realisoida kennojen sisäiset riskit. (Ordoñez ym. 2016, Winslow ym. 2018) LIB:jen esikäsitteilyn ensimmäisessä vaiheessa kennot tai akut stabiloidaan jollain sopivaksi havaitulla menetelmällä. Latauksen purkamisen aikana kennot voivat ylikuumentua ja syttyä palamaan, muodostaen hajoamistuotteita ja palokaasuja. (Winslow ym. 2018) Näitä samoja hajoamistuotteita muodostuu myös lämpökäsittelymenetelmiä käytettäessä. Tämän seurauksena palokaasut ja muut lämpökäsittelyjen aikaiset höyryt täytyy käsitellä ympäristön saastumisen estämiseksi. (Ordoñez ym. 2016, Winslow ym. 2018)

Hydrometallurgisia menetelmiä käyttäen riskitekijät riippuvat myös käytetystä liuottimesta. Käytössä olevat kemikaalit voivat olla riski jo itsessään, ja liuotinten reagoidessa kierrätettävän materiaalin kanssa voi muodostua erilaisia haitallisia reaktio- ja hajoamistuotteita. Esimerkiksi HCl:a käytettäessä voi prosessin aikana muodostua kloorikaasua. (Zheng ym. 2018) Hydrometallurgisia menetelmiä käytettäessä tulee ottaa huomioon myös se, että prosessissa muodostuu suuria määriä ei-neutraaleja jätevesiä, jotka tulee pystyä käsittelemään niin, ettei siitä aiheudu haittaa ympäristölle. (Golmohammadzadeh ym. 2018, Zheng ym. 2018) Orgaaniset hapot ovat tässä potentiaalisesti ympäristöystävällisempi vaihtoehto, sillä niitä voidaan kierrättää prosessin sisällä ja ovat biohajoavia. (Golmohammadzadeh ym. 2018)

Myös NiMH:jen kierrätykseen liittyy omat riskitekijänsä. NiMH:t sisältävät LIB:jen tapaan haitallisia materiaaleja, kuten metalleja (Ni, Co, La, Ce, Nd) ja emäksistä elektrolyyttiä, jotka voivat

aiheuttaa vaaratilanteita käsiteltäessä. (Innocenzi ym. 2017 Rim, Koo & Park 2013, Shin, Kim & Rim 2019) Ilmalle altistuessaan NiMH:jen elektrodit voivat kuitenkin myös syttyä palamaan. (Dehghani-Sanij ym. 2019) Nikkeli on raskasmetalli, joka voi aiheuttaa monia terveysongelmia, kuten syöpää, munuaisvaurioita, sydän- ja verisuonitautia sekä keuhkofibroosia. (Coman ym. 2013) Myös NiMH:jen sisältämät harvinaiset maametallit (La, Ce, Nd) aiheuttavat erilaisia terveysongelmia. Esimerkiksi: Altistuminen La:lle voi aiheuttaa pölykeuhkoa; Ce-altistuksen on havaittu aiheuttavan ihon kutinaa ja haavaumia sekä herkkyyttä lämmölle; Nd:n tiedetään estävän verenhiyytymistä, mutta toisaalta aiheuttavan veritulppia ja pitkään altistuneille maksavaurioita. (Rim ym. 2013)

Niin ihmisten terveydelle kuin ympäristöllekin turvallisen kierrätyksen järjestäminen vaatii akkujen kierrätystä kyseiseen tarkoitukseen suunnitelluissa laitoksissa, joissa työskentelee tehtävään koulutettua henkilökuntaa, ja jossa riskit on otettu huomioon ja tuotannon päästöjä ja riskejä tarkkaillaan. (Dehghani-Sanij ym. 2019) Vaikka akkujen kierrättämiseen liittyy omat riskitekijänsä, akkujen hävittäminen polttamalla aiheuttaa ilmansaasteita ja läjittämällä ne kaatopaikoille saastuttavat ympäristöä. Siksi riskeistä huolimatta ympäristön saastumisen minimoimiseksi akut tulisi kierrättää. (Zheng ym. 2018)

6. ERILAISTEN LITUMIONI- JA NIKKELIMETALLIHYDRIDIAKKUJEN KIERRÄTYSMENETELMIEN VERTAILUA

Eri käsittelymenetelmillä on omat hyvät ja huonot puolensa, jotka vaikuttavat prosessin käytettävyyteen, kannattavuuteen, ympäristöystävällisyyteen ja turvallisuuteen. Näihin eri tekijöihin tutustutaan tässä luvussa. Menetelmiä vertaillaan tulee ottaa huomioon monia seikkoja, kuten menetelmän energiankulutus, tehokkuus ja turvallisuusriskit sekä mm. kierrätettävän materiaalin ominaisuudet.

Kierrätysprosessi alkaa esikäsittelyllä, jonka aikana jätemateriaalin käsiteltävyys kasvaa, kun riskitekijät laskevat. (Zheng ym. 2018) Esikäsittelyn myötä energian kulutuksen ja kierrätyksestä aiheutuvien päästöjen määrä laskee ja kierrätyksen tehokkuus kasvaa. (Huang ym. 2018, Zheng ym. 2018) Esikäsittely ei kuitenkaan ole riskitöntä. Haittapuolina esikäsittelyssä ovat mm. mahdolliset haitalliset päästöt (HF, PF₅) ja niiden aiheuttamat ympäristöriskit. (Zheng ym. 2018) Tästä huolimatta on nykykäsityksen mukaan esikäsittely välttämätöntä tehokkaan kierrätyksen kannalta. (Ordoñez ym. 2016, Zheng ym. 2018) Myös palo- ja räjähdysriskit, sekä sähköturvallisuusriskit ilmenevät pääasiassa esikäsittelyvaiheessa, sillä yksi esikäsittelyn tarkoituksista on näiden riskitekijöiden poisto latauksen purkamisen avulla. (Sommerville ym. 2020)

Koska esikäsittely vaikuttaa koko kierrätysprosessiin, on esikäsittelyn suunnittelu tärkeää, ja eri esikäsittelyvaiheet sekä kokonaisprosessi täytyy optimoida toimivaksi kokonaisuudeksi. Esimerkiksi virrankeeräinten ja mustan massan erottelussa liuottimen käyttö on hyvä ja varma menetelmä. Kuitenkin samalla liuottimien käyttö, prosessista muodostuva liuotinjäte ja päästöt sekä välttämätön lämpökäsittely ja puhdistus nostavat käsittelyn hintaa ja muodostavat riskitekijöitä. Lämpöä käyttävät menetelmät taas ovat yksinkertaisia ja toimivia. Valitettavasti lämpökäsittelymenetelmiä käytettäessä materiaalihävikki on suurta, kun käsittelyn aikana tuhotaan myös potentiaalisesti kierrätettävää materiaalia (grafitti). Samalla lämpökäsittelyprosessista aiheutuu kaasupäästöjä. Mekaanisilla käsittelyillä eri komponenttien erottelu ei puolestaan ole yhtä tehokasta kuin muilla menetelmillä. (He ym. 2021)

Esikäsittelyn lisäksi kokonaisprosessiin kuuluu metallien erottelu. Teollisessa kierrätyksessä metallien erottelua varten on nykyisin käytössä pääasiassa hydro- ja pyrometallurgisia menetelmiä. Näiden perinteisten menetelmien käytöstä kuitenkin aiheutuu ympäristölle ja terveydelle haitallisia jätteitä ja päästöjä. Ympäristö- ja terveyshaittojen lisäksi käytössä olevat prosessit keskittyvät tyypillisesti vain arvokkaiden komponenttien talteen ottoon, ja siten muodostuu materiaalihäviöitä esimerkiksi anodi- ja elektrolyyttimateriaalien kohdalla. Tämän takia on pyritty löytämään vähemmän haitallisia ja/tai tehokkaampia kierrätysmenetelmiä, jotta kierrätyksen ympäristövaikutuksia saataisiin pienennettyä. (Zheng ym. 2018)

Pyrometallurgia on laajalti käytetty menetelmä, sillä se on yksinkertainen eikä kierrätettävä materiaali vaadi tyypillisesti paljoakaan esikäsittelyä. (Hua ym. 2020, Huang ym. 2018) Pyrometallurgiset menetelmät ovat tuttuja malminkäsittelystä ja erilaisia akkuja (LIB:ja, NiMH:ja, NiCd:ja) voidaan käsitellä pyrometallurgisilla menetelmillä. (Assefi ym. 2020, Hua ym. 2020) Näillä menetelmillä halutut metallit (Co, Ni, Cu) saadaan talteen metalliseoksena. (Hua ym. 2020, Liu ym. 2019) Pyrometallurgian etuina on skaalattavuus, joka johtuu mm. esikäsittelyn yksinkertaisuudesta (vähäinen lajittelun tarve, prosesseihin voidaan syöttää kennot esikäsittelemättä). Menetelmillä voidaan siten käsitellä suuria jättemääriä helposti. (Liu ym. 2019, Zheng ym. 2018)

Vähäinen esikäsitteilyn tarve vähentää kustannuksia, esikäsitteilyn aikaisia päästöriskejä ja lisää työturvallisuutta (ei elektrolyyttipäästöjä tai hajoamistuotteita, vähemmän käsittelyä). (Liu ym. 2019) Samalla kokonaisia kennoja käyttäessä kennojen sisältämä muovi ja orgaaniset kemikaalit voidaan hyödyntää prosessin ylläpitoon, ja hyödyntää sitä kautta energiana, vaikka näitä fraktioita ei talteen saadakaan. (Zheng ym. 2018) Pyrometallurgiset menetelmät eivät myöskään käytä happo- tai emäsluoksia, ja siten jätevetä ei muodostu. (Liu ym. 2019, Zheng ym. 2018)

Lämpökäsittelymenetelmien yleisinä haittapuolina ovat kaasupäästöt sekä materiaalihukka, kun esimerkiksi orgaanisia aineita ei saada talteen. (Xu ym. 2008, Zheng ym. 2018) Lisäksi korkeita lämpötiloja vaativat menetelmät kuluttavat paljon energiaa. (Zheng ym. 2018) Samalla pyrometallurgiset kierrätysmenetelmät vaativat erikoislaitteistoja ja siten muihin menetelmiin verrattuna kalliita investointeja mm. savukaasujen puhdistukseen. (Liu ym. 2019, Ordoñez ym. 2016) Pyrometallurgisten prosessien aikana muodostuvat palokaasut sisältävät haitallisia, terveydelle ja ympäristölle vaarallisia myrkyllisiä aineita kuten dioksineja, furaaneja, häkää, hiili-dioksidia, erilaisia kloori- ja fluoriyhdisteitä sekä rikkidioksidia. (Huang ym. 2018, Liu ym. 2019, Ordoñez ym. 2016) Palokaasupäästöjen lisäksi kaasujen seassa kulkeutuva metallipöly, joka sisältää raskasmetalleja, on ihmisille haitallista. (Liu ym. 2019, Zheng ym. 2018)

Pyrometallurgisissa prosesseissa tuotteena muodostuva metalliseos ei ole käyttövalmis tuote, vaan sitä täytyy jatkojalostaa ennen uutta käyttökohdetta. Tämä metalliseos ei myöskään sisällä kuin vain raskaimmat metallit, joten prosessien materiaalihäviöt ovat suuria, eikä kierrätystehokkuutta voida siten kasvattaa loputtomiin. Materiaalihäviöt koostuvat lähinnä kuonaan päätyvistä (kevyemmät metallit mukaan lukien litium) ja palavista jakeista (hiili, muovi, orgaaniset aineet). (Golmohammadzadeh ym. 2018, Winslow ym. 2018) Kuonan käsittely on usein kannattamatonta, joten kuonaan päätyviä metalleja ei siksi tyypillisesti oteta talteen. (Liu ym. 2019, Winslow ym. 2018) Kuonaa voidaan kuitenkin hyödyntää mm. betoninvalmistuksessa. (Huang ym. 2018)

Kuona voidaan kuitenkin käsitellä hydrometallurgisesti, metalliseoksen tapaan, metallien talteen ottamiseksi. (Assefi ym. 2020) Koska kierrättämään pystytään vain osa materiaalista, riippuu pyrometallurgisten menetelmien kannattavuus voimakkaasti seoksen arvokkaimman metallin, kobolttin, arvosta ja määrästä seoksessa. Kun tulevaisuudessa siirrytään yhä enemmän vähäkobolttiin litiumioniakkuihin, käytössä olevien prosessien kannattavuus on kyseenalaista. (Huang ym. 2018)

Toisin kuin pyrometallurgiset prosessit, hydrometallurgiset prosessit voidaan toteuttaa huoneenlämmössä. (Liu ym. 2019) Nämä prosessit ovat joustavia ja luotettavia menetelmiä, joilla pystytään ottamaan talteen kaikki litiumioniakkujen sisältämät metallit, ja tuotteet ovat hyvin puhtaita. (Liu ym. 2019, Meshram ym. 2020) Samalla hydrometallurgiset prosessit kuluttavat vähemmän energiaa kuin pyrometallurgiset. (Zheng ym. 2018) Hydrometallurgiset menetelmät ovat kuitenkin tyypillisesti prosesseina monimutkaisia ja niiden optimointi riippuu useasta tekijästä (esimerkiksi lämpötila, käytetyt kemikaalit ja sekoitusnopeus). (Huang ym. 2018, Liu ym. 2019) Hydrometallurgisten prosessien kierrätystehokkuus on pyrometallurgisia menetelmiä parempi, sillä talteen saadaan materiaaleja, joita pyrometallurgisilla menetelmillä ei saada eroteltua, kuten litium tai grafiitti. (Huang ym. 2018, Wang ym. 2021, Winslow ym. 2018)

Yleisesti hydrometallurgisten prosessien haittapuolina ovat menetelmän hitaus, prosessissa muodostuva jätevesi ja kemikaalien suuri kulutus. (Zheng ym. 2018) Mineraalihappoja käyttä-

mällä voidaan aikaansaada korkeita metallipitoisuuksia sisältäviä uutteita tehokkaasti. (Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Mineraalihappojen käyttö johtaa kuitenkin kemikaalien ja veden kulutukseen muodostuvien jäteliuosten ja kaasujen käsittelyn seurauksena sekä aiheuttaa laitekorroosiota. (Golmohammadzadeh ym. 2018) Liutusprosessin aikana voi muodostua myös haitallisia ja myrkyllisiä päästöjä (CO₂, Cl₂, SO₂, SO₃, NO_x, etaani, fosfori), jotka voivat aiheuttaa ympäristön pilaantumista. (Golmohammadzadeh ym. 2018, Meshram ym. 2020, Zheng ym. 2018) Myös materiaalihukkaa voi ilmetä, jos vahvat happoliuokset hajottavat muut kuin metalliset fraktiot kierrätettävästä materiaalista käyttökeltomaan muotoon. (Golmohammadzadeh ym. 2018) Epäorgaanisten happojen haittojen vähentämiseksi on alettu tutkia orgaanisten happojen käyttöä. (Meshram ym. 2020)

Orgaaniset hapot ovat luonnollisista lähteistä ja biohajoavia, toisin kuin mineraalihapot. Orgaanisia happoja käytettäessä ei tyypillisesti muodostu kaasupäästöjä, joten työskentely on turvallisempaa ja ympäristöystävällisempää. Käytetyt hapot voidaan myös kierrättää prosessin sisällä, jolloin jätettä muodostuu varsin vähän, ja jätteen käsittely on varsin helppoa. Lisäksi laitekorrosio on hitaampaa kuin epäorgaanisia happoja käytettäessä. Orgaanisten happojen käyttö selektiivisessä liutuksessa on myös yksi kiinnostava mahdollisuus näitä happoja käytettäessä. (Golmohammadzadeh ym. 2018) Vaikka orgaaniset hapot voivat olla kalliimpia, voi näiden happojen käyttö silti olla taloudellinen vaihtoehto, kun otetaan huomioon niiden käytöstä muodostuvat edut, kuten pienemmät käyttökustannukset sekä ympäristökuorma. (Golmohammadzadeh ym. 2018, Meshram ym. 2020)

Kolmas liuotinvaihtoehto hydrometallurgisia menetelmiä käytettäessä ovat emäsluokset. Tyypillisesti tämä tarkoittaa ammoniakkiliuoksen käyttöä. (Liu ym. 2019, Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Ammoniakkiliuosten käyttö liutuksessa voi olla ympäristöystävällinen menetelmä, sillä kuten orgaanisetkin hapot, on ammonia mahdollista käyttää uudelleen. Käytetty ammonia saadaan tislattua ja siten uudelleen käyttöön liutusprosessin päätteeksi. Lisäksi ammonia voi toimia saostuksen apuna. Ammonialiuutuksessa voidaan kuitenkin käyttää apuna ympäristölle haitallisia sulfaattipelkistimiä. (Wang ym. 2021)

Yleisesti liuottimien käyttöä voidaan kuitenkin pienentää helpottamalla liukenemista vaihtoehtoisilla avustavilla menetelmillä. Esimerkiksi mekanokemialliset prosessit hydrometallurgian apuna voivat laskea kemikaalien kulutusta, sillä mekanokemiallisesti käsitelty materiaali on helpommin liukenevaa, ja siten reaktio-olot voivat olla miedompia. Mekaaninen käsittely vaatii kuitenkin kalliita laitteita, joiden käyttö vie paljon energiaa. (Zheng ym. 2018) Toinen vaihtoehto liuottamisen helpottamiseksi on ultraäänen käyttö. (Golmohammadzadeh ym. 2018)

Hydrometallurgian lisäksi biometallurgia on liutusta hyödyntävä kierrätysmenetelmä. (Huang ym. 2018) Biometallurgiset menetelmät ovat tyypillisesti halpoja ja muihin menetelmiin verrattuna ympäristöystävällisiä, koska käytetyt operointiolosuhteet ovat miedompia. (Wang ym. 2021, Zheng ym. 2018) Lisäksi kierrätystehokkuus on verrattavissa hydrometallurgisiin menetelmiin. Samaan aikaan biometallurgiset menetelmät eivät käytä monimutkaista ja kallista teknologiaa tai teollisuusinfrastruktuuria. (Innocenzi ym. 2017, Zheng ym. 2018)

Bioliuotus on kuitenkin hidasta, ja lisäksi, koska työskennellään elävien organismeja hyödyntäen, prosessin kontrollointi voi olla haastavaa. (Huang ym. 2018, Ordoñez ym. 2016) Mikrobin ympäristön pysyminen elinkelpoisena vaatii mm. pH:n säätöä ja liuoksen metallipitoisuuksien tarkkailua, sillä tietyt liukenevat metallit (Li, Co) ovat myrkyllisiä hyödynnettäville mikrobeille. (Winslow ym. 2018) Tämän seurauksena esimerkiksi jäte-liuotin-suhde on huomattavasti pie-

nempi kuin hydrometallurgisilla menetelmillä. (Winslow ym. 2018, Zheng ym. 2018) Mikrobi-
en viljelyn haastavuuden lisäksi biometallurgisissa prosesseissa muodostuu liuosjätettä, kuten
hydrometallurgisissa prosesseissa. (Zheng ym. 2018)

Liutusmenetelmiin liittyy kiinteästi myös tuotteen erottelumenetelmät, joiden valinta vaikut-
taa myös prosessin lopputulokseen. Tuote voidaan erotella saostamalla, liuotinuuton avulla tai
elektrokemiallisesti. (Ordoñez ym. 2016) Jos tuote erotellaan saostamalla, saostuskemikaalin
valinta vaikuttaa prosessin tehokkuuteen, tuotteen puhtauteen ja prosessin ympäristöystä-
vällisyyteen sekä kannattavuuteen. (Liu ym. 2019) Jos tuotetta erotellaan liuotinuuton avulla,
prosessissa käytetään erikoistuneita uuttoliuottimia, joita voidaan käyttää eri komponenttien
erotteluun liuoksesta. Elektrokemiallinen prosessointi puolestaan tuottaa hyvin puhtaita tuot-
teita, mutta kuluttaa paljon energiaa, ja lisää siten kustannuksia ja kasvattaa ympäristövaiku-
tuksia. (Ordoñez ym. 2016)

Suorakierrätysmenetelmät ja muut miedot käsittelymenetelmät ovat yksikertaisempia ja ly-
hyempiä prosesseja metallurgisiin menetelmiin verrattuna. (Huang ym. 2018) Suorakierrätys-
prosessit eivät kuluta paljoa energiaa, ja ovat prosesseina ympäristölle parempia vaihtoehtoja
(pieni materiaalin- ja energiankulutus). Toisaalta myös kierrätystehokkuus on korkea. (Huang
ym. 2018, Liu ym. 2019) Kierrätysmateriaalin kestävyys on kuitenkin vielä epävarmaa. (Huang
ym. 2018) Suorakierrätysmenetelmiä käytettäessä voi lisäksi muodostua kaasupäästöjä. (Liu
ym. 2019)

LIB:jen tapaan NiMH:jen menetelmillä on omat etunsa ja erikoispiirteensä. Hydrometallurgiset
menetelmät vaativat vähemmän investointeja ja eri materiaaleja saadaan kerättyä monipuoli-
sesti jätteestä erilleen. (Binnemans ym. 2013) Tällaisia prosesseja käytettäessä akut täytyy
kuitenkin esikäsitellä komponenttien erottamiseksi ja esikäsitely on osin käsityötä. (Binne-
mans ym. 2013, Coman ym. 2013) Toisaalta pyrometallurgiset menetelmät ovat jo vakiintuneita
menetelmiä, joita hyödynnetään teollisissa kierrätysprosesseissa. Koska pyrometallurgisia
menetelmiä käytettäessä esikäsitely ei ole välttämätöntä, akkujen sisältämä palava materi-
aali avustaa prosessin lämmön ylläpitoa, hyödyntäen siten nämä osat. (Binnemans ym. 2013,
Innocenzi ym. 2017) Pyrometallurgiset menetelmät vaativat kuitenkin suuria investointeja, ja
esimerkiksi harvinaiset maametallit siirtyvät käsittelyssä kuonaan, jota täytyy jatkokäsitellä
harvinaisten maametallien kierrättämiseksi. (Binnemans ym. 2013)

Lopulta jokaisella menetelmällä on puolensa, ja teollisessa mittakaavassa toimivan ja kannat-
tavan kokonaisprosessin suunnittelu on haastavaa. Eri menetelmien ominaisuuksien seurauk-
sena hydrometallurgian uskotaan kuitenkin olevan ainakin lähitulevaisuuden käytetyin LIB:jen
erottelumenetelmä, mutta myös biometallurgiset menetelmät ovat yksi varteenotettava vaih-
toehto. (Meshram ym. 2020, Zheng ym. 2018) Biometallurgiset menetelmät ovat kuitenkin
vielä uusia, kun taas hydrometallurgisia prosesseja on käytössä jo teollisessa mittakaavassa.
(Meshram ym. 2014, Xu ym. 2008)

7. TEOLLISET KIERRÄTYSPROSESSIT JA KIERRÄTYSTÄ HARJOITAVAT TOIMIJAT

Tässä luvussa tutustutaan eri maanosissa LIB:jen ja NiMH:jen kierrätyksen parissa toimiviin yrityksiin. Luvun tarkoituksena on esitellä, minkälaisia yrityksiä alalla toimii, minkälaisia menetelmiä käytännön teollisessa tai pilottimittakaavassa nykyään on käytössä, ja antaa esimerkinomaisesti kuvauksia kokonaisprosesseista, joita teollisuudessa käytetään, jotta saadaan muodostettua kuva käytännön kierrätyksen nykytilasta. Samalla kartoitetaan kierrätykseen liittyvää yritys kenttää. Luvussa tutustutaan Suomen, Euroopan, Itä-Aasian ja Pohjois-Amerikan kierrätysyrityksiin.

7.1. Litiumioniakkuja kierrättävät yritykset Suomessa

Tässä kappaleessa tarkastellaan LIB:ja kierrättäviä suomalaisyrityksiä. Suomessa LIB:ja käsittelevät AkkuSer ja Fortum. (Akkuser 2021, Fortum 2021b) Akkuser käsittelee LIB:jen lisäksi myös NiMH:ja sekä alkaliparistoja käsittelylaitoksellaan Nivalassa. LiB:jen kierrätykseen Akkuser on panostanut kehittämällä niiden kierrätysprosesseja erottelemalla korkea- ja matalakobolttisten LiB:jen kierrätyksen omiksi prosesseikseen. Koska AkkuSer käsittelee kaikki Suomessa kerätyt kannettavat akut ja paristot, prosessi alkaa eri akku- ja paristokemioiden erottelulla. Massasta erotellaan AkkuSerin käsittelemät jakeet: alkaliparistot, NiMH:t ja LiB:t. LiB:t jaotellaan edelleen matala- ja korkeakobolttisiin jakeisiin, jotka käsitellään erikseen. (Akkuser 2021)

Akkuserin kierrätyksessä käyttämä prosessi on Dry-Technology-niminen esikäsitelymenetelmä. Prosessi on mekaaninen, eikä sen aikana käytetä vettä, kemikaaleja tai lämpöä arvoaineiden erotteluun. Menetelmää käytetään laitoksella kaikkiin kierrätettäviin akkuihin ja paristoihin, mutta eri akkutyypeille on omat optimoidut prosessinsa. Siten LiB:jen kierrätyksessä on käytössä kaksi eri menetelmää. (Akkuser 2021) Varsinainen mekaaninen prosessi koostuu kahdesta peräkkäisestä hienontamisvaiheesta, joissa materiaali hienonnetaan haluttuun partikkelikokoon. Hienonnuksen jälkeen prosessissa erotellaan rauta magneettisesti. (Velázquez-Martínez, Valio, Santasalo-Aarnio, Reuter & Serna-Guerrero 2019) Prosessin lopputuotteena muodostuu rikastettu metallijae, joka jatkokäsitellään muun toimijan toimesta. (Mossali, Piconne, Gentilini, Rodriguez, Pérez & Colledani 2020, Velázquez-Martínez ym. 2019) Akkuser ilmoittaa kierrätystehokkuutensa olevan yli 50 %, mutta Velázquez-Martínez ym. kertovat tehokkuuden olevan yli 90 %. (Akkuser 2021, Velázquez-Martínez ym. 2019)

Toinen Suomessa LiB:jen kierrätystä harjoittava yritys on Fortum, joka on viime vuosina investoinut LiB:jen kierrätykseen mm. ostamalla Crisolteq Oy:n, ja sen kehittämän hydrometallurgisen kierrätysprosessin, sekä aloittamalla yhteistyön BASF:n ja Nornickelin kanssa akkujen kierrätykseen liittyen Harjavallan toimipisteellä. (Fortum 2020a, Fortum2020b.) Fortumin kierrätysprosessissa LiB:t esikäsitellään mekaanisesti, siten että muovit ja metallit (sisältäen virrankeräimet) erotellaan mustasta massasta. Musta massa käsitellään hydrometallurgisesti ja liuenneet metallit (koboltti, nikkeli ja mangaani) otetaan talteen saostamalla. Fortum aikoo tulevaisuudessa kierrättää myös mustan massan sisältämän litiumin. Hydrometallurginen prosessointi tapahtuu Harjavallassa Crisolteqin tiloissa. (Fortum 2021b.) Kennojen mekaaninen esikäsitely tapahtuu Ikaalisissa helmikuussa 2021 avatussa käsittelylaitoksessa (Fortum 2121a). Fortumin mukaan sen käyttämän kierrätysprosessin tehokkuus on yli 80 %, kun litiumin erottelu otetaan huomioon (Fortum 2021b).

7.2. Euroopassa litiumioniakkuja kierrättävät yritykset

Euroopassa toimii toista kymmentä litiumioniakkuja kierrättävää yritystä. Monet näistä yhtiöistä toimivat useassa Euroopan maassa. (Innocenzi ym. 2017, Liu ym. 2019, Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2014, Swain 2017, Velázquez-Martínez ym. 2019) Taulukossa 1 on esitetty Euroopassa toimivia litiumioniakkuja kierrättäviä yrityksiä, joiden kierrätysmenetelmistä löytyy tarkempaa tietoa tieteellisistä julkaisuista tai muista lähteistä. Taulukon 1 lisäksi joitain kierrätysmenetelmiä on avattu tarkemmin. Esitellyt menetelmät on valikoitu siten, että nähdään käytännön esimerkkejä erilaisista niin LIB:jen kuin NiMH:jen kierrätysmenetelmistä.

Taulukosta 1 nähdään, että pyrometallurgiset menetelmät ovat Euroopassa laajalti käytössä. Pyrometallurgisten menetelmien lisäksi hydrometallurgiset menetelmät ovat yleisiä. (Innocenzi ym. 2017, Liu ym. 2019, Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2014, Swain 2017, Velázquez-Martínez ym. 2019) Monet käytössä olevat menetelmät ovat kuitenkin näitä edellä mainittuja menetelmiä yhdistäviä hybridimenetelmiä. (Innocenzi ym. 2017, Meshram ym. 2014, Swain 2017, Velázquez-Martínez ym. 2019) Menetelmien lisäksi voidaan Euroopassa toimivat yritykset jakaa myös sen perusteella, mitä ne kierrättävät. Toiset yrityksistä kierrättävät kaikenlaisia akkuja ja paristoja, mukaan lukien LIB:t ja NiMH:t. Joukosta kuitenkin löytyy myös yrityksiä, jotka ovat erikoistuneet nimenomaan LIB:jen kierrätykseen. (Innocenzi ym. 2017, Liu ym. 2019, Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2014, Swain 2017, Velázquez-Martínez ym. 2019)

7.2.1. Accurec

Accurec Recycling GmbH on Saksassa toimiva yritys, joka kierrättää mm. LIB:ja sekä NiCd:ja ja NiMH:ja. Yrityksellä on kaksi käsittelylaitosta, joista toisella käsitellään niin litiumakkuja kuin -paristojakin. (Accurec 2020) Yrityksen ilmoittamat direktiivien mukaiset kierrätystehokkuudet ovat 65,2 % LiB ja 57,0 % NiMH akuille. (Accurec 2015, Accurec 2018) Accurec kierrätti alun perin NiCd:ja, mutta on myöhemmin laajentanut toimintaansa myös muihin akkutyyppeihin. Yritys kierrättää niin kannettavia kuin sähköautojen akkuja. (Velázquez-Martínez ym. 2019) Kierrätyksen aikana eri akkukemiat käsitellään erikseen omina erinään, ja siksi prosessin alussa akut lajitellaan ennen eri akuille tarkoitettujen kierrätysprosessien aloittamista. (Accurec 2020, Velázquez-Martínez ym. 2019)

Accurecin LIB:jen kierrätysprosessi on nimeltään EcoBatRec. (Chen, Ma, Chen, Arsenault, Karlsson, Simon & Wang 2019) Lajitellut LIB:t ja akustot esikäsitellään mekaanisesti. Aluksi erotellaan akustojen kuoret ja elektroniikka. Tämän jälkeen elektrolyytti ja sen liuottimet erotellaan kennoista lämpökäsittelyllä, jossa hyödynnetään alipainetta. (Meshram ym. 2014) Elektrolyytin erottelun jälkeen akut on stabiloitu ja ovat siten jännitevapaita. (Makuza ym. 2021) Jäljelle jäävä materiaali hienonnetaan ja hienonnetusta materiaalista erotellaan alumiini, kupari, teräs ja muovi hyödyntämällä erilaisia materiaalin fysikaalisiin ominaisuuksiin perustuvia erottelumenetelmiä. Jäljelle jäävä musta massa briketöidään käsittelyn helpottamiseksi ja käsitellään pelkistäväällä karbotermisellä prosessilla. (Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2014) Pyrometallurgisen prosessin lopputuloksena saadaan kobolttia sisältävä metalliseos ja litiumrikasta kuonaa. Kuona voidaan edelleen käsitellä hydrometallurgisin menetelmin litiumin talteen ottamiseksi. Hydrometallurgisessa prosessissa kuona liuotetaan happoliuokseen ja litium erotellaan saostamalla. (Meshram ym. 2014, Velázquez-Martínez ym. 2019) Koska muodostunutta kuonaa ei tällä hetkellä kierrätetä, ei litiumia erotella teollisessa prosessissa. Prosessissa ei muodostu HF-kaasua eikä muita elektrolyyttipäästöjä. (Accurec 2020)

NiMH:t kierrätysprosessi eroaa LIB:jen kierrätyksestä, mutta menetelmä on silti pyrometallurginen. Akustojen kierrätys alkaa akuston tarvittaessa jännitteen purkamisella, jonka jälkeen materiaali murskataan. Akustomurskasta erotellaan muovit, ja jäljelle jäävä murska ja yksittäiset kannettavat paristot siirtyvät lämpökäsittely vaiheeseen. Lämpökäsittely tapahtuu alipaineessa ja erilaisia kemiallisia ja fysikaalisia reaktioita tuotetaan lämpötilaohjelman avulla. Pyrometallurgisen prosessin lopputuloksena on nikkelifraataseos. Prosessi ei tuota kaasupäästöjä. (Accurec 2020)

7.2.2. Duesenfeld

Duesenfeld on saksalainen yritys, joka kierrättää yksinomaan LIB:ja (Duesenfeld 2020). Yritys käyttää Lithirec I ja II -projekteissa kehitettyä Lithorec-menetelmään perustuvaa patentoitua kierrätysmenetelmää. (Mossali ym. 2020, Velázquez-Martínez ym. 2019) Prosessi koostuu mekaanisen käsittelyn ja hydrometallurgian yhdistelmästä, jolla voidaan kierrättää litiumioniakkujen sisältämät metallit, mukaan lukien litium, sekä elektrolyytti ja grafiitti. Yritys tarjoaa liikkuvia esikäsittely-yksiköitä, joiden avulla käytetyt kennot tehdään vaarattomiksi, sillä elektrolyytti erotellaan akuista ennen materiaalin siirtämistä. Tämä helpottaa materiaalin kuljetusta loppukäsittelypisteeseen (hydrometallurgia). Mekaanisen prosessin saavuttama kierrätysaste on yrityksen mukaan 72 %, ja kun käytetään koko prosessia (hydrometallurginen osuus mukaan), nousee kierrätysaste 91 %:iin. (Duesenfeld 2020.)

Duesenfeldin prosessi alkaa jännitteen purkamisella, jota seuraa käsin tapahtuva purkaminen kennoiksi. Tämän jälkeen kennojen materiaalit erotellaan mekaanisella prosessilla ja saatu musta massa käsitellään edelleen hydrometallurgisesti. Inertissä atmosfäärissä tapahtuvan mekaanisen prosessoinnin aikana saadaan eroteltua elektrolyytin liuotin sekä suuremmat metalliosat. (Duesenfeld 2020, Velázquez-Martínez ym. 2019) Liuotin erotellaan vakuu- mitislaamalla kennomurskasta. Koska elektrolyytti ei hajoa prosessissa, käsittelyn aikana ei muodostu kaasuja. (Duesenfeld 2020) Kuivasta murskasta erotellaan rauta, muovi, kupari ja alumiini. Mekaanisesta käsittelystä jäljellejäävä osa, eli musta massa jatkaa hydrometallurgiseen käsittelyyn käsittelylaitokselle. (Duesenfeld 2020, Velázquez-Martínez ym. 2019) Ennen hydrometallurgista käsittelyä mustaa massaa prosessoidaan siten, että elektrolyytin sisältämä fluori saadaan poistettua materiaalista (HF-kaasua ei pääse muodostumaan jatkokäsittelyssä). (Duesenfeld 2020) Hydrometallurgisessa prosessissa mustasta massasta erotellaan grafiitti, koboltti, litium, nikkeli ja mangaani. (Duesenfeld 2020, Velázquez-Martínez ym. 2019)

7.2.3. Recupyl

Recupyl on alkujaan ranskalainen yritys, joka on ollut singaporelaisyhtiö TES-AMM:n omistuksessa vuodesta 2018 lähtien (TES 2018). Recupyl käyttää patentoitua nk. Valibat-prosessia, joka on yhdistelmä mekaanista esikäsittelyä ja hydrometallurgiaa LIB:jen kierrättämiseen. (Meshram ym. 2014, Mossali ym. 2020) Prosessilla voidaan käsitellä niin LIB:ja kuin primäärisiä litiumparistoja. (Velázquez-Martínez ym. 2019)

Esikäsittely alkaa inertissä kaasuseoksessa suoritettavalla murskauksella. Murskattu materiaali erotellaan fysikaalisten ominaisuuksiensa perusteella ja lopputuloksena saadaan kupari sekä muovi- ja teräsmateriaalijakeet. (Meshram ym. 2014) Hienoksi jauhautunut musta massa lisätään veteen ja hydrometallurginen prosessi alkaa liuottamalla litium emäksiseen liuokseen lisäämällä joukkoon litiumhydroksidia. (Meshram ym. 2014, Velázquez-Martínez ym. 2019) Liuos ja liukenematon sakka, joka sisältää muut metallit ja grafiitin, erotellaan. Litium saostetaan

emäsluoksesta. (Meshram ym. 2014) Eroteltu kiinteä aines liuotetaan happoliuokseen, josta erotellaan jäljelle jäävä kiinteä aines (grafiitti). Liuosta puhdistetaan useilla puhdistusvaiheilla, joiden aikana erotellaan jäljelle jääneet kupari, litium ja rauta. Lopuksi koboltti joko saostetaan liuoksesta suolana tai erotellaan metallisena koboltina. (Meshram ym. 2014, Velázquez-Martínez ym. 2019)

7.2.4. Umicore

Umicore on monenlaisia akkuja kierrättävä belgialaisyritys, jolla on useita toimipisteitä ympäri maailmaa. (Gaines 2014, Swain 2017, Winslow ym. 2018) Euroopassa Umicoren kierrätyslaitokset sijaitsevat Belgiassa, Ruotsissa ja Saksassa. (Meshram ym. 2014, Elwert ym. 2015) Umicoren prosessissa eli ValÉas-prosessissa erotellaan koboltti, kupari ja nikkeli pyro- ja hydrometallurgisia menetelmiä hyödyntäen. (Meshram ym. 2014, Winslow ym. 2018) Prosessissa voidaan hyödyntää kaiken tyyppisiä mobiililaitteissa käytettäviä akkuja, kuten mm. NiMH:ja ja LIB:ja. (Gaines 2014, Huang ym. 2018, Zhang, Ding, Liu & Chang 2017) Prosessi on samantapainen kuin kobolttimalmin jalostuksessa käytetty. (Huang ym. 2018)

TAULUKKO 1. Esimerkkejä yrityksistä, jotka kierrättävät litiumioniakkuja Euroopassa, niiden toimintamaat ja käyttämät menetelmät

Yritys	Toimintamaa/t	Menetelmä	Kierrätettävät akut	Kierrätettävät materiaalit	Lähde
Accurec GmbH	Saksa	P+H	LIB	Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn, muovi	(Meshram ym. 2014, Mossali ym. 2020)
AEA Technology	UK	H	LIB	Al, Co, Cu, Fe, Li, elektrolyytti, muovi, teräs	(Meshram ym. 2014, Swain 2017)
Batrec Industrie AG (Veolia Group)	Sveitsi	H	LIB		(Meshram ym. 2014, Winslow ym. 2018)
Battery resources	Saksa	P+H	NMC	Al, Cu, Co, Fe, Li, Mn, Ni, muovi, teräs	(Velázquez-Martínez ym. 2019)
Citron	Sveitsi, Ranska	P	Kaikenlaisia		(Swain 2017)
Duesenfeld	Saksa	M+H	LIB	Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, muovi, elektrolyytti	(Duesenfeld 2020)
Euro Dieuze/SARP	Ranska	P+H	Kaikenlaisia	Cd, Ni, Fe	(Choi & Rhee 2020, Swain 2017)
G & P Batteries	UK		LIB		(Makuza ym. 2021)
Glencore plc (Xstrata)	Sveitsi, Norja	P+H	LIB	Co, Cu, Li, Ni, Zn	(Liu ym. 2019, Meshram ym. 2020, Mossali ym. 2020)
GRS Batterien (GRS Batteries)	Saksa	P	LMO	Co, Cu, Fe, Mn, Ni	(Choi & Rhee 2020, Makuza ym. 2021)
Nickelhütte Aue GmbH	Saksa	P	LIB, NiMH	Co, Cu, Ni	(Makuza ym. 2021)
Recupyl	Ranska	H, P	LIB	Al, Co, Cu, Li, muovi, teräs	(Meshram ym. 2014, Meshram ym. 2020, Swain 2017, Winslow ym. 2018)
SNAM	Ranska	P+M	LIB, NiCd, NiMH	Cd, Co, Fe, Ni	(Innocenzi ym. 2017, Winslow ym. 2018)
Umicore ja Solvay	Belgia, Ruotsi, Ranska, Saksa	P+H	Kaikenlaiset	Co, Cu, Fe, Ni	(Gaines 2014, Elwert ym. 2015, Innocenzi ym. 2017, Meshram ym. 2014, Swain 2017)
Valdi	Ranska, Sveitsi	P	Kaikentaiset	Fe, Mn, Ni	(Makuza ym. 2021, Swain 2017)

H=hydrometallurginen, P=pyrometallurginen, M=mekaaninen (sis. suorakierrätys), +=yhdistelmämenetelmä

TAULUKKO 2. Litiumioniakkuja Yhdysvalloissa ja/tai Kanadassa kierrättäviä yrityksiä, niiden toimintamaat ja käytetyt menetelmät

Yritys	Toimintamaa/t	Menetelmä	Kierrätettävät akut	Kierrätettävät materiaalit	Lähde
AERC	Yhdysvallat	P	Kaikenlaisia		(Swain 2017)
Inmetco	Yhdysvallat	P	Kaikenlaisia	Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn	(Innocenzi ym. 2017, Makuza 2021, Meshram ym. 2020)
OnTo Technology	Yhdysvallat	M+H+P	LIB	Co, Cu, Li, grafiitti (elektrolyytin kierrätys mahdollista)	(Chen ym. 2019, Choi & Rhee 2020, Meshram ym. 2014, Velázquez-Martínez ym. 2019)
Retriev Technologies Inc. (ent. Toxco Inc.)	Kanada, Yhdysvallat	H, P ja M (kry-okäsittely)	Kaikenlaisia	Co, Cu, Li, Fe, Ni	(Choi & Rhee 2020, Meshram ym. 2014, Swain 2017)
Salesco Systems	Yhdysvallat	P	Kaikenlaisia		(Swain 2017)
Glencore plc. (Xstrata)	Kanada, Yhdysvallat	P+H	Kaikenlaisia	Co, Cu, Ni	(Swain 2017, Winslow ym. 2018)

H=hydrometallurginen, P=pyrometallurginen, M=mekaaninen (sis. suorakierrätys), +=yhdistelmämenetelmä

Prosessin aluksi akustot puretaan, mutta kennoja ei esikäsitellä, vaan ne siirtyvät suoraan pyrometallurgiseen prosessiin. (Elwert ym. 2015) Prosessin aikana koboltti, kupari, nikkeli ja rauta muodostavat metalliseoksen. (Meshram ym. 2014) Näiden metallien pelkistystä avustaa mm. akkujen sisältämä grafiitti ja muut orgaaniset aineet, jotka hyödynnetään prosessissa tätä kautta. (Winslow ym. 2018) Kevyemmät metallit kuten alumiini ja litium, sekä harvinaiset maametallit päätyvät kuonaan, josta litiumia ei ole kannattavaa erotella. (Elwert ym. 2015, Winslow ym. 2018) Umicore on kuitenkin kehittänyt patentoidun menetelmän kuonaan päätyvien harvinaisten maametallien erottelulle, ja tätä hydrometallurgista prosessia käytetään esikäsitellylle kuonalle Solvayn (yhteistyökumppani, ent. Rhodia) Ranskassa sijaitsevassa yksikössä. (Binnemans ym. 2013, Innocenzi ym. 2017) Pyrometallurgisessa prosessissa muodostunut metalliseos (Co, Cu, Ni, ja Fe) käsitellään hydrometallurgisesti ja lopputuotteena muodostuu mm. nikkeli-hydroksidia ja kobolttioksidia. (Meshram ym. 2014)

7.3. Pohjois-Amerikassa ja Itä-Aasiassa litiumioniakkuja kierrättävät toimijat

Pohjois-Amerikassa ja Itä-Aasiassa toimii kirjo erilaisia niin LIB:jen kuin monipuolisemman akkumassan kierrätykseen erikoistuneita yrityksiä. Myös nämä yritykset perustavat kierrätysmenetelmänsä pääasiassa pyro- ja hydrometallurgisiin menetelmiin. (Chen ym. 2019, Choi & Rhee 2020, Innocenzi ym. 2017, Meshram ym. 2014, Swain 2017, Winslow ym. 2018, Zeng ym. 2015) Kuten eurooppalaisia kierrätysyrityksiä käsiteltäessä esitellään tässä osiossa myös hieman tarkemmin joitain yrityksiä ja niiden kierrätysmenetelmiä käytännön esimerkkeinä kierrätyksestä.

Yhdysvalloissa ja Kanadassa toimii päällekkäisiä toimijoita kuten Glencore ja Toxco. (Swain 2017, Winslow ym. 2018) Glencore on lisäksi kytköksissä myös Eurooppaan. (Meshram ym. 2020, Mossali ym. 2020) Pohjois-Amerikassa litiumioniakkujen kierrätystä harjoittavia toimijoita on esitetty Taulukossa 2. Kuten Euroopassa, pyro- ja hydrometallurgiset prosessit ovat pääasialliset käytössä olevat menetelmät, vaikka yleisin menetelmä on selvästi pyrometallurgia. (Innocenzi ym. 2017, Meshram ym. 2014, Swain 2017) Joukosta löytyy kuitenkin myös erikoisempia käsittelymenetelmiä, kuten mekaanisia menetelmiä hyödyntäviä prosesseja. (Meshram ym. 2020)

Itä-Aasiassa toimii useita kansallisia ja joitain kansainvälisiä toimijoita LIB:jen ja NiMH:jen kierrätyksen parissa. Kuten Taulukosta 3 nähdään, Itä-Aasiassa nykyiset kierrätysjärjestelmät ovat keskittyneet enemmän hydrometallurgisiin menetelmiin, mutta kaikki käytössä olevat menetelmät ovat joko pyro- tai hydrometallurgisia tai näitä menetelmiä yhdistäviä. Maakohtainen vaihtelu eri menetelmien yleisyydessä on kuitenkin huomattavaa. Japanissa menetelmät keskittyvät vahvasti pyrometallurgisiin menetelmiin, kun taas Kiinassa ja Etelä-Koreassa käytetään hydrometallurgiaa. (Choi & Rhee 2020, Innocenzi ym. 2017, Liu ym. 2019, Makuza 2021, TES 2021b, Zeng ym. 2015)

Kiinassa toimii useita kansallisia yrityksiä, joista valtaosa kierrättää monenlaista e-jätettä akkujen ja paristojen lisäksi. (Zeng, Li & Liu 2015) Kiinassa LIB:jen kierrätyksessä toimii paikallisten yritysten lisäksi kansainvälisiä yrityksiä, kuten Umicore ja TES-AMM. (TES 2021a, Zeng ym. 2015) Japanissa akkukierrätyksen parissa on yritysyrityksiä akkujen sekä auton valmistajien ja kierrätysyritysten kesken, kuten Sonyn ja Sumitomon tai Hondan ja JMC:n yhteistyö. (Gaines 2014, Makuza ym. 2021) Koreassa toimivat Kobar ja SungEel Hitech ovat myös kierrätysyrityksiä, jotka ovat erikoistuneet nimenomaan sähköautojen akustojen kierrätykseen. (Choi & Rhee 2020)

7.3.2. OnTo Technology

OnTo Technology on yhdysvaltalainen litiumioniakkujen kierrätykseen erikoitunut yritys. Yrityksen Eco-Bat prosessin uskotaan olevan yksi potentiaalisista tulevaisuuden kierrätysmenetelmistä. Tässä suorakierrätysmenetelmässä yhdistyvät mekaaninen käsittely, hydro- sekä pyrometallurgia. Prosessin aikana akuista saatava katodimateriaali regeneroidaan uudelleen käytettäväksi. (Velázquez-Martínez ym. 2019) Prosessia on kuvattu tehtävän laboratorio- tai penkkimittakaavassa, ja sen tarkoituksena on kierrättää akuista kaikki muut komponentit paitsi muoviset komponentit. (Chen ym. 2019, Velázquez-Martínez ym. 2019)

Prosessissa stabiloidut akut puretaan kennoiksi ja elektrolyytti erotellaan superkriittisen CO₂:in avulla elektrodien erottelemiseksi. Tämän jälkeen elektrodimateriaalit erotellaan murskauksen ja seulonnan avulla. Esikäsittelyn lopuksi elektrodimateriaalit erotellaan vielä toisistaan. Tämän jälkeen katodi ja anodimateriaalit käsitellään erillisissä hydrometallurgisissa prosesseissa materiaalijakeiden puhdistamiseksi. (Velázquez-Martínez ym. 2019) Katodimateriaali erotellaan virrankeräimestä sekä epäpuhtauksista emäsluoksen avulla ja katodimateriaali regeneroidaan pyrometallurgisella menetelmällä lisälitiumin kanssa. (Chen ym. 2019, Velázquez-Martínez ym. 2019) Anodi puhdistetaan peräkkäisten happo- ja emäsluotusten kautta ja regeneroidaan pyrometallurgisilla menetelmällä. (Velázquez-Martínez ym. 2019) Elektrolyytin erottelua ei kuitenkaan suoriteta käytännössä, sillä se on kannattamatonta. (Chen ym. 2019)

7.3.3. Sony-Sumitomo

Sonyn ja Sumitomon yhteistyö akkujen kierrätyksessä on synnyttänyt hybridimenetelmän, jossa hyödynnetään niin pyro- kuin hydrometallurgiaa arvometallien talteen ottoon. Menetelmällä voidaan käsitellä kaikenlaisia akkuja ja se soveltuu siten niin LIB:jen kuin NiMH:jen kierrätykseen. (Mossali ym. 2020, Swain 2017) Pyrometallurgiaa hyödynnetään materiaalin esikäsittelyyn, eli käsittelemättömät akut voidaan syöttää prosessiin suoraan. Metallit erotellaan prosessissa jäljellejäävästä palamattomasta materiaalista. (Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2014) Prosessin pyrkimyksenä on palauttaa materiaalia takaisin akkukäyttöön. (Mossali ym. 2020)

Kierrätysprosessi alkaa, kun käsittelemättömät akut kalsinoidaan. Kalsinoinnin aikana kennot hajoavat ja palava materiaali (orgaaniset kemikaalit, muovi) tuhoutuu. (Meshram ym. 2014) Kalsinoinnin aikana muodostunut massa murskataan ja alumiini, kupari ja teräskuoret erotellaan murskeesta. Jäljelle jäänyt musta massa käsitellään hydrometallurgisesti koboltin, kuparin ja nikkelin talteen ottamiseksi. (Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2014) Litium päätyy pyrometallurgisen prosessin aikana savukaasuihin, hiukkasiin ja kuonaan, eikä sitä oteta talteen. (Makuza ym. 2021, Mossali ym. 2020)

TAULUKKO 3. Litiumioniakkuja Itä-Aasiassa kierrättäviä yrityksiä, niiden toimintamaat ja käytetyt menetelmät

Yritys	Toimintamaa/t	Menetelmä	Kierrätettävät akut	Kierrätettävät materiaalit	Lähde
Bangpu Ni/Co High-Tech Co.	Kiina	H		Co	(Liu ym. 2019)
BRUNP Recycling Co. Ltd., Co.	Kiina	H	LIB, NiMH	Co, Mn, Ni	(Chen ym. 2019, Wang ym. 2021, Zeng ym. 2015)
Dowa	Japani	P, H	Kaikenlaisia	Co, Ni, Mn (tulevaisuudessa Li)	(Choi & Rhee 2020, Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2020, Swain 2017)
GEM (Green Eco-Manufacture Hi-Tech Co., Ltd.)	Kiina	H	LIB, NiMH	Co, Mn, Ni	(Liu ym. 2019, Wang ym. 2021, Zeng ym. 2015)
Huanwu	Kiina			Ni	(Zeng ym. 2015)
JMC (Japan Metals & Chemical Co., Ltd.) ja Honda (Honda Motor Co., Ltd.)	Japani	H	NiMH	Harvinaiset maametallit	(Innocenzi ym. 2017)
JX Nippon Mining & Metals Co.	Japani	P+H	LIB	Co, Li, Mn, Ni	(Makuza 2021)
Kobar	Etelä-Korea	H		Co, Li	(Choi & Rhee 2020)
Ningda	Kiina		LIB, NiMH		(Zeng ym. 2015)
Nippon Recycle Center Co.	Japani	P	LIB, NiCd, NiMH	Al, Cd, Co, Cu, Ni	(Liu ym. 2019, Meshram ym. 2020)
POSCO	Etelä-Korea		LIB	Li	(Choi & Rhee 2020)
Sony Corp. ja Sumitomo (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd)	Japani	P+H	Kaikenlaisia	Al, Co, Cu, Fe, Ni	(Makuza ym. 2021, Meshram ym. 2014, Mossali ym. 2020, Swain 2017)
SungEel Hitech	Etelä-Korea	H	LIB	Co, Cu, Li, Mn, Ni	(Chen ym. 2019, Choi & Rhee 2020)
TES-AMM	Kiina	H	LIB	Al, Co, Cu, Li, Ni, grafiitti	(TES 2021b, Zeng ym. 2015)
Umicore	Kiina		LIB, NiMH, NiCd	Raakamateriaaleja LIB:hin ja NiMH:hin	(Zeng ym. 2015)

H=hydrometallurginen, P=pyrometallurginen, M=mekaaninen (sis. suorakierrätys), +=yhdistelmämenetelmä

LÄHTEET

ACCUREC, 2015. Recycling Efficiency Data Sheet NiMH Batteries. Saatavissa: <https://accurec.de/wp-content/uploads/2018/04/NiMH-Datasheet.pdf>. Viitattu 29.12.2020.

ACCUREC, 2018. Recycling Efficiency Data Sheet Li-Ion Batteries. Saatavissa: https://accurec.de/wp-content/uploads/2018/04/Li-ion-RE_2018.pdf. Viitattu 29.12.2020.

ACCUREC, 2021. Accurec kotisivut. Saatavissa: <https://accurec.de>. Viitattu 29.12.2020.

AKKUSER, 2021. Akkuser kotisivut. Saatavissa: <https://www.akkuser.fi>. Viitattu 15.6.2021.

ASSEFI, M., MAROUFI, S., YAMAUCHI, Y. & SAHAJWALLA, V., 2020. Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni-Cd and Ni-MH batteries: A minireview. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 24, ss. 26-31.

BINNEMANS, K., JONES, P.T., BLANPAIN, B., VAN GERVEN, T., YANG, Y., WALTON, A. & BUCHERT, M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, ss. 1-22.

CHEN, M., MA, X., CHEN, B., ARSENAULT, R., KARLSON, P., SIMON, N. & WANG, Y., 2019. Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries. *Joule*, 3(11), ss. 2622-2646.

CHOI, Y. & RHEE, S., 2020. Current status and perspectives on recycling of end-of-life battery of electric vehicle in Korea (Republic of). *Waste Management*, 106, ss. 261-270.

COMAN, V., ROBOTIN, B. & ILEA, P., 2013. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, ss. 229-238.

DEHGHANI-SANIJ, A.R., THARUMALINGAM, E., DUSSEAU, M.B. & FRASER, R., 2019. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104, ss. 192-208.

DEUSENFELD, 2020. Recycling. Saatavissa: <https://www.duesenfeld.com>. Viitattu 29.12.2020.

ELWERT, T., GOLDMANN, D., RÖMER, F., BUCHERT, M., MERZ, C., SCHUELER, D. & SUTTER, J., 2015. Current Developments and Challenges in the Recycling of Key Components of (Hybrid) Electric Vehicles. *Recycling*, 1(1), ss. 25-60.

FORTUM, 2020a. Fortum to acquire Crisolteq, a recycling specialist of valuable metals in batteries. [Lehdistötiedote]. Saatavissa: <https://www.fortum.fi>. Viitattu 15.6.2021.

FORTUM, 2020b. Suomalainen akkuteollisuus tiivistää yhteistyötään: Fortum, BASF ja Nor-nickel allekirjoittavat akkujen kierrätystä koskevan aiesopimuksen. [Lehdistötiedote]. Saatavissa: <https://www.fortum.fi>. Viitattu 15.6.2021.

FORTUM, 2021a. Fortum laajentaa sähköautoakkujen kierrätystoimintaa avaamalla uuden mekaanisen tuotantolaitoksen Ikaalisiin. [Lehdistötiedote]. Saatavissa: <https://www.fortum.fi>. Viitattu 15.6.2021.

FORTUM, 2021b. Lithium-ion Battery Recycling Solutions. Saatavissa: <https://www.fortum.fi>. Viitattu 15.6.2021.

GAINES, L., 2014. The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainab-

le course. *Sustainable Materials and Technologies*, 1-2(C), ss. 2-7.

GOLMOHAMMADZADEH, R., FARAJI, F. & RASHCHI, F., 2018. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. *Resources, Conservation & Recycling*, 136, ss. 418-435.

HE, Y., YUAN, X., ZHANG, G., WANG, H., ZHANG, T., XIE, W. & LI, L., 2021. A critical review of current technologies for the liberation of electrode materials from foils in the recycling process of spent lithium-ion batteries. *The Science of the Total Environment*, 766, ss. 142382-142395.

HUA, Y., ZHOU, S., HUANG, Y., LIU, X., LING, H., ZHOU, X., ZHANG, C. & YANG, S., 2020. Sustainable value chain of retired lithium-ion batteries for electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 478, ss. 228753-228768.

HUANG, B., PAN, Z., SU, X. & AN, L., 2018. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *Journal of Power Sources*, 399, ss. 274-286.

INNOCENZI, V., IPPOLITO, N.M., DE MICHELIS, I., PRISCIANDARO, M., MEDICI, F. & VEGLIÒ, F., 2017. A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries. *Journal of Power Sources*, 362, ss. 202-218.

JOWITT, S.M., WERNER, T.T., WENG, Z. & MUDD, G.M., 2018. Recycling of the rare earth elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, ss. 1-7.

LIU, C., LIN, J., CAO, H., ZHANG, Y. & SUN, Z., 2019. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 228, ss. 801-813.

MAKUZA, B., TIAN, Q., GUO, X., CHATTOPADHYAY, K. & YU, D., 2021. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 491, ss. 229622-229642.

MESHAM, P., MISHRA, A., ABHILASH & SAHU, R., 2020. Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids – A review. *Chemosphere*, 242, ss. 125291-125306.

MESHAM, P., PANDEY, B.D. & MANKHAND, T.R., 2014. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, ss. 192-208.

MOSSALI, E., PICONE, N., GENTILINI, L., RODRÍGUEZ, O., PÉREZ, J.M. & COLLEDANI, M., 2020. Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *Journal of Environmental Management*, 264, ss. 110500-110511.

ORDOÑEZ, J., GAGO, E.J. & GIRARD, A., 2016. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 60, ss. 195-205.

PARK, J (ed.) 2012, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim. Saatavissa: <https://ebookcentral.proquest.com>. Viitattu 15.6.2021.

RALLO, H., CANALS CASALS, L., DE LA TORRE, D., REINHARDT, R., MARCHANTE, C. & AMANTE, B., 2020. Lithium-ion battery 2nd life used as a stationary energy storage system: Ageing and economic analysis in two real cases. *Journal of Cleaner Production*, 272, ss. 122584-122596.

- RIM, K.T., KOO, K.H. & PARK, J.S., 2013. Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. *Safety and Health at Work*, 4(1), ss. 12-26.
- SHIN, S., KIM, H. & RIM, K., 2019. Worker Safety in the Rare Earth Elements Recycling Process From the Review of Toxicity and Issues. *Safety and Health at Work*, 10(4), ss. 409-419.
- SKEETE, J., WELLS, P., DONG, X., HEIDRICH, O. & HARPER, G., 2020. Beyond the Event horizon: Battery waste, recycling, and sustainability in the United Kingdom electric vehicle transition. *Energy Research & Social Science*, 69, ss. 101581-101595.
- SOMMERVILLE, R., SHAW-STEWART, J., GOODSHIP, V., ROWSON, N. & KENDRICK, E., 2020. A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 25, ss. e00197- e00207.
- SWAIN, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, ss. 388-403.
- TES, 2018. TES to Acquire Assets of Recupyl SAS. [Lehdistötiedote]. Saatavissa: <https://www.tes-amm.com>. Viitattu 15.6.2021.
- TES, 2021a. Global Facilities. Saatavissa: <https://www.tes-amm.com>. Viitattu 15.6.2021.
- TES, 2021b. Battery Recycling. Saatavissa: <https://www.tes-amm.com>. Viitattu 15.6.2021.
- VELÁZQUEZ-MARTÍNEZ, VALIO, SANTASALO-AARNIO, REUTER & SERNA-GUERRERO, 2019. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, 5(4), ss. 68-100.
- WANG, W. & WU, Y., 2017. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 127, ss. 233-243.
- WANG, Y., AN, N., WEN, L., WANG, L., JIANG, X., HOU, F., YIN, Y. & LIANG, J., 2021. Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 55, ss. 391-419.
- WINSLOW, K.M., LAUX, S.J. & TOWNSEND, T.G., 2018. A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, ss. 263-277.
- 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. *Journal of Power Sources*, 177(2), ss. 512-527.
- ZENG, X., LI, J. & LIU, L., 2015. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 52, ss. 1759-1767.
- ZHANG, G., YUAN, X., HE, Y., WANG, H., ZHANG, T. & XIE, W., 2021. Recent advances in pre-treating technology for recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 406, ss. 124332-124343.
- ZHANG, S., DING, Y., LIU, B. & CHANG, C., 2017. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. *Waste Management*, 65, ss. 113-127.
- ZHAO, Y., YUAN, X., JIANG, L., WEN, J., WANG, H., GUAN, R., ZHANG, J. & ZENG, G., 2020.

Regeneration and reutilization of cathode materials from spent lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 383, ss. 123089-123107.

ZHENG, X., ZHU, Z., LIN, X., ZHANG, Y., HE, Y., CAO, H. & SUN, Z., 2018. A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering*, 4(3), ss. 361-370.

KÄYTETTYJEN AKKUJEN HYÖDYNNETTÄVYYS JA KIERRÄTTÄMINEN

OSA 2. SÄHKÖAUTOJEN AJOVOIMA-AKKUJEN KIERRÄTYSMENETELMÄT

Tässä osana Battery Recycle Akkupuisto -hankkeen hanketyötä tehdyssä osaraportissa on selvitetty sähköautoissa yleisesti käytettävien akkujen kierrätysmenetelmiä, näiden akkujen kierrätykseen liittyviä riskitekijöitä sekä kierrätystä harjoittavia yrityksiä. Tämä osaraportti on toinen osa kolmiosaista sähköautojen ajovoima-akkujen kiertotalouteen keskittyvää julkaisusarjaa. Tässä osaraportissa syvennytään sähköajoneuvoissa käytettävien litiumioni- ja nikkelimetallihydridiakkujen kierrätykseen prosessitasolla tutustuen niin yleisesti kirjallisuudessa esitettyihin käsittelyvaihtoehtoihin, kuin kierrätystä harjoittavien yritysten käytännön kierrätysprosesseihin. Tarkoituksena on muodostaa kokonaiskuva tyypillisistä kierrätysmenetelmistä, joita näiden akkujen kanssa voidaan hyödyntää. Samalla kiinnitetään huomiota näiden akkujen käsittelyturvallisuuteen ja erityisesti käytöstä poistettujen, mutta myös yleisesti näiden akkujen käsittelyyn liittyviin riskeihin yleisen turvallisuuden, terveyteen liittyvien tekijöiden sekä ympäristön kannalta. Raportti pohjautuu tieteellisiin artikkeleihin sekä muihin relevantteihin lähteisiin. Raportissa nähdään, että käytettyjen akkujen kierrätysmenetelmiä on monenlaisia ja osaprosessien variaatioita on lukemattomia. Menneisyydestä tulevaan liikkeessä voidaan kuitenkin nähdä selkeitä trendejä niin käytetyissä menetelmissä kuin kierrätettävissä materiaaleissa.

Centria. Raportteja ja selvityksiä 2342-933X, Nro 50

ISBN 978-952-7173-60-2

ISSN 2342-933X