



Pienakkujen purkuselvitys

Prizztech Oy

Pekka Suominen
Timo Santa-Nokki

30.9.2021

www.prizz.fi



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



SATAKUNTALIITTO

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto.....	2
2	Yleisimmät pienakku- ja paristotyytit.....	2
2.1	Alkali.....	3
2.2	Nikkelimetallihydridi (NiMH).....	3
2.3	Nikkeli-Kadmium (NiCd).....	3
2.4	Litium (Li-Ion).....	3
2.5	Nikkeli-sinkki (NiZn).....	4
3	Akkuturvallisuus	4
3.1	Lainsäädäntöä.....	5
4	Kierrätystoimintaa Suomessa ja Satakunnassa	6
4.1	Recser (www.paristokierrätys.fi).....	6
4.2	Akkuser.....	8
4.3	Porin kierrätyskeskus.....	9
4.4	Fortum / Fincumet.....	10
4.5	Nornickel Harjavalta.....	10
4.6	Tracegrow.....	10
4.7	Akkukierrätys maailmanlaajuisesti.....	10
5	Lajittelu- ja tunnistustekniikat	12
5.1	Käsin lajittelu.....	12
5.2	Automaatio, konenäkö ja tekoäly.....	13
6	Spektroskopia	14
6.1	LIBS.....	15
6.2	XRF.....	16
7	Testit ja mittaukset	18
7.1	Akkupakettien purkaminen.....	18
7.2	Varauksen purkaminen.....	19
7.3	Kennojen leikkaaminen	20
7.4	Akkukennon energiasisältö.....	22
7.5	LIBS.....	22
7.6	XRF.....	24
8	Yhteenveto ja johtopäätökset.....	26
9	Lähteet	27

1 Johdanto

Yhteiskunta sähköistyy monella rintamalla. Eniten puhutaan ajoneuvojen akuista, mutta myös pienakkujen tehot ja kapasiteetit kasvavat. Yhä uudenlaiset kodin ja teollisuuden laitteet voidaan toteuttaa akkutekniikalla. Myös kierrätykseen päätyvien akkujen määrä kasvaa merkittävästi.

Tässä raportissa kuvataan Prizztech Oy:n toteuttama selvitys pienakkujen ja -paristojen kierrätyspotentialista Satakunnassa, nykyisiä lajittelu- ja tunnistustekniikoita sekä sitä miten em. tekniikoita voitaisiin Satakunnan alueella kehittää. Raportti on tuotettu osana Satakuntaliiton rahoittamaa Kriittisten kierrätysmetallien koetehdaskonsepti-hanketta.

Sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta on säädetty Euroopan Unionin direktiivissä 2002/96/EY. EU:n tavoitteena on nostaa akkujen keräystavoitetta portaittain. Komission ehdotuksen mukaan esimerkiksi kannettavien akkujen kierrätysasteen pitäisi olla 65 prosenttia vuonna 2025 ja 70 prosenttia vuonna 2030. On selvää, että kierrätystä tulee tehostaa.

Akku- ja paristodirektiivin (2006/66/EY) mukaisesti paristot ja akut jaetaan seuraaviin luokkiin:

- **Kannettavat paristot ja akut;** suljettu akku, paristo tai paristoakku, jota voidaan kantaa käsin ja joka ei ole teollisuus- tai ajoneuvoakku/-paristo.
- **Teollisuusparistot ja akut;** kaikki paristot ja akut, jotka ovat yksinomaan suunniteltu teollisuus- tai ammattikäyttöön sekä sähköajoneuvoissa virtalähteenä käytettävät paristot ja akut. Teollisuusakuiksi luetaan esimerkiksi pyörätuolien, sähköpyörien sekä aurinkopaneelien yhteydessä käytettävät akut, vaikka nämä olisivatkin kuluttajakäytössä.
- **Ajoneuvojen akut ja paristot;** paristot ja akut, joita käytetään ajoneuvojen käynnistyksessä, valaistuksessa tai sytytyksessä.

Tässä raportissa käsitellään vain kannettavia paristoja ja akkuja.

2 Yleisimmät pienakku- ja paristotyypit

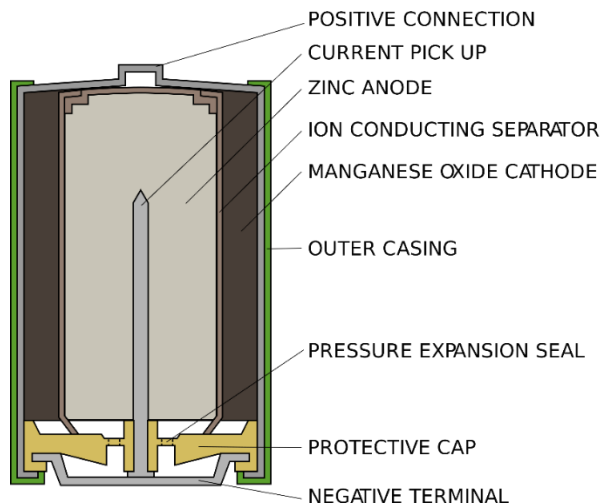
Paristot ja akut sisältävät monenlaisia kierrätettävissä olevia aineita. Akkuja käsiteltäessä on huomioitava, että osa aineista on ympäristölle vaarallisia, jotkut myrkyllisiä ja osa syttyy helposti palamaan. Taulukossa 2.1 on esitelty yleisimpiä paristo- ja akkutyyppejä sekä niiden sisältämiä alkuaineita.

Taulukko 2.1: Yleisimpiä paristo- ja akkutyyppejä sekä niiden sisältämiä alkuaineita (%) [1]

	Fe	Mn	Ni	Zn	Hg	Li	Ag	Cd	Co	Al	C	Muovi	Alkaali	Vesi	Muut
Alkaline	25	22	1	15							4	2	5	10	16
Zinc-carbon	17	15		19							9	4	6	12	17
Lithium	50	19	1			2					2	7			19
Mercury-oxide	37	1	1	14	31						1	3		3	9
Zinc-air	42			35	1						1	4	4	10	3
Lithium	60	18	1			3					2	3			13
Alkaline	37	23	1	11	1						2	6	2	6	11
Silver oxide	42	2	2	9	0,4		31				1	2	1	2	8
Nickel-cadmium	35		22					15				10	2	5	11
NiMH	20	1	35	1					4			9	4	8	18
Li-ion	22					3			18	5	13				39

2.1 Alkali

Alkaliparistot ovat paristoja, jotka kehittävät energiaa sinkin ja mangaanidioksidin (MnO_2) välisissä reaktioissa. Alkaliparistoissa anodi on tehty sinkkijauheesta, katodi mangaanidioksidista ja elektrolyyttinä on kaliumhydroksidi (KOH). Ajan myötä alkaliparistot ovat alttiita vuotamaan emäksistä kaliumhydroksidia, joka saattaa aiheuttaa hengitys-, silmä- tai ihoärsytystä.



Kuva 2.1 Alkalipariston periaatekuva [2]

2.2 Nikkelimetallihydridi (NiMH)

Nikkelimetallihydridiakku (lyhenne NiMH tai Ni-MH) on hyvin yleisesti käytössä oleva akkuteknologia. Nikkelimetallihydridiakun positiivinen elektrodi on nikkelihydroksidia, kuten nikkelikadmiumakuissakin (NiCd), kun taas negatiivinen elektrodi on vetyä sitova (absorboiva) metalliseos. Nikkelimetalli-hydridiakkujen varauskapasiteetti (energian sitomis- ja luovutuskyky) voi olla 2-3 kertaa suurempi kuin vastaavan kokoisen nikkelikadmiumakun (NiCd) [3].

2.3 Nikkeli-Kadmium (NiCd)

NiCd-akku on vanhimpia markkinoilla edelleen olevia akkutyppejä. Kuluttajamarkkinoille se tuli 1950-luvulla. NiCd-akun positiivinen elektrodi on valmistettu nikkelihydroksidista ja negatiivinen kadmiumista. Elektrolyyttinä on kaliumhydroksidiliuos. Vaikka uusia akkutekniikoita on viime aikoina kehitetty, ovat myös NiCd-akkujen ominaisuudet kehittyneet. Kapasiteetti on kasvanut ja muisti-ilmiötäkin on saatu vähennettyä [4].

NiCd-akut ovat ympäristölle kaikkein haitallisin akkutyyppi, koska kadmium on erittäin myrkyllistä jo pieninä pitoisuuksina. Siksi NiCd-akut ovat ongelmajätettä. Suomessa käytetyt kannettavat paristot ja akut voi palauttaa niitä myyvään kauppaan tai kioskiin ongelmajätteen ohella. Syksystä 2009 alkaen EU:n alueella direktiivin 2006/66/EY mukaan NiCd-akkuja ei ole saanut käyttää kuluttajatuotteissa. Käyttö on sallittua vain erikseen ilmoitetuissa käyttötarkoituksissa. Uudet litiumioniakut pystyvät yleensä korvaamaan NiCd-akut.

2.4 Litium (Li-Ion)

Litiumioniakku tarkoittaa mitä tahansa ladattavaa litiumioniteknologiaa hyödyntävää akkua. Litiumioniakku ei ole yksittäinen akkuteknologia, vaan litiumioniakkuja on monia erilaisia tyyppiejä,

jotka eroavat toisistaan käytetyn akkukemian eli käytettyjen raaka-aineiden osalta. Yhteistä niille kaikille on, että varaus siirtyy akun anodin ja katodin välillä litiumionina.

Litiumioniakut ovat erittäin yleisiä erilaisissa mobiililaitteissa kuten kännyköissä ja kannettavissa tietokoneissa – litiumioniakkujen käyttö ajovoima-akkuina mm. sähköautoissa ja sähköpolkupyörissä on uusi nopeasti kasvava käyttökohde litiumioniakuille.

Yleisimpiä litiumakkutyppejä ovat mm.

- Litium-kobolttioksidi LCO
- Litium-mangaanioksidi LMO
- Litium-titanaatti LTO
- Litium-rautafosfaatti LFO

Käytetty kemia vaikuttaa muiden ominaisuuksien ohella akun turvallisuuteen. Kannattaa huomioida, että kaikkein halvimpien akkujen turvallisuudessa voi olla tingitty.

2.5 Nikkeli-sinkki (NiZn)

Nikkeli-sinkki -akkujen varaus- ja purkauskäyrä on samanlainen kuin 1,2 V NiCd- tai NiMH -kennoilla, mutta niillä on suurempi 1,6 V nimellisjännite. Nikkeli-sinkki -akkujen haittapuolena on ollut, että itsepurkautumisnopeus kasvaa jo n. 30–50 syklin jälkeen [5]. Monista muista akuista poiketen NiZn-akkuja ei suositella pidettäväksi ylläpitolaturissa. Viimeaikainen kehitys on kuitenkin parantanut näitä ongelmia ja nykyään NiZn akku nähdään, jopa vaihtoehtoisiksi ajoneuvojen litium-akuille. Oikein suunnitelluilla NiZn-kennoilla voi olla erittäin suuri tehotiheys ja hyvä purkausteho myös alhaisissa lämpötiloissa. Akut voidaan myös purkaa lähes täysin ja ladata uudelleen ilman ongelmia.

Sekä nikkeli että sinkki ovat luonnossa yleisesti esiintyviä elementtejä, ja ne voidaan kierrättää täysin. Uudet NiZn-kennot eivät sisällä palavia materiaaleja tai orgaanisia elektrolyyttejä.

Kokemäen kaupunki ja Æsir Technologies Inc. ovat 6.10.2021 allekirjoittaneet aiesopimuksen nikkelihydroksidilaitoksen rakentamisesta Kokemäelle. Tavoitteena on aloittaa laitoksen rakentaminen kesällä 2022 ja tehtaan tuotanto alkaisi keväällä 2023. Hankkeen toinen vaihe käsittää 1.8 GWh tuotantokapasiteetin nikkeli-sinkki-akkutehtaan rakentamisen Kokemäelle siten, että tuotanto alkaa vuoden 2024 aikana [6].

3 Akkuturvallisuus

Akkuihin liittyviä riskejä ovat tulipalot, sähköiskut ja kemialliset riskit, joista tulipaloriski on merkittävin [7]. Tulipaloriski perustuu ”thermal runaway”-ilmiöön eli lämpökarkaamiseen. Lämpökarkaamisella viitataan akun sisältämien kemikaalien hajoamiseen, syttymiseen ja voimakkaaseen paloon lämpötilan noustessa. Esimerkiksi metallinen litium reagoi voimakkaasti palaan ilman kosteuden kanssa, ja alumiinioksidi voi palaa hyvin kuumasti. Lämpötilaa voi nostaa ulkoinen lämmönlähde tai akussa tapahtuva sisäinen tai ulkoinen oikosulku. Litiumioniakkujen riskejä lämpökarkaamiselle ja syttymiselle lisää se, että litiumioniakuissa käytetyt elektrolyytit ovat palavia aineita toisin kuin esim. lyijyakuissa käytetyt elektrolyytit. Vaikka palo saataisiin sammutettua, kuumasta akusta tulevat höyrystyneet elektrolyyttikaasut voivat syttyä uudestaan päästessään hapen kanssa kosketuksiin.

Lämpökarkaaminen voi aluksi koskettaa vain yhtä akun kennoa. Tilanteen edetessä syttyneen kennon tuottama lämpö voi sytyttää viereisiä kennoja tuleen. Litiumioniakkujen paloissa syntyy palokaasuja, jotka ovat erityisen vaarallisia. Myös kytevä palo voi aiheuttaa vaarallisia palokaasuja, vaikka varsinaista tulipaloa ei syttyisikään.

Ainakin seuraavat vaaramekanismit voivat joko aiheuttaa akun syttymisen tai lisätä syttymisen riskiä:

- Fyysiset vaaramekanismit kuten akun kolhiminen, läpäisy vieraalla esineellä, tärinä ja painevaihtelut
- Tulipalo tai muusta syystä johtuva erittäin kuuma lämpötila, joka aiheuttaa lämpökarkaamisen ja/tai sytyttää akun
- Ulkoinen oikosulku tai akun liiallinen kuormittaminen, joka kuumentaa akkua aiheuttaen lämpökarkaamisen.
- Akun lataaminen liian suureen jännitteeseen.
- Akun lataaminen pakkasella voi aiheuttaa litiumin saostumista, mikä lisää oikosulku- ja lämpökarkaamismahdollisuutta.
- Valmistusvirheet, esim. akun elektrodien välisessä separaattorissa olevat sähköä johtavat epäpuhtaudet, jotka voivat aiheuttaa pahenevan sisäisen oikosulun.
- Ajan myötä tapahtuva akun vanheneminen. Kemialliset reaktiot alkavat heikentää akkuja heti niiden valmistumisen jälkeen. Tehon heikentymisen lisäksi akun turvallisuus heikentyy.
- Väärä säilytyslämpötila, etenkin liian kuumat lämpötilat, heikentävät (ts. vanhentavat) akkua. Liian kylmäkin voi olla haitallista akulle ja sen turvallisuudelle.
- Akun varauksen purkaminen kokonaan, esim. talvisäilytys ilman ajoittaista akun lataamista.
- Kemiallisen altistuksen riskit. Toisin kuin liijyakuissa, ei litiumioniakuissa ole yleensä merkittäviä määriä elektrolyyttiä nestemäisessä muodossa. Näin ollen akuista ei yleensä vaurioituneenakaan valu ulos merkittäviä määriä vaarallisia kemikaaleja. Aineet ovat kuitenkin myrkyllisiä. Erittäin halvoissa litiumioniakuissa saattaa olla nestemäistä elektrolyyttiä, joka on huomattavasti vaarallisempaa kuin esim. liijyakkujen rikkihappo.

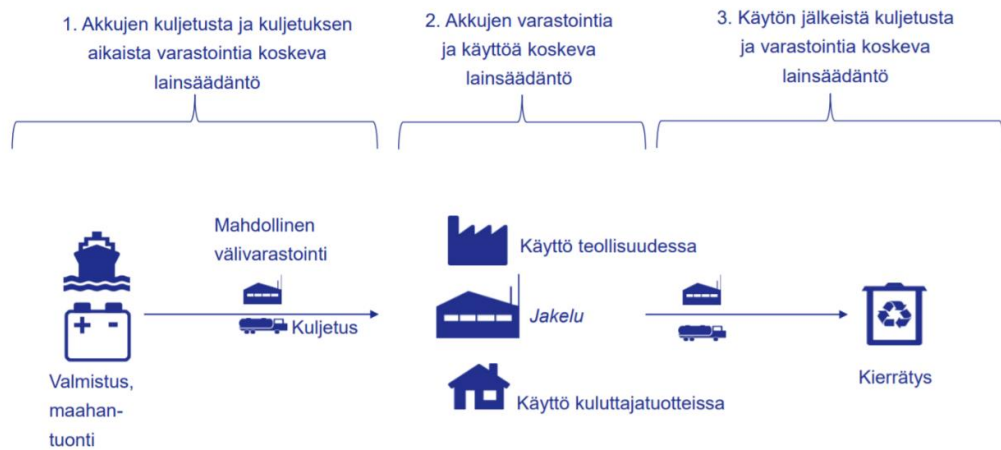
Lisäksi on huomioitava, että erityisesti litiumioniakut voivat olla merkittävä palokuorma. Litiumioniakun aiheuttama kiivas palo tekee akusta myös merkittävän muun palokuorman syttymälähteen, vaikka litiumioniakun itsensä palokuorma ei olisikaan suuri. Myös palamistuotteet ja savukaasut ovat vaarallisia. Akkujen paloon voi myös liittyä jonkinasteisia räjähdyksiä palokaasujen purkautuessa ulos. Myös sähköiskuriski on mahdollinen. Sähköiskuriski katsotaan vähäiseksi alle 120 voltin akuissa, mikä ei kuitenkaan tarkoita, etteikö ko. riskiä tarvitsisi ollenkaan huomioida. Vaikka jännite olisikin matala, niin oikosulkuvirrat voivat olla satoja tai tuhansia ampeereja aiheuttaen voimakkaan valokaaren.

Akun valvontajärjestelmä BMS ("Battery Management System") on olennainen osa litiumioniakkujen turvallisuutta. Järjestelmän tulee estää akun yllilataaminen tai akun varauksen liiallinen purkaminen sekä ulkoisesta oikosulusta johtuvan liiallinen virrankulku. BMS:n tulisi myös estää lataaminen, mikäli akun lämpötila ei ole sopiva lataamiselle. Lisäksi BMS:n tulee valvoa, että kennot varautuvat tasaisesti.

3.1 Lainsäädäntöä

Akku- ja paristodirektiivin lisäksi akkujen kuljetukseen, käyttöön ja merkintöihin liittyy lainsäädäntöä [8]. Kansainvälisiä käytöstä poistettujen akkujen siirtoja koskevat ns. ADR-säännökset. Vaarallisten aineiden kuljetukseen (VAK) liittyvässä laissa määrätään erityismääräyksiä

vioittuneiden tai vahingoittuneiden litiumioniakkujen kuljetuksesta. Kuljetuksen aikaiset varastointitapahtumat ovat VAK-lainsäädännön piirissä.



Kuva 3.1: Lainsäädäntöä akun elinkaaren aikana [7]

4 Kierrätystoimintaa Suomessa ja Satakunnassa

Seuraavissa kappaleissa esitellään joitain akkukierrätyksen merkittävimpiä toimijoita.

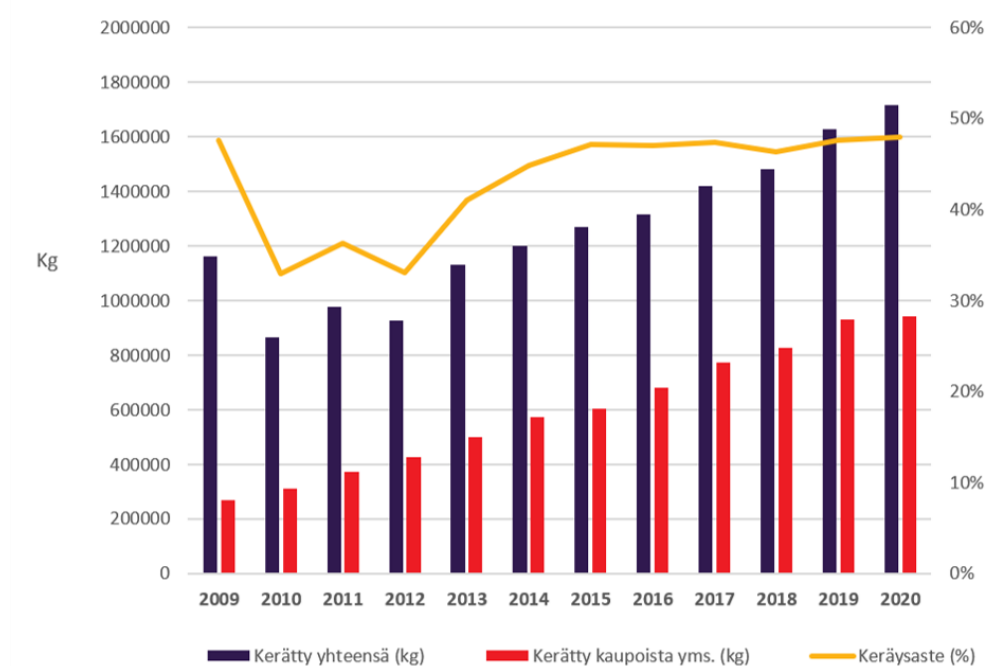
4.1 Recser (www.paristokierrätys.fi)

Paristo- ja akkutuottajien vuonna 2008 perustama Recser Oy on voittoa tavoittelematon organisaatio, jonka tehtävänä on huolehtia paristojen ja akkujen erilliskeräyksestä, esikäsittelystä, kierrätyksestä ja kierrätyksen edistämisestä Suomessa. Recser Oy raportoi tuottajiensa puolesta Pirkanmaan Ely-keskukselle, joka valvoo Suomessa tuottajavastuun alaista toimintaa eli myös paristojen ja akkujen erilliskeräystä ja kierrätystä.

Recser on yhdessä yhteistyökumppaneidensa kanssa pystyttänyt Suomeen noin 13 000 keräyspisteen verkoston ja kierrättänyt yhteensä yli 10 miljoonaa kiloa paristoja ja pienakkuja. Tunnistat punaisen keräyslaatikon (ks. kuva 4.1) todennäköisesti myös omasta lähikaupastasi. Keräyspisteiltä paristot ja akut kuljetetaan ensin lajiteltaviksi ja esikäsiteltäviksi Akkuser Oy:lle Nivalaan, ja sieltä eri jakeina eteenpäin esimerkiksi Kokkolaan, Haapajärvelle ja kauemmas Eurooppaan.



Kuva 4.1: Paristokierrätyksen keräyslaatikko [9]



Kuva 4.2: Paristokierrätyksen keräysmäärät 2009-2020 [10]

Kobolttipitoiset pääasiassa kännyköissä ja kannettavissa tietokoneissa käytetyt litiumioni- tai litiumpolymeeriakut käsitellään Suomessa Akkuser Oy:n käsittelylaitoksella kaksivaiheisessa murskausprosessissa. Prosessissa erilleen saatavat jakeet sisältävät muun muassa 25–30 prosenttia kobolttia sekä 15–20 prosenttia kuparia, jotka toimitettiin suomalaisille jatkokäsittelijöille jalostettavaksi uudelleen teollisuuden raaka-aineiksi. Vuoden 2020 aikana kierrätetyistä akuista saatiin uudelleen kiertoon noin 315t rautaa, 260t sinkkiä, 19t nikkeliä, 9t kobolttia ja 5t kuparia [10].

Suhteellisesti eniten markkinoille saatettuihin määriin verrattuna kierrätykseen palautui aiemmin sähkökäsityökaluissa yleisesti käytettyjä nikkelikadmiumakkuja. Nykyään niiden markkinoille saattamista on rajoitettu ja useimmat sähkökäsityökalut toimivat joko nikkelimetallihydridiakuilla tai litiumioniakuilla.

4.2 Akkuser

Akkuser Oy:lle toimitetut paristot ja akut lajitellaan, sillä jokainen paristo- ja akkulaji vaatii omanlaisensa käsittelyn, jotta niiden sisältämät materiaalit saadaan mahdollisimman hyvin kierrätettyä uusiksi raaka-aineiksi. Yhteensä yli 50 % paristojen ja akkujen sisältämistä raaka-aineista voidaan uudelleen käyttää teollisuudessa.

Akkuserin linjastolla alkaliparistoja on noin 80 % (kaikista Suomessa kierrätetyistä akuista ja paristoista). Linjastotyöntekijät poimivat alkaliparistojen seasta ensin muut lajikkeet. Kun muut jakeet on eroteltu alkaleista, linjasto kuljettaa alkalit kohti murskauskäsittelyä. Alkaliparistot murskataan, ja murskasta erotetaan ensin magneettinen rauta (alle 25 %). Jäljelle jäävä niin kutsuttu musta massa toimitetaan sinkkisulatulolle tai kemialliseen käsittelyprosessiin.

Alkaliparistojen joukosta poimitaan talteen litiumparistot (ei litium-akut), ks. kuva 4.3. Niiden virtanavat on ehdottoman tärkeää teipata, sillä ne voivat aiheuttaa oikosulkuun joutuessaan tulipaloja. Siksi ne säilytetään Akkuserilla ulkona erillisessä katoksessa, josta ne toimitetaan Fortumin korkealämpökäsittelyyn Riihimäelle. Prosessi on suunniteltu vaarallisille jätteille, joiden prosessoinnista syntyvät savukaasut käsitellään huolellisesti. Käsittely on ympäristölle vähemmän haitallinen kuin niiden poltto normaalin sekajätteen yhteydessä.



Kuva 4.3: Erilaisia litium paristoja

Nappiparistot eritellään mekaanisesti muiden seasta ja jaetaan isoihin ja pieniin. Pienet ovat usein niin kutsuttuja hopeaoksidiparistoja, jotka sisältävät 2–4 % hopeaa. Ne toimitetaan käsittelylaitokselta jalometallijalostajalle hopean talteenottoa varten. Isommat litiumnappiparistot kuljetetaan muiden litiumparistojen kanssa vaarallisten jätteiden korkealämpökäsittelyyn, sillä niistä ei muilla menetelmillä saada turvallisesti otettuja materiaaleja talteen.

Litiumakut, joita käytetään esimerkiksi kännyköissä, kannettavissa tietokoneissa ja sähkökäsityökaluissa, käsitellään Suomessa Akkuser Oy:n kierrätyslaitoksella kaksivaiheisessa murskausprosessissa, joka mahdollistaa palo- ja räjähdysherkkien akkujen turvallisen käsittelyn. Käsittelystä saatavat jakeet sisältävät muun muassa 25–30 prosenttia kobolttia sekä 15–20 prosenttia kuparia, jotka kierrätetään uudelleen teollisuuden raaka-aineiksi. Koboltti on tärkeä raaka-aine akuissa, ja kuparia tarvitaan muun muassa elektroniikkateollisuudessa.

Pienemmät litiumakut sisältävät merkittäviä määriä kobolttia, joka toimitetaan Kokkolaan Freeport Cobaltille, joka on maailman suurin kobolttin jalostamo. Siellä kierrätyskoboltti jalostetaan

käytettäväksi kierrätysraaka-aineena teollisuudessa. Kobolttin kierrätys säästää paitsi energiaa myös neitseellistä kobolttia, jota louhitaan pääasiassa Kongon alueella usein alkeellisissa oloissa.

Vähän kobolttia sisältäville tai kobolttivapaille, esimerkiksi työkaluissa ja sähköisissä liikkumisvälineissä käytetyille litiumakuille, kehitetään parhaillaan omaa prosessia Suomessa. Ne sisältävät akkutyypistä riippuen muun muassa kuparia, nikkeliä, mangaania, alumiinia ja rautaa. Toistaiseksi näiden akkujen osuus kaikista kierrätykseen päätyvistä akuista ja paristoista on suhteellisen pieni, mutta sen odotetaan kasvavan merkittävästi lähitulevaisuudessa.

Nikkelimetallihydridiakut, joita ovat esimerkiksi alkaliparistoa muistuttavat ladattavat pikkuakut ja monet sähkökäsityökalujen akut, murskataan lajittelun jälkeen käsittelylaitoksella. Murskeesta voidaan erottaa eri aineita magneettisesti sekä muilla mekaanisilla menetelmillä. Nikkelimetallihydridiakuissa tärkeimmät talteen otettavat metallit ovat nikkeli ja koboltti, joita akuissa on yhteensä noin 35 prosenttia. Nikkeliä käytetään esimerkiksi ruostumattoman teräksen valmistuksessa ja harvinaista kobolttia etenkin älypuhelinien ja sähköautojen akuissa.

Esimerkiksi vanhoissa, johdottomissa työkaluissa usein käytetty nikkelikadmiumakut toimitetaan Nivalasta eteenpäin soveltuville kierrätyslaitoksille, missä niiden sisältämät materiaalit erotellaan monivaiheisessa prosessissa. Nikkelikadmiumakkujen sisältämä ferronikkeli (60 %) kierrätetään uudelleen käytettäväksi teräksen valmistuksessa ja kadmium (15 %) esimerkiksi uusien akkujen valmistuksessa. Kierrätetyn nikkelin käyttäminen säästää jopa 75 prosenttia energiaa neitseellisen materiaalin louhintaan verrattuna [11].

4.3 Porin kierrätyskeskus

Porin kierrätyskeskus ottaa vastaan mm. kotitalouksien SER eli sähkö- ja elektroniikkaromut (kaikki laitteet, jotka ovat toimineet sähköllä, pienakulla tai paristolla tai jotka ovat olleet liitettyinä puhelinverkkoon sekä loisteputket ja energiasäästölamput).

Myös Porin kierrätyskeskuksessa paristokierrätyksen yhteistyökumppanina on Recser Oy. Paristot pakataan vakioituihin Recser Oy:n tynnyreihin (ks. kuva 4.4), joita kiertää noin 5 tynnyriä kuukaudessa eli noin 900 kg/kk.



Kuva 4.4: Kierrätyskeskuksen akku- ja paristokeräyksen vakioitu keräystynnyri [9]

4.4 Fortum / Fincumet

Ikaalisissa sijaitseva akkujen kierrätyslaitos tukee osaltaan Fortumin omistaman Fincumetin metallinjalostamon toimintaa. Mekaaninen kierrätyslaitos täydentää Fortumin akkukierrätysliiketoimintaa, johon kuuluu teollisessa mittakaavassa toimiva hydrometallurginen pilottilaitos Harjavallassa (aiemmin Crisolteq Oy).

Fortumin mekaaninen kierrätysprosessi on optimoitu täydentämään hydrometallurgista kierrätystä ja suunniteltu minimoimaan päästöt ja pöly. Käytöstä poistuneet litiumakut murskataan ja erotetaan jakeiksi kuten metalleihin, muoveihin ja mustaksi massaksi. Musta massa toimitetaan Fortumin Harjavallan kierrätyslaitokseen, jonka hydrometallurgisessa prosessissa tuotetaan uusia kierrätettyjä raaka-aineita, joita voidaan käyttää uusissa akuissa. Perusmetallit, kuten kupari, alumiini ja rauta kiertävät Fincumetin metallinjalostamossa uudeksi raaka-aineeksi. Ikaalisten tehtaan kierrätyskapasiteetti on noin 3 000 tonnia käytöstä poistuneita akkuja vuodessa, mikä vastaa noin 10 000 sähköauton akkua.

Merkittävä määrä kierrätettävistä akuista on peräisin Valmet Automotiven Salon akkutehtaalta. Fortum hoitaa kaiken Valmet Automotiven Salon ja Uudenkaupungin akkutehtaiden tuotannossa käyttämättömän akkumateriaalin turvallisen ja vastuullisen käsittelyn ja kierrätyksen. Yhteistyö kattaa myös Uudenkaupungin autotehtaan jätehuollon vaarallisiksi luokiteltujen materiaalien osalta [11].

Fincumet Oy suunnittelee metallinkierrätyspihaa Porin satamaan. Pihalla on tarkoitus palvella alueen teollisuutta vastaanottamalla ja käsittelemällä kierrätykseen soveltuvia metalleja, kuten rautaa, kuparia, alumiinia sekä sähkö- ja elektroniikkaromua ja akkuja. Kierrätyspiha on suunniteltu ympäristöönsä soveltuvaksi muun muassa investoimalla meluhaittojen vähentämiseen. Porin satamasta metallia voidaan laivata vientiin, sillä satamaan pääsevät isot alukset. Kierrätettävää metallia toimitetaan myös kotimaan markkinoille joko jatkojalostukseen tai suoraan teollisuuden raaka-aineeksi [12].

4.5 Nornickel Harjavalta

Nornickel Harjavalta on Satakunnassa toimiva nikkelikemikaalien ja –metallien valmistaja, joka on osa maailmanlaajuisia Nornickel-konsernia. Harjavallan jalostamolla on Euroopan laajin nikkeliuotevalikoima. Harjavallassa tuotetaan mm. nikkelikemikaaleja ja –metalleja sekä koboltisulfaattia.

Nornickel Harjavalta vastaa sähköautojen akkumetallien kasvavaan kysyntään ja kasvattaa Harjavallan nikkeliuotantoa nykyisestä 65 000 tonnista 75 000 tonniin vuonna 2023 ja edelleen yli 100 000 tonniin vuoden 2026 alkuun mennessä. Yhtiö kehittää myös uusia akkumateriaalien kierrätysratkaisuja eri yhteistyökumppaneiden kanssa.

4.6 Tracegrow

Suomessa kerätyistä alkaliparistoista voidaan valmistaa lannoitetta suomalaisen yrityksen Tracegrow Oy:n kehittämällä teknologialla. Tracegrow Oy:n luomuviljelyyn sopivissa lannoitetuotteissa alkalimustamassasta pystytään hyödyntämään sinkin lisäksi mangaani.

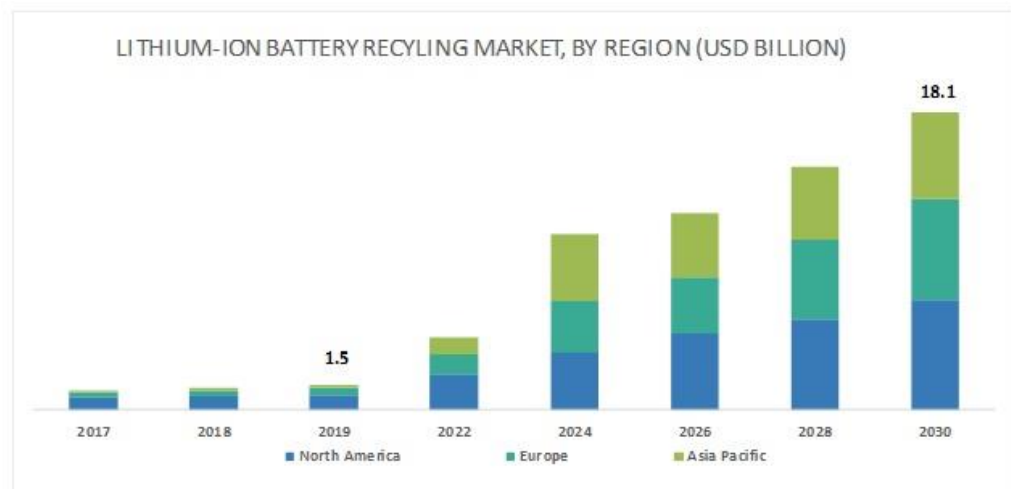
4.7 Akkukierrätys maailmanlaajuisesti

Johtavia litiumioniakkujen kierrätystoimijoita ovat esimerkiksi: Umicore (Belgia), Glencore International AG (Sveitsi), International Metals Reclamation Company (Yhdysvallat), Retrie

Technologies (Yhdysvallat) ja Raw Materials Company (Kanada). Lisäksi on olemassa suuri joukko muita toimijoita, jotka haluavat mukaan voimakkaasti kasvavaan akkujen kierrätysliiketoimintaan (ks. kuva 4.5). Myös autovalmistajat solmivat strategisia yhteistyösopimuksia akkuvalmistajien kanssa (ks. taulukko 4.1). On huomiotava, että ajoneuvoakkujen valmistuksessa merkittävä osa ei läpäise korkeita laatuvaatimuksia ja ne joudutaan kierrättämään jo ennen kuin ne on asennettu ajoneuvoon.

Taulukko 4.1: Suurimpia litiumakkujen valmistajia

Valmistaja	Perustettu	Status	Tuotantokapasiteetti (GWh)	Akkutyypit	Huom
Automotive Cells Company (ACC) SAFT ja PSA yhteistyöyrittäjä (JV)	2020	Suunnitteilla	48 (vuonna 2030)	Lithium-ion	Suunnittelee kennotuotantoa Ranskassa ja Saksassa
InoBat Auto	2019	Suunnitteilla	32 (Suunniteltu)	Lithium-ion	Rakentaa tehdasta Slovakiaan. Yhteistyötä Rio Tinto:n kanssa.
BYD	1995	Tuotannossa	30 (2019)	lithium iron phosphate	
Panasonic	1994	Tuotannossa	23 (2019)	lithium-ion	Yhteistyö Teslan kanssa
Northvolt AB yhteistyöyrittäjä Volkswagenin kanssa	2019	Suunnitteilla	16 (Suunniteltu)	Lithium-ion	Yhteistyöyrittäjä/tehdas rakenteilla Saksassa ("NorthVolt Zwei")
Contemporary Amperex Technology (CATL)	1999	Tuotannossa	12 (2017)	lithium-ion	Maailman suurin akkuvalmistaja
Northvolt AB	2019	Testisarja	8 (2021) 32 (~2022-23)	Lithium-ion	Tehdas: "NorthVolt Ett" rakenteilla Ruotsissa
OptimumNano Energy	2002		5.5 (2019)	lithium-iron-phosphate	Suuri kiinalainen valmistaja. Tuotteet lähinnä kotimarkkinoille.
LG Chem	1995	Tuotannossa	4.5 (2017)	lithium-ion	Yhteistyötä usean autovalmistajan kanssa, mm: Tesla, General Motors, Renault, Hyundai, Ford, Volvo
A123Systems	2001	Tuotannossa	1.5 (2018)	lithium-ion (lithium iron phosphate)	Yhteistyötä usean autovalmistajan kanssa, mm: General Motors, Fisker Automotive, Daimler Buses North America, Shanghai Automotive Industry Corp. (Roewe), BMW, Mercedes-Benz High Performance Engines



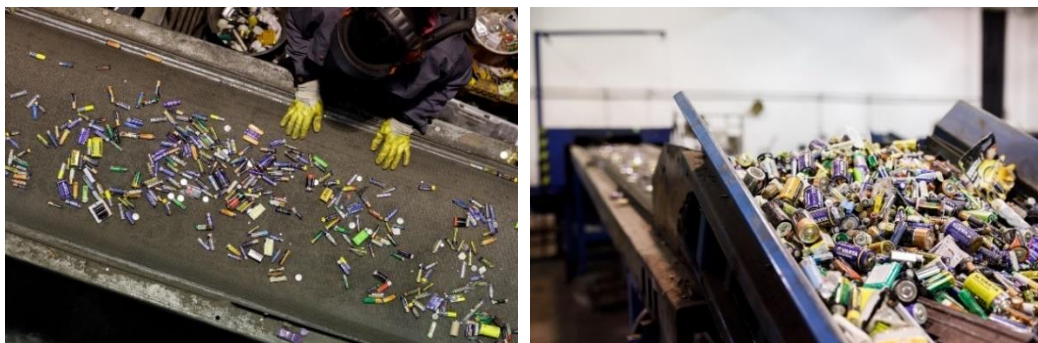
Kuva 4.5: Litiumakkujen kierrätysmarkkinan arvioitu kehitys 2017-2030 [13]

5 Lajittelu- ja tunnistustekniikat

Kun akut tulevat kierrätyslaitokselle, ei niitä yleensä ole lajiteltu etukäteen. Yhä enenemissä määrin ihmisen avuksi tulee automaatiota ja robotiikkaa. Koneäön ja tekoälyn avulla osa akuista voidaan tunnistaa, jolloin automaatio pystyy erottelemaan ne oikeisiin jakeisiin.

5.1 Käsien lajittelu

Tyypillisesti erottelu tehdään linjastolla, jossa linjastotyöntekijät poimivat ensin alkaliparistojen seasta muut lajit. Kun muut jakeet on eroteltu alkaleista, linjasto kuljettaa alalit kohti murskauskäsittelyä.



Kuva 5.1: Recser Oy:n paristokierrätyslinja [9]



Kuva 5.2: "Tunnistaisitko kumpi on litium- ja kumpi alkaliparisto?" [9]

5.2 Automaatio, konenäkö ja tekoäly

Kierrätettävät materiaalmäärät kasvavat ja kierrätyksestä pitäisi saada halvempaa ja tehokkaampaa. Konenäön avulla kierrätyslinjalta voidaan tunnistaa suuri osa akuista ja ne voidaan ohjata oikeisiin jakeisiin. Tunnistamattomat kappaleet voidaan edelleen opettaa konenäölle. Opetus voi tapahtua ihmisavusteisesti (manuaalisesti) tai automaattisesti esimerkiksi erilaisten sensoreiden ja analysaattorien avulla.

Konenäkö on digitaaliseen kameraan ja automaattiseen kuvankäsittelyyn perustuva havainnointijärjestelmä. Konenäössä tietokonenäköä sovelletaan teolliseen tarkoitukseen. Järjestelmä koostuu valonlähteestä, kohteesta, kamerasta, tietokoneesta ja siinä toimivassa kuvankäsittelyohjelmasta, joka tulkitsee kuvan automaattisesti. Sovelluskohteita ovat esimerkiksi pullonpalautusautomaatti ja teollisuuden robottisolut.

Konenäköjärjestelmät suorittavat pääasiassa tarkoin ennalta ohjelmoituja tehtäviä, kuten kappaleiden laskentaa liukuhihnalla, sarjanumeroiden lukemista tai pintavikojen etsimistä. Järjestelmiä käytetään tehtäviin, joissa optisen tarkastuksen pitää olla nopeaa, tarkkaa, ympärivuorokautista ja toistettavaa. Konenäöllä voidaan korvata ihmiselle rasittavia rutiinitehtäviä esimerkiksi liukuhihnalla tai suorittaa ihmisen näkökyvylle mahdottomia tehtäviä käyttämällä apuna aallonpituuksia, joita ihmisen silmä ei pysty havaitsemaan (esim. lämpökamera tai hyperspektrikamera).

Tekoäly eli keinoäly on tietokone tai tietokoneohjelma, joka kykenee tekemään älykkäinä pidettäviä toimintoja. Käytössä olevia tekoälyn sovelluksia ovat esimerkiksi luonnollisen kielen tuottamiseen ja tunnistamiseen erikoistuneet järjestelmät, asiantuntijajärjestelmät, robottitekniikka ja viihdesovellukset. Tekoälyn nousun ovat mahdollistaneet suorittimien laskentatehon merkittävä kasvu, oppivan tekoälyn harjoittamiseen käytetyn datan määrän kasvu sekä algoritmien parantunut saatavuus.

Tekoälyn sovelluksista suurin osa on koneoppimista. Koneoppiminen on tekoälyn osa-alue, jossa toimintaa ei ole ohjelmoitu valmiiksi. Kone oppii sille annetusta datasta itsenäisesti, eikä sille määritellä toimintaohjetta jokaista erillistä tilannetta varten. Se käyttää askel askeleelta datasta oppivia algoritmeja, jolloin koneoppimisen malli kehittyy. Malli opetetaan opetusdatalla ennustamaan jotain tiettyä lopputulosta, minkä jälkeen testidata selvittää, miten hyvin opetus onnistui. Tulos on sitä tarkempi, mitä enemmän mallilla on dataa käytettävissään.

Tässä työssä tutkitaan mm. erilaisten spektroskooppisten menetelmien soveltuvuutta akkujen ja paristojen alkuainepitoisuuksien mittaamiseen ja tämän tiedon avulla akun tyyppin tunnistamiseen. Tekoäly voi analysoida mitatut alkuainespektrit ja näin tunnistaa minkälainen akku on kyseessä ja mihin jakeeseen se kuuluu. Tieto voidaan välittää konenäölle, jotta se oppii tunnistamaan seuraavan saman näköisen akun. Kaikkia kierrätykseen tulevia akkuja ei kannata tutkia spektroskooppisesti vaan on tehokkaampaa lajitella ne optisesti konenäön avulla.

Tulevaisuudessa konenäköä helpottaa Euroopan unionin direktiivin 2006/66/EY artikla 21, joka määrää, että jäsenvaltioiden on varmistettava, että kaikki paristot, akut ja paristoyksiköt merkitään asianmukaisesti. Paristot, akut ja nappiparistot, joissa on yli 0,0005 prosenttia elohopeaa, yli 0,002 prosenttia kadmiumia tai yli 0,004 prosenttia lyijyä, on merkittävä kyseisen metallin kemiallisella merkillä: Hg, Cd tai Pb. Tämä raskasmetallipitoisuutta ilmaiseva tunnus on painettava tietyn tunnuksen alle, ja sen on oltava kooltaan vähintään neljäsosa edellä mainitun tunnuksen koosta. Tunnukset on merkittävä näkyvästi, helposti luettavasti ja pysyvästi.

Näin voidaan olettaa, että jatkossa suuri osa kierrätykseen tulevista akuista voidaan tunnistaa konenäön avulla. Rinnalla toimiva tekoäly pystyy arvioimaan tunnistuksen luotettavuutta sekä oppimaan paremmaksi, kun tunnistamattomat tapaukset opetetaan sille manuaalisesti tai järjestelmä oppii ne esim. spektroskooppisia menetelmiä hyödyntäen.

Seuraavassa kappaleessa tutustutaan spektroskooppisiin menetelmiin.

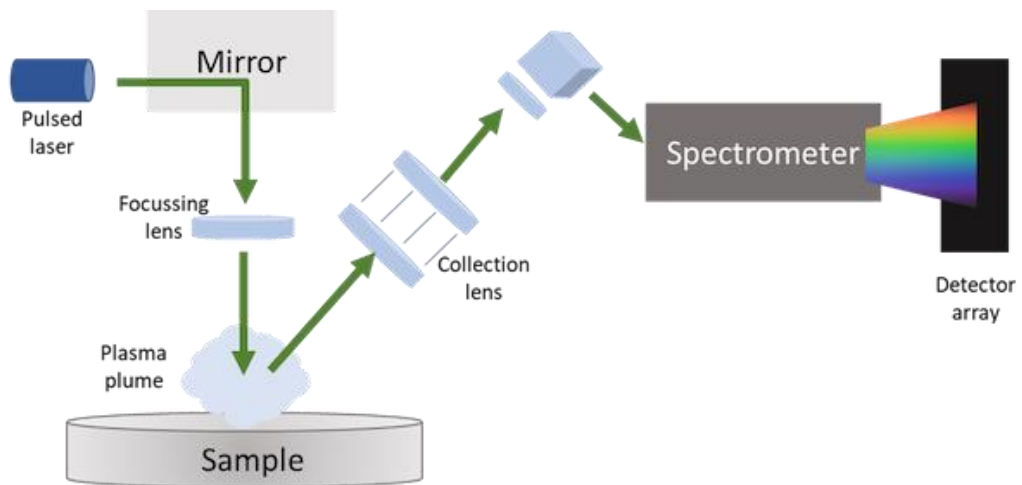
6 Spektroskopia

Spektroskopia on menetelmä, jolla analysoidaan tutkittavasta kohteesta vastaanotettua säteilyä, esimerkiksi valoa. Tutkittava säteily voi olla sähkömagneettista säteilyä kuten infrapuna- eli lämpösäteilyä, radioaaltoja, ultraviolettia tai vaikkapa hiukkassäteilyä. Spektriä sanotaan kuvaajaa, jossa pystyakselilla on säteilyn intensiteetti (määrä) ja vaakakselilla säteilyn aallonpituus- tai taajuus.

On olemassa kymmeniä erilaisia spektroskooppisia menetelmiä, mutta tehtyjen selvitysten perusteella LIBS ja XRF menetelmät ovat lupaavimmat tämän työn tarpeisiin.

6.1 LIBS

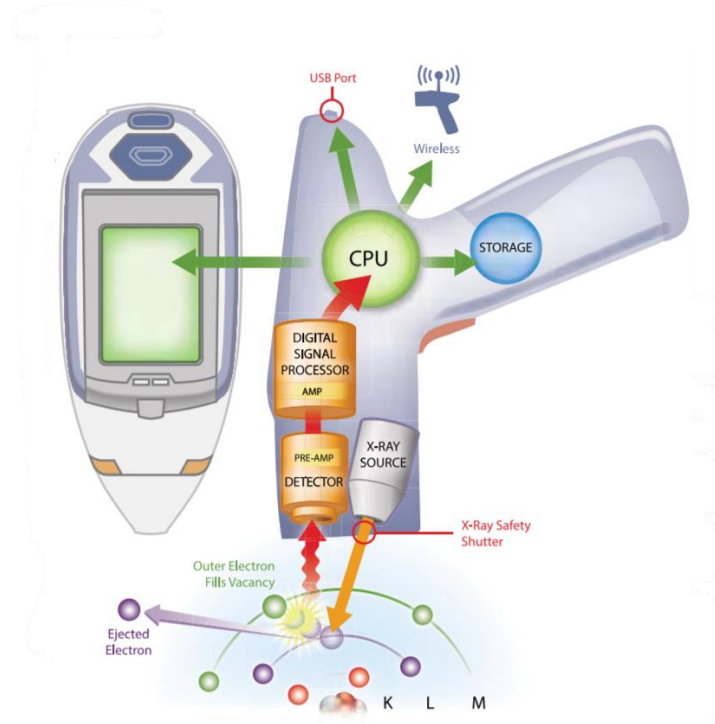
Mittauksessa pulssimainen laser sulattaa materiaalin pintaa, jolloin laitteen spektrometri havaitsee plasman valosta eri alkuaineiden aallonpituudet ja mittaa niiden intensiteetit. Niistä laite laskee alkuaineiden pitoisuudet ja tunnistaa metalliseoksen. Myös ns. kevyet alkuaineet (Mg, Al, Si) voidaan mitata nopeasti ja luotettavasti. Siksi myös alumiiniseosten analysointi onnistuu nopeammin ja helpommin kuin kannettavilla XRF-analysaattoreilla. LIBS-analysaattorin käyttö ei vaadi säteilyturvallisuuksilupaa (vrt. XRF-analysaattorit, joille lupa vaaditaan). Laite soveltuu parhaiten homogeenisten materiaalien, kuten metalliseosten, analysointiin. Akkuja analysoitaessa on huomioitava, että laitteen tuottama laser säde kohdistuu erittäin pienelle pinta-alalle, jolloin mittaustulos saadaan vain ko. alueelta. On myös mahdollista, että laser osuu anodin ja katodin väliseen eristemateriaaliin ja analyysi ei tunnista mitään akuille tyypillisiä aineita.



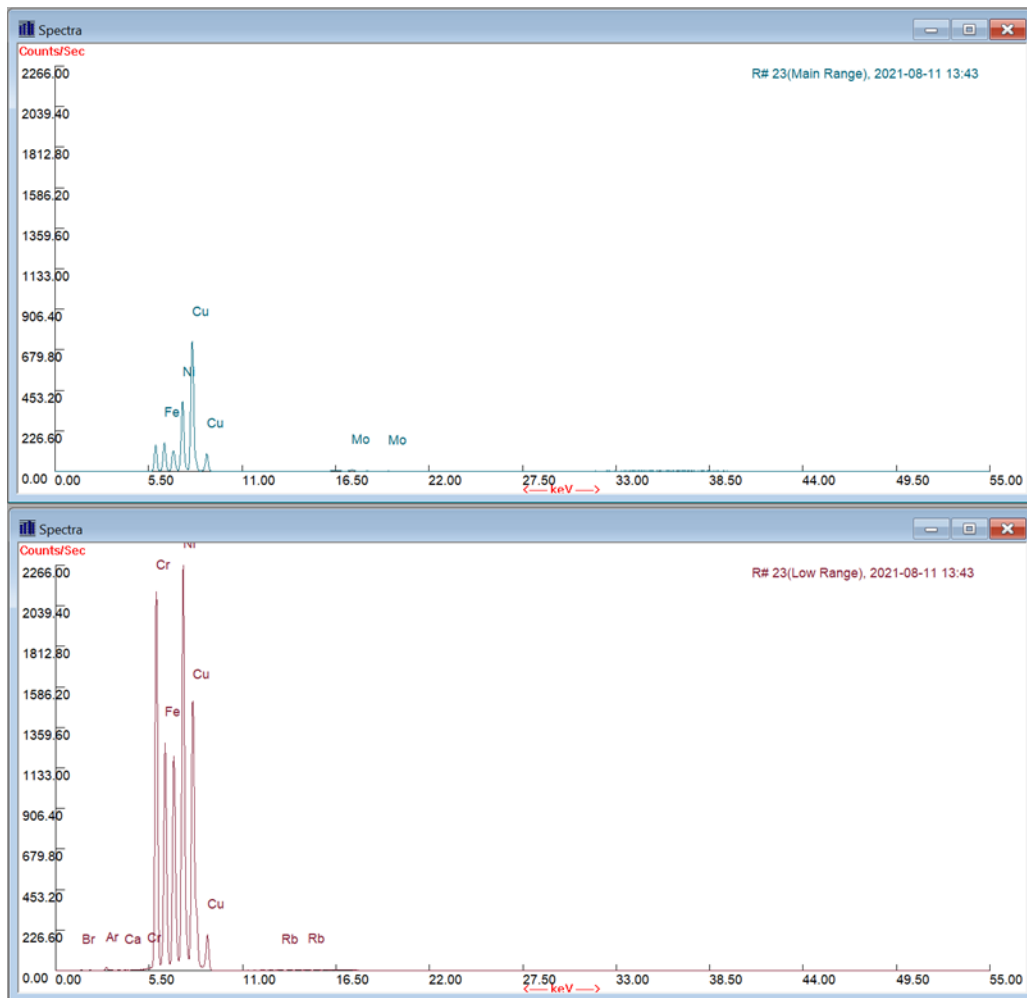
Kuva 6.1: LIBS analysaattorin periaatekuva [14]

6.2 XRF

Röntgenfluoresenssi eli XRF on ainetta tuhoamaton tekniikka, jossa kiinteää tai nestemäistä näytettä säteilytetään korkeaenergisillä röntgensäteillä. Kun näytteen atomiin osuu röntgensäde, jonka energia on suurempi kuin atomin K- tai L-kuoren sidosenergia, elektroni atomin sisemmiltä kuorilta irtaantuu paikaltaan. Atomi pyrkii stabiiliin tilaan täyttämällä puuttuvan elektronin paikan jollakin atomin korkeamman energian elektronikuorilla olevalla elektronilla. Tällöin elektroni siirtyy alemman energian tilaan ja emittoi samalla fluoresenssiröntgensäteilyä. Eri alkuaineilla on erilainen elektronikuorirakenne, jolloin emittoituvan röntgensäteilyn spektri antaa tietoa alkuaineesta, johon se on osunut. Keveiden alkuaineiden analyysi kannettavalla XRF-analysaattorilla on haasteellista, sillä kevyet alkuaineet tuottavat pienempienergistä röntgensäteilyä, joka vaimenee röntgensäteiden kulkiessa ilman läpi.



Kuva 6.2: XRF analysaattorin periaatekuva [15]



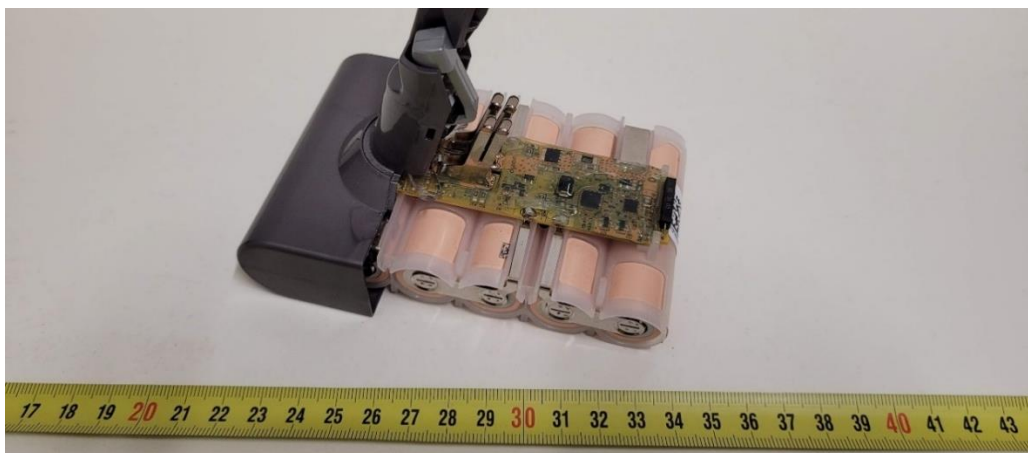
Kuva 6.3: Litium kennon XRF analyysi "main range" and "low range" suotimia käyttäen (vrt. mittaus #34)

Kuvassa 6.3 nähdään XRF analysaattorin mittaamat spektrit kahta eri suodinta käyttäen. Kuvan mittauksessa käytössä oli "Electronics Metals"-kalibraatio, joka eri suodattimilla tunnistaa hieman eri alkuaineita. Spektrin piikit (energiat) osuvat usein päällekkäin ja varsinkin pienet pitoisuudet jäävät helposti hallitsevien piikkien alle. Tämän vuoksi laitteessa on sisäänrakennettu suodinkiekko, jolla saadaan suodatettua pois ei-kiinnostavat alkuaineet. Yleensä mittaus kuitenkin toistetaan useilla eri suotimilla, jolloin saadaan maksimaalinen määrä informaatiota. Analysaattori tekee mittauksen ja tulosten tulkinnan automaattisesti. Mittaus ja tulkinta riippuu suuresti käytetystä kalibraatiosta. Tässä työssä testattiin kalibraatioita "Mining" ja "Electronics Metals" (näistä lisää kappaleessa 7.6).

7 Testit ja mittaukset

7.1 Akkupakettien purkaminen

Alla nähdään tyypillinen käsityökalun akkupaketti (Dyson rikkaimuri) joka sisältää tyypillisesti 6 ... 10 kpl 18650 Litium kennoja. Kennojen navat on sarjoitettu pistehitsaamalla niihin ohut metalliliuska. Liuskat irtoavat helposti sivuleikkureilla. Kennot on liimattu muoviseen "matriisiin", joka pitää ne paikoillaan ja estää kolinaa. Esimerkin paketti on verrattain helppo purkaa koska liimaa oli käytetty säästeliäästi.



Kuva 7.1: Dyson rikkaimurista purettu litium-akkupaketti



Kuva 7.2: Akkuporakoneen akkuja

Kuvassa 7.2 vasemmanpuoleisin NiCd-akkupaketti sisältää myrkyllistä kadmiumia. Akkupaketti on Makita 12V akkuporakoneesta, jossa sen tulee kestää kovaa käyttöä ja kolhuja. Se on siksi rakennettu todella kestäväksi ja kuoren rikkominen vaatii reilusti voimaa (pajavasara, taltta, saha...). Purkutyössä on varottava, etteivät kennot vaurioitu, joutu oikosulkuun ja/tai vaarallisia kaasuja vapaudu hallitsemattomasti.

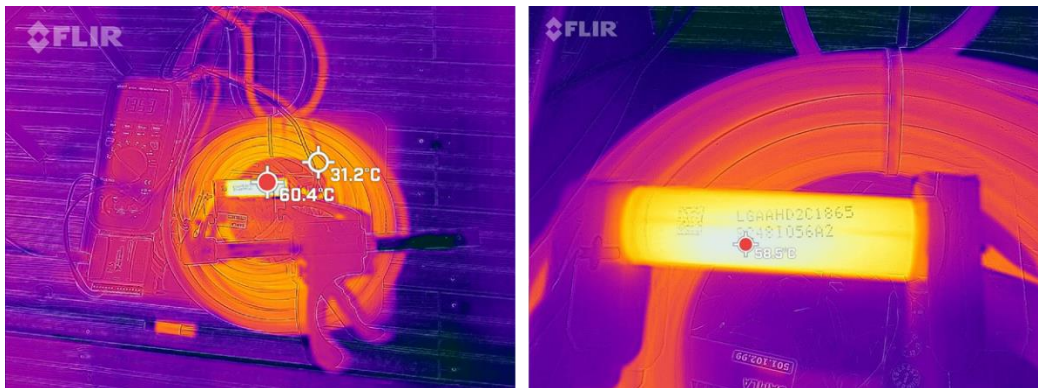


Kuva 7.3: Makita 12 V akkuporakoneen akkupaketin kennojen purkaminen

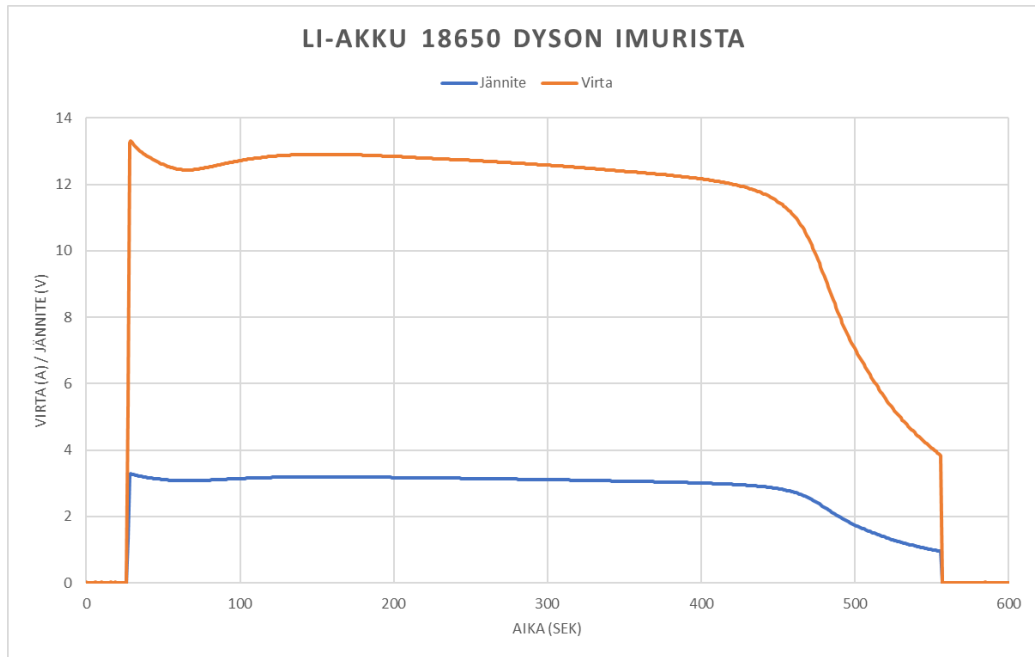
Usein kierrätykseen tulleissa akkupaketeissa vain yksi tai muutama kenno on vaurioitunut ja muut ovat edelleen varattuja. Varatut kennot voivat sisältää merkittäviä määriä energiaa, joka hallitsemattomasti vapautuessaan voi aiheuttaa voimakkaan sähkökaaren ja/tai voimakasta kipinöintiä.

7.2 Varauksen purkaminen

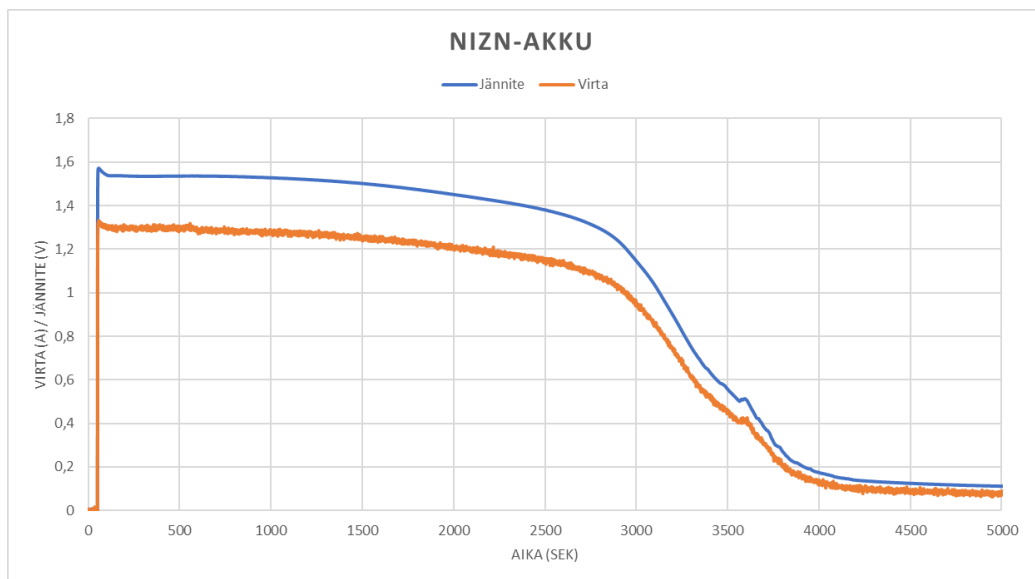
Tässä tutkimuksessa katkaistiin vain kennoja, joissa ei ollut merkittävää varausta. Varauksen purkamista varten tehtiin johtokiepistä 0.247Ω vastus. Vastuksen tulee olla massiivinen, jotta se ei akkua purettaessa lämpene merkittävästi ja ulkoisen kuorman vastus pysyy likimain vakiona. Näin jännitettä mittaamalla voidaan arvioida myös purettavan virran suuruutta. Akun sisäisen resistanssin vuoksi akku lämpenee voimakkaasti, kun sitä puretaan suurehalla virralla (LGAAMD2C1865 akulle valmistaja ilmoittaa "max. discharge current for continuous discharge: 20 A") [16]. Alla esitetyissä lämpökamerakuissa kennon lämpeneminen näkyy selvästi. Johtokieppi pysyy noin 30°C lämpötilassa.



Kuva 7.4: Lämpökamera kuva purettavasta litiumkennosta



Kuva 7.5: Litium kennon purkujännite ja -virta (mittaus 5.8.2021)



Kuva 7.6: Nikkeli-sinkki kennon purkujännite ja -virta (mittaus 7.7.2021 #02). Huom: tässä mittauksessa vastus oli 1.18 Ω .

Dyson akku oli mahdollisesti päätyntä kierrätykseen vaurioituneen ohjauselektronikan vuoksi, sillä kaikki sen kennot olivat vielä lähes täysin varautuneet (ks. kuva 7.5). Makita 12V akkupaketin kaikki NiCd kennot olivat puolestaan täysin purkautuneet.

7.3 Kennojen leikkaaminen

Ennen spektroskooppista analyysiä kenno on leikattava poikki sisäosien paljastamiseksi. Pyöreiden irtonaisten akkujen ja paristojen leikkaus on verrattain helppoa. Tähän käytettiin kuvan 7.7 kaapelileikkuria, jonka leikkausgeometria on optimoitu pyöreiden kaapelien siistiin katkaisuun.



Kuva 7.7: Kennojen katkaisu kaapelileikkurilla

Leikatessa havaittiin, että terään saattaa jäädä elektrolyyttiä. Tarkkojen mittaustulosten varmistamiseksi leikkuri tulee siksi puhdistaa leikkausten välillä. Tämä seikka tulee huomioida myös automaattista linjaa suunniteltaessa.



Kuva 7.8: Pyöreät alkaliparistot ovat verrattain helppoja leikattavia



Kuva 7.9: Litteitä akkuja ei tässä työssä leikattu.

7.4 Akkukennon energiasisältö

Litium-akkujen energiatiheys voi olla luokkaa 0.5 ... 1.0 MJ/kg. Kennon painaessa noin 46 grammaa saadaan energiamääräksi jopa 46 kJ (tai vaihtoehtoisesti laskemalla saadaan 3500 mAh x 3.7 V = 3.5 Ah x 3600 s/h x 3.7 V = 46 kJ).

Litium akun ominaislämpökapasiteetiksi on mitattu noin 900 ... 1020 J/(kg K) [17]. Näistä tiedoista laskemalla voidaan arvioida, paljonko akku lämpenee, jos koko sähköinen energia muuttuu lämmöksi ja pysyy akun sisällä ($Q = C \cdot m \cdot \Delta T$). Näin laskemalla saadaan lämpötilan nousuksi jopa 1000 °C. Tulos on hyvin karkea arvio, mutta todentaa akkuun varastoituneen suuren energiamäärän ja sen vaarallisuuden, mikäli energia vapautuu nopeasti ja hallitsemattomasti. Tämä on ehdottomasti huomioitava, kun katkaistaan varattuja kennoja.

7.5 LIBS

Mittaukset suoritettiin 28.7.2021 Mustajärvi Oy:ltä lainatulta LIBS analysaattorilla (Oxford Instruments mPulse). Laite on kalibroitu romumetallien tunnistukseen, jolloin siitä ei saada parasta mahdollista tarkkuutta akkujen ja paristojen tunnistuksessa. Samoin tässä mittauksessa ei ollut käytössä tietokoneiliitäntää ja ohjelmistoa millä olisi voinut tarkemmin tutkia laitteen mittaamaa spektriä. Käytimmekin laitteen itse analysoimia mittaustuloksia (ks. kuvat 7.10 ja 7.11).



Kuva 7.10: Litium kennon tutkiminen Oxford Instruments mPulse –analysaattorilla



Kuva 7.11: NiMH mittaus (vrt. mittaus #17 taulukossa 7.1)



Kuva 7.12: Litium akun mittaus (vrt. mittaus #13 taulukossa 7.1)

Noin puolessa mittauksista analysaattori ei tunnistanut mitään ainetta. Anturin uudelleen asettelu yleensä auttoi ja lopulta kaikista näytteistä saatiin tulos. Jotkut näytteet, kuten Alkali-paristo, antoivat kaksi hyvin erilaista tulosta riippuen siitä, oliko analysaattori kohdistettu anodiin vai katodiin. Mikäli mittaus olisi automatisoitu, voitaisiin mittaus toistaa useista kohdista. Vaihtoehtoisesti näytteeseen voitaisiin kohdistaa useita lasereita useasta eri suunnasta ja analysoida kaikkien lähettämä aallonpituus yhdellä spektrometrillä.

Taulukko 7.1: Yhteenveto LIBS mittauksista

	#	Mn	Zn	Al	Pb	Mg	Cu	Sn	Cd	Ni	W	Ta	Nb	Mo	Si	Cr	Pb	Fe	Co	Bi	Hf	V	SUM
Alkali	1	99,9																					99,9
	2		99,1	0,6	0,2																		99,9
NiZn	3		99,6	0,3																			99,9
	4		98,3	1,1		0,5																	99,9
	5		99,4	0,5																			99,9
	6		75,2	6,8			2,6	1,8	1,4														87,8
	7	3,8		0,1						36,7	17,8	7,3	6,8	1,1	0,4								74,0
Litium	8			54,1			9,6			3,8					1,2	1,3	0,4						70,4
	9	0,1	0,3				98,4			0,8							0,1						99,8
	10			79,4			9,3			3,8					0,5	0,4		0,2					93,6
	11			79,1			9,3			3,8					0,5	0,4		0,2					93,3
	12	0,7		4,7			85,1			7,8							0,2	0,2	1,3				99,9
	13		3,9	3,3	0,9		71,0			9,7					0,5	2,0		0,6	1,4	0,5			93,8
	14	7,1		3,8			39,0			28,2	1,3	2,5	4,2	1,2		2,0					1,4		90,7
	15			70,0		0,4	9,3			3,8					1,4	0,2	0,8						85,9
Teräs	16	1,8		0,1			0,1						0,0	0,0	0,3		98,3		0,1			0,0	100,7
NiMH	17	0,3	3,1	0,2			83,9	0,6		10,8					0,1				0,9				99,9
	18	0,2	2,3				92,2			4,7							0,2	0,2					99,8
	19	0,5	11,4	0,5	0,8		49,8	2,6		29,3					1,0			0,4	2,4				98,7
	20			0,3			39,0			43,6		2,5	5,0	4,7	2,7						0,4		98,3
	21			0,3			39,0			32,6			4,3	2,1	2,1				1,3		0,4		82,2
	22	0,1		0,3			81,0	7,8		4,3					2,0	0,2			1,1	0,2			96,9
	23	0,2	1,9				92,4	0,2		4,8									0,3				99,9

Analysoidaan taulukkoa hieman tarkemmin.

Alkaliparistossa yleisimmät alkuaineet ovat: rauta (25%), mangaani (22%) ja sinkki (15%). Koska LIBS analyysointori analysoi vain hyvin pienen alueen, se näki testissä lähes pelkästään mangaania tai lähes pelkästään sinkkiä, riippuen oliko analyysointori kohdistettu anodiin vai katodiin. Jostain syystä rautaa ei nähty lainkaan, vaikka analyysointorin tiedetään kyllä tunnistavan raudan (vrt mittaus #16).

Nikkeli-sinkki akussa mittaukset #3...#6 hyvin samanlaisia ja niissä havaitaan pääasiassa sinkkiä (katodimateriaali). Mittauksessa #7 havaitaan eniten nikkeliä (anodi).

Litium akussa (LGAHD2C1865) havaittiin kahta erilaista mittaustyyppiä; a) korkein pitoisuus oli alumiinia tai b) korkein pitoisuus oli kuparia. Mittaus #14 oli näistä poikkeava ja mittauksessa havaittiinkin yllättävän korkea pitoisuus nikkeliä. Mittaus tulisikin toistaa "skannaamalla" järjestelmällisesti (esim. 0.1 mm välein) koko leikatun pinnan yli.

Mittaus #16 oli kontrollimittaus, jossa laite kohdistettiin johonkin tuntemattomaan romuteräskappaleeseen. Oletetusti havaittiin korkea rautapitoisuus.

Nikkelimetallihydridikennoissa havaitaan myös kahdenlaisia tuloksia; a) kuparia on >80% tai b) nikkeliä on >25%. Myös tämä tulos on hieman yllättävä, koska NiMH akuista oletettiin löytyvän noin 35% nikkeliä ja 20% rautaa. Todennäköisesti LIBS analyysointori tulkitsee kuparin virheellisesti. Analyysointorin mittaamiin spektreihin ei valitettavasti päästy pureutumaan, vaan käytössämme oli ainoastaan analyysointorin tulkitsemat alkuaineet.

7.6 XRF

Kokeissa käytetty XRF-analyysointori Thermo Scientific Niton XL3 sisältää neljä eri mittausaluetta (Main, Low, High ja Light), joiden avulla alkuaineet saadaan paremmin eroteltua (ks. taulukko 7.2).

Taulukko 7.2: Thermo Scientific Niton XL3 analysaattorin neljän mittausalueen tunnistamat alkuaineet

Main	Low	High	Light
Sb Sn Cd Pd Ag Mo Nb Zr Sr Rb Bi As Se Au Pb W Zn Cu Re Ta Hf Ni Co Fe Mn Cr V Ti	Cr V Ti Ca K	Ba Sb Sn Cd Pd Ag	Mg, Al, Si, P, S, Cl

Käytännössä eri mitta-alueilla käytetään röntgenputken eteen kääntyviä suotimia sekä muutetaan elektroniputken jännitettä (ks taulukko 7.3).

Taulukko 7.3: Thermo Scientific Niton XL3 analysaattorin neljän mittausalueen suotimet ja röntgenputken jännitteet

Alue (Range)	Kalibraatio	
	Electronics Metals	Mining
1: Main	Al @ 50 kV	Al @ 50 kV
2: Low	Cu @ 20 kV	Cu @ 20 kV
3: High	-	Mo @ 50 kV
4: Light	-	Ei suodinta @ 8 kV

Taulukossa 7.4 esitetyt parilliset mittausnumerot on mitattu käyttäen "Electronics Metals"-kalibraatiota, jossa käytössä ovat vain Main ja Low alueet. Tällöin mittausaika oletusarvoilla on noin 45 sekuntia. Parittomat mittaukset on tehty käyttäen "Mining"-kalibraatiota, jossa käytössä ovat kaikki neljä mittausaluetta ja mittaus kestää noin 75 sekuntia. Mittausajat olivat pitkiä, koska mittaukset haluttiin tehdä "varmanpäälle" ja käytimme laitteen oletusarvoja, joilla saavutetaan jopa PPM tason herkkyyks. Käytännössä akkumateriaalien tunnistuksessa ei tarvita PPM tason tietoa vaan ennemminkin muutamien merkittävimpien alkuaineiden suhteelliset pitoisuudet kiinnostavat enemmän. Jatkotutkimuksissa mittausaika tulisikin säätää noin yhteen sekuntiin ja tutkia mitä näin havaitaan. Yhteenvedo mittauksista on esitetty taulukossa 7.4.

Taulukko 7.4: XRF mittauksien tulokset

	#	Mn	Zn	Al	Mg	Cu	Sn	Cd	Ni	W	Ta	Nb	Mo	Si	Cr	Pb	Fe	Co	Bi	Hf	V	Ti
Alkali	30	23,9	74,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	31	26,7	73,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NiZn	32	0,0	58,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	37,6	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0
	33	0,0	26,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
LiPo	34	9,9	0,0	0,0	0,0	48,4	0,0	0,0	28,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	6,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	35	7,1	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	12,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,6	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0
NiMH	36	1,9	4,3	0,0	0,0	6,3	0,0	0,0	74,7	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,5	8,8	0,0	0,0	0,0	0,7
	37	1,3	1,3	0,0	0,0	2,4	0,0	0,0	33,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0
NiCd	38	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,4	57,7	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	11,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,5
	39	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,4	16,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1

Alkaliparistosta mitattu 75% sinkkiä ja 24% mangaania ei vastaa Wikipedian tietoa 15% ja 22%. Tämä johtuu siitä, että analysaattori oli kohdistettu alkalipariston keskiosaan, joka on suurelta osin sinkkiä (vrt. kuva 2.1).

Tässä työssä käytetty 45 sekuntia kestävä mittaus saattaisi soveltua esim. ajoneuvon ajoakuston akkukemian selvittämiseen. Tässä tapauksessa voidaan usein olettaa, että akuston kaikki kennot ovat samanlaisia. Kuitenkin tulee muistaa, että tulevaisuudessa ei-ammattimaiset korjaajat saattavat vaihtaa akustoon myös yksittäisiä kenoja, jolloin koko akuston kennosto ei ehkä olekaan samaa akkukemialla.

8 Yhteenveto ja johtopäätökset

Kierrätykseen tulee merkittäviä määriä akkuja ja paristoja. Osa akuista sisältää aineita, jotka pilaavat koko prosessin. Nämä aineet on eroteltava pois. Kierrätykseen tulee myös kennoja, joita ei tunnisteta. Ne päätyvät hävitettäväksi Fortumin korkealämpökäsittelyyn Riihimäelle.

Kierrätyksen onnistumiseksi kierrätysyritykset tarvitsevat tarkkaa tietoa kierrätettävän akun kemiasta. Jotkut toimijat ottavat akusta näytteen, joka lähetetään laboratorioanalyysiin. Tuloksien saamisessa voi kestää jopa viikkoja, jonka ajaksi em. akku joudutaan välikvarastoimaan. Kierrätysyritykset hyötyisivät suuresti, jos akku olisi mahdollista analysoida paikan päällä kierrätyslaitoksessa.

Tässä työssä tutkittiin kahta eri spektroskooppista menetelmää akun analysoimiseksi:

Laseriin perustuva LIBS menetelmä on nopea, mutta analysoi vain hyvin pienen pinta-alan. Menetelmä soveltuisi jo nyt karkeaan analyysiin, kunhan ensin kerättäisiin kattava "akkutietokanta". Tuloksien analysoinnissa voi siltikin olla haasteita. Jatkokehityksellä ja tekoälyn avulla järjestelmästä voidaan kehittää erittäin nopea ja tarkka akkukemia-analysointilaitos.

Röntgensäteilyyn perustuva XRF menetelmä mahdollistaa jopa PPM tason pitoisuuksien havaitsemisen, mutta useisiin mittausalueisiin perustuva mittaus kestää lähes minuutin ja ei siten sovellu nopeaan liukuhihnalajitteluun. Menetelmä voisi olla käyttökelpoinen esimerkiksi ajoneuvojen akustojen akkukemian analysoinnissa kierrätyslaitoksessa (jolloin näytettä ei tarvitsisi lähettää laboratorioanalyysiin).

Tämän työn aikana heräsi useita uusia ideoita ja jatkokehityssuuntia. Spektrometrian kehitystyö tulee jatkumaan Satakunnan ammattikorkeakouluun perustettavassa teknologiametallien kierrätykseen erikoistuneessa RoboAI Green -osaamiskeskityksessä.

9 Lähteet

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Battery_recycling.
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_battery.
- [3] <https://fi.wikipedia.org/wiki/Nikkelimetallihydridiaku>.
- [4] [https://fi.wikipedia.org/wiki/Akku#Nikkelikadmiumakku_\(NiCd\)](https://fi.wikipedia.org/wiki/Akku#Nikkelikadmiumakku_(NiCd)).
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel-zinc_battery.
- [6] <https://kokemaki.fi/2021/10/06/aiesopimus-nikkelihydroksinilaitoksen-rakentamisesta/>.
- [7] [https://tukes.fi/documents/5470659/6372809/Selvitys litiumioniakkujen turvallisuustekijöistä/4eaac0e7-a824-42f8-b560-072f84d3e7ad/Selvitys litiumioniakkujen turvallisuustekijöistä.pdf](https://tukes.fi/documents/5470659/6372809/Selvitys_litiumioniakkujen_turvallisuustekijöistä/4eaac0e7-a824-42f8-b560-072f84d3e7ad/Selvitys_litiumioniakkujen_turvallisuustekijöistä.pdf).
- [8] <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140520>.
- [9] <https://www.paristokierratys.fi/paristokierratys/kuvapankki/>.
- [10] <https://www.paristokierratys.fi/paristokierratys/tilastotietoa/>.
- [11] <https://www.paristokierratys.fi/nain-kierratat/kierratysprosessi/>.
- [12] <https://www.fortum.fi/media/2021/08/fortum-ja-valmet-automotive-yhteistyohon-akkumateriaalien-vastuullisessa-kierratyksessa>.
- [13] <https://www.fortum.com/products-and-services/fortum-battery-solutions/recycling/lithium-ion-battery-recycling-solution>.
- [14] <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/lithium-ion-battery-recycling-market-153488928.html>.
- [15] <https://www.princetoninstruments.com/applications/libs>.
- [16] [https://www.holgerhartmann.fi/hubfs/Oppaat/2017 XRF teknologiaa tavalliselle tallajalle ekoko.pdf](https://www.holgerhartmann.fi/hubfs/Oppaat/2017_XRF_teknologiaa_tavalliselle_tallaajalle_ekoko.pdf).
- [17] https://www.megacellmonitor.com/pdf/vendor_specs/SPEC_LG_LGDAHD2C1865_ICR18650HD2C.pdf.
- [18] <https://www.mdpi.com/2032-6653/6/3/581/pdf>.