

Opettajan ohje



Urban Mining: Litium-paristojen raaka-aineiden kierrättäminen

Sisällysluettelo

Johdanto.....	2
Taustateoria	2
Oppimistavoitteet	3
Osaaminen Eurooppalaisessa viitekehyksessä	4
YK:n kestävän kehityksen tavoitteet	4
Sisällöt – Teoreettisen pääkohdat	5
Tuntisuunnitelma.....	6
Arviointikysymyksiä oppilaille	7
Lähteet	8

Opettajan ohje

Johdanto

Nykyaikana litiumioniakut (LIB) muodostavat leijonanosan matalan ja keski-suuren mittakaavan sähköenergian varastointijärjestelmistä. Tämä johtuu litiumin erinomaisesta energia- ja tehotehokkuudesta[1]. LIB:n ydinkomponentit ovat (1) negatiivinen elektrodi, joka on valmistettu pääasiassa grafiitista, (2) elektrolyytti, joka koostuu orgaanisesta nesteestä, johon litiumsuola on liuennut, ja (3) positiivinen elektrodi, joka on valmistettu LiCoO_2 :sta (LCO) tai vastaavista yhdisteistä (esim. koboltti on osittain korvattu Ni ja Mn - Näitä yleensä kutsutaan nimellä NMC).

Laboratorioaktiiviteetti on suunnattu 16-vuotiaille ja sitä vanhemmille opiskelijoille. Työssä käytetään vaarallisia ja myrkyllisiä aineita, joten se suositellaan toteutettavaksi osittaisesti opettajan avulla. Oppilaat käsittelevät vain turvallisia aineita. Laboratorio-osuudessa tutkitaan LIB:n positiivisen elektrodin ainesta, suoraan kaupallisesta jauheesta, joka on jo mekaanisesti erotettu akun muista komponenteista. Tällä taataan turvallisuutta, eikä paristoa tarvitse avata. Opiskelijat tutkivat LCO:n liukenemista miedoilla orgaanisilla hapoilla. Opettaja tutkii vahvoilla epäorgaanisilla happoliuoksilla. Lopuksi litium- ja koboltti-ionit erotetaan saostamalla.

Avainsanat:

Kierrätys, Paristo, Jäte, Litium, Kiertotalous, Kestävyys

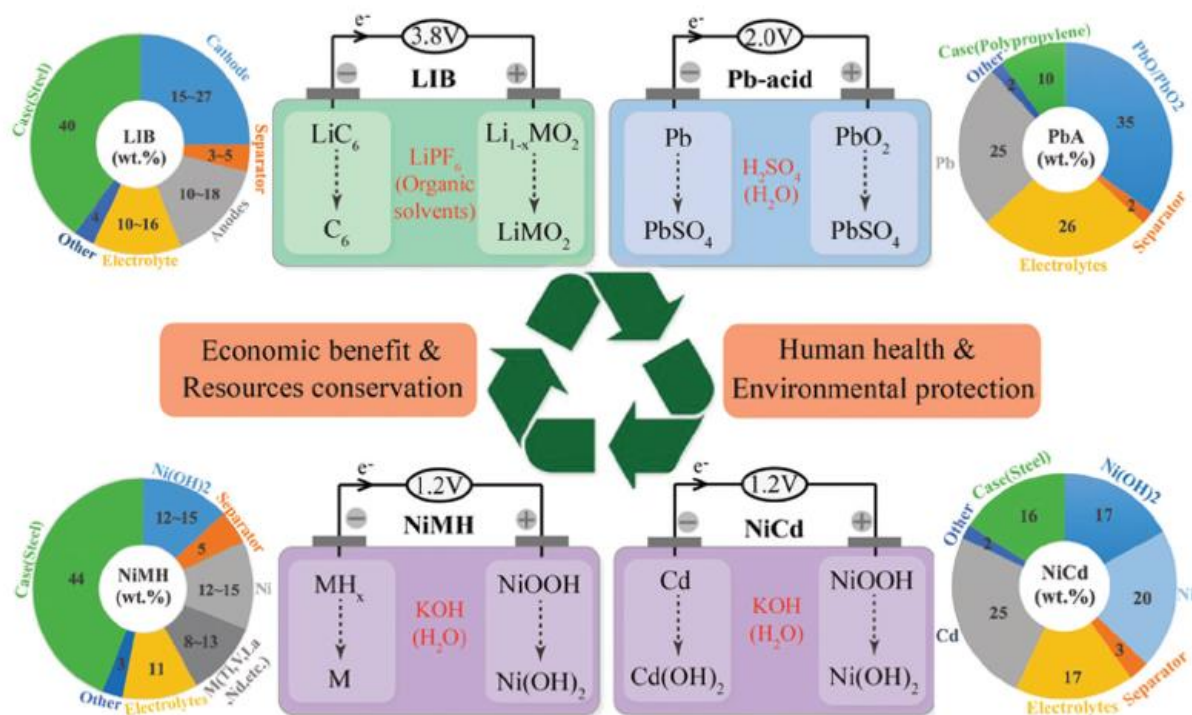
Taustateoria

Litiumioniparisto (LIB) on sähkökemiallinen kenno jossa on reaktio voidaan kääntää toiseen suuntaan sähköenergian avulla. Paristo koostuu kahdesta kokonaisuudesta: (1) kahdesta elektrodista, joissa hapettumista ja pelkistymistä tapahtuu vuorotellen, (2) ionijohteesta, jota kutsutaan elektrolyytiksi. Paristoa ladattaessa piiri suljetaan kytkemällä kaksi elektrodia yhteen johtimilla, jotka ovat kytketty virtalähteeseen.

Ensimmäinen virallinen LIB-määritelmä on vuodelta 1985 (Yoshino), jossa se määriteltiin: "vedettömäksi sekundääriseksi paristoksi, jossa käytetään litiumia sisältäviä siirtymämetallioksiedeja (LiCoO_2) positiivisena elektrodina ja hiilipitoisia materiaaleja negatiivisena elektrodina"[2][3]. Litiumin erinomaiset ominaisuudet, kuten: (1) matala standardipelkistyspotentiaali, (2) alhainen atomipaino ja (3) pieni koko tekevät LIB:istä vaikean korvattavan samankaltaisilla tekniikoilla, jotka eivät sisällä litiumioneja. Myrkyllisen ja harvinaisen koboltin käyttö tekee LIB:n hävittämisestä ympäristöongelman. Sähköautojen tultua käyttöön, LIB:stä riippuvaisten sähkö- ja elektroniikkajätteen odotetaan kasvavan noin 45 miljoonaan tonniin vuodessa.[4] LIB:n kierrätysprosesseja on pidettävä pakollisena askeleena vihreämmän ja

Opettajan ohje

kestävämmän tulevaisuuden tiellä. Paristojen sisältämän koboltin (5-20 paino-%) ja litiumin (5-7 paino-%) voidaan pitää arvokkaina lähteinä uusien litium-paristojen valmistuksessa[5].



Kuva 1: Neljän yleisimmän paristotyyppin rakennekuvat

Oppimistavoitteet

Oppitunnin aikana opiskelijat oppivat:

- Kemian laboratorioiden tavanomaisten välineiden käyttämistä (pullot, pipetit jne.)
- Menetelmien tehokkuus arviointia
- Kriittistä laboratoriotulosten arviointia

Opettajan ohje

Osaaminen Eurooppalaisessa viitekehyksessä









Kirjallinen osaaminen
S1. Kyky ymmärtää ja tulkita käsitteitä, tunteita, tosiasioita tai mielipiteitä suullisesti ja kirjallisesti.
S3. Kyky tulkita ympäristöä ja asioiden välisiä yhteyksiä.
Monikielellinen osaaminen
S7. Kyky käyttää alan mukaista teknistä kieltä
Matemaattinen osaaminen sekä tieteen, teknologian ja tekniikan osaaminen
S5. Kyky määrälliseen ajatteluun.
S6. Kyky poimia laadullista tietoa kvantitatiivisista tiedoista
S8. Kyky suunnitella ja havainnoida kokeellisia tutkimuksia sekä analysoida niistä saatavaa tietoa.
S9. Kyky muotoilla monimutkaisia optimoinnin ja päätöksenteon ongelmia ja tulkita ratkaisuja ongelmien alkuperäisessä kontekstissa
Kansalaistaidot
S3. Kykyä työskennellä tehokkaasti ja tehdä yhteistyötä muun ryhmän kanssa
Kulttuuritietoisuus ja ilmaisukyky
S2. Luovuus/Innovaatiot

YK:n kestävän kehityksen tavoitteet

Kestävän kehityksen tavoitteet ovat suunnitelma paremman ja kestävämmän tulevaisuuden saavuttamiseksi kaikille. Ne käsittelevät maailmanlaajuisia haasteita, mukaan lukien köyhyyteen, eriarvoisuuteen, ilmastonmuutokseen, ympäristön tilan heikkenemiseen, rauhaan ja oikeuteen liittyvät haasteet.

 1 NO POVERTY	 2 ZERO HUNGER	Enable access to basic services	 10 REDUCED INEQUALITIES	Equal access to global expertise
 3 GOOD HEALTH AND WELL-BEING		Safe medical devices	 11 SUSTAINABLE CITIES AND COMMUNITIES	Sustainable urbanization
 4 QUALITY EDUCATION		Access to education	 12 RESPONSIBLE CONSUMPTION AND PRODUCTION	Responsible consumption and production

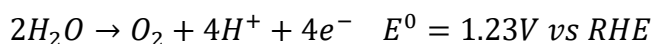
Opettajan ohje

	<div><div>5</div><div>GENDER EQUALITY</div><div></div></div> <div>Less hardship, more opportunities</div>	<div><div></div></div>	<div><div>13</div><div>CLIMATE ACTION</div><div></div></div> <div>Strengthen resilience, reduce disaster impact</div>
	<div><div>6</div><div>CLEAN WATER AND SANITATION</div><div></div></div> <div>Safe and affordable water</div>		<div><div>14</div><div>LIFE BELOW WATER</div><div></div></div> <div>Reduce marine pollution</div>
<div><div></div></div>	<div><div>7</div><div>AFFORDABLE AND CLEAN ENERGY</div><div></div></div> <div>Energy — the golden thread</div>	<div><div></div></div>	<div><div>15</div><div>LIFE ON LAND</div><div></div></div> <div>Sustainable use of terrestrial ecosystems</div>
<div><div></div></div>	<div><div>8</div><div>DECENT WORK AND ECONOMIC GROWTH</div><div></div></div> <div>Safety of workers and economic growth</div>		<div><div>16</div><div>PEACE, JUSTICE AND STRONG INSTITUTIONS</div><div></div></div> <div>Promote peaceful and inclusive societies</div>
	<div><div>9</div><div>INDUSTRY, INNOVATION AND INFRASTRUCTURE</div><div></div></div> <div>Resilient infrastructure and sustainable industrialization</div>		<div><div>17</div><div>PARTNERSHIPS FOR THE GOALS</div><div></div></div> <div>Better access to technology and innovation</div>

Sisällöt – Teoreettisen pääkohdat

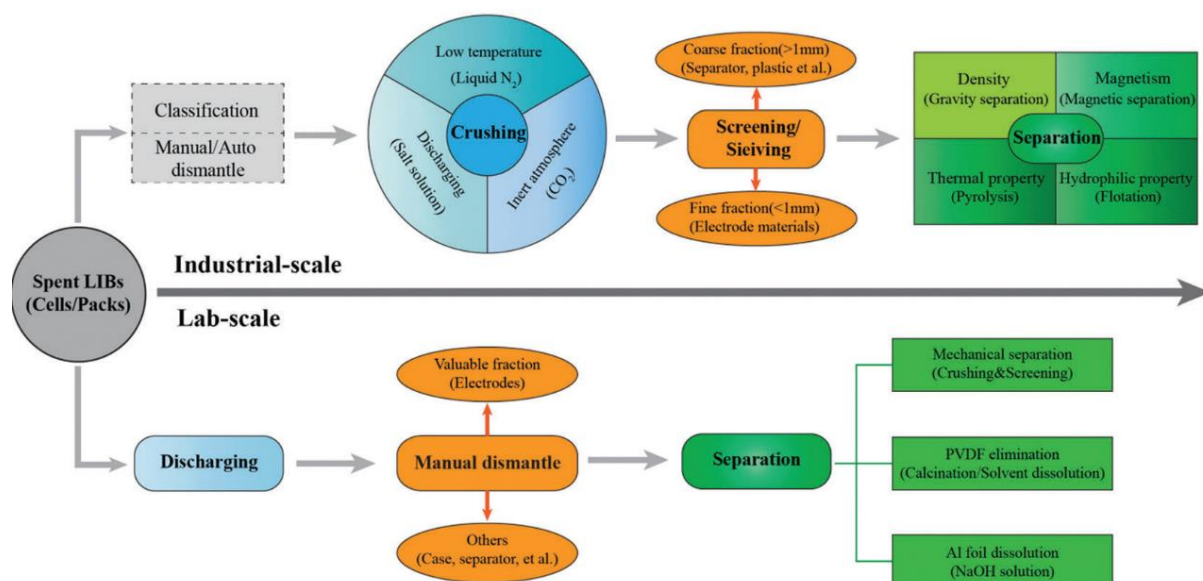
LIB:n kierrätysprosessit alkavat esikäsittelyillä, jotka ovat tarpeen pariston jokaisen osan erottamiseksi. Komponentit käsitellään tärkeimpien kemikaalien talteenottamiseksi sellaisessa muodossa, että niitä voidaan käyttää uudelleen. Prosessit eroavat hieman laboratorio- ja teollisuusmittakaavasta (kuva 2). Tässä laboratoriotyössä tutkitaan vain yhtä laboratoriomittakaavaista reittiä: hydrometallurgista prosessia happokäsittelyllä[6].

Yleensä kierrätysprosessi alkaa akun purkamisesta suolaliuoksessa. Tämä tehdään akun jäljellä olevan energian poistamiseksi. Jos positiivisen ja negatiivisen elektrodin potentiaalit ovat liian korkeita, vesi hapettuu ja pelkistyy:



Happea ja vetyä kehittyvät pariston kahdessa navassa. Tämä vähentää laitteeseen varastoitunutta energiaa[7]. Sähköisen purkamisen jälkeen paristo avataan manuaalisesti veitsillä ja sahoilla. Tämän jälkeen komponentit, kuten ulkoinen kotelo, erotin, positiivinen ja negatiivinen elektrodi kerätään. Positiivisen elektrodin aktiivinen materiaali (LCO tai NMC) erotetaan alumiinifoliosta, jonka jälkeen se murskataan terämyllyillä (laboriomiittakaavassa riittää yksinkertainen keittiössä käytettävä sekoitin).

Opettajan ohje



Kuva 2: Käytetyn pariston esikäsittelyprosessit ja -tekniikat laboratorio- ja teollisessa mittakaavassa

Loppuvaiheessa positiivisen elektrodin aktiivista materiaalia käsitellään happamilla liuoksilla korkeassa lämpötilassa (yleensä 80 - 150 C astetta). Liuotuksessa sekä litium että koboltti liukenevat liuokseen, mikä mahdollistaa niiden erottamisen. Vaikka epäorgaaniset hapot ovatkin tehokkaampia liuotusprosessin loppuun saattamiseksi tarvittavan energian suhteen, ne ovat yleensä paljon vaarallisempia sekä ympäristölle että niitä käyttäville käyttäjille. Siksi miedot orgaaniset hapot (esim. sitruunahappo, oksaalihappo) ovat kiinnostavia tutkimuskohteita sekä edullisia. Itse asiassa ne voivat olla suhteellisesti yhtä tehokkaita kuin epäorgaaniset hapot.

Tuntisuunnitelma

Vaihe 1 – Aika ja aktiviteetti: n. 45 minuuttia – Opettaja käy lyhyen johdannon valmiin PowerPoint-esityksen kera (katso tukimateriaalista)

Vaihe 2 – Aika ja aktiviteetti: 1h - Opiskelijat jaetaan ryhmiin (mieluiten opiskelijamäärä yhdessä ryhmässä on 3-4) ja kokeen ensimmäinen osa, joka koostuu happoliuosten valmistamisesta, välineistön rakentamisesta ja liuotusprosessin aloituksesta.

Vaihe 3 – Aika ja aktiviteetti: 1h – Odota, että liuotusprosessi on valmis

Vaihe 4 – Aika ja aktiviteetti: 30 min – Oppilaat jatkavat harjoituksen toista osaa, joka koostuu sakan suodattamisesta ja pesusta, joka näin ollen kuivataan

Vaihe 4 – Aika ja aktiviteetti: 30 min – Opiskelijat punnitsevat kuivatun jauheen saannon

Vaihe 5 – Aika ja toiminta: seuranta: Opiskelijoita mieltivät kemiallisia näkökohtia ja uusia prosesseja LIB-kierrätykseen.

Opettajan ohje



Arviointikysymyksiä oppilaille

- Miksi on tärkeää löytää uusia liuottimia perinteisten epäorgaanisten happojen tilalle?**
Epäorgaaniset hapot voivat aiheuttaa myrkyllisiä kaasupäästöjä (Cl_2 , SO_x ja NO_x) ja jäteliuoksen. Viime vuosien painopiste on löytää uusia vaihtoehtoja ympäristöystävälliseksi kierrätysprosessiksi, käyttämällä orgaanisia happoja korvaamaan tyypillisesti käytettyjä happoja, uuttotehokkuutta unohtamatta.
- Mikä on liuotusprosessin lopussa oleva kiinteä faasi? Ja mitä sen läsnäolo tarkoittaa?**
Kiinteä faasi on litiumkobolttioksidia, joka ei reagoi hapon kanssa, mikä tarkoittaa, että happo pystyi liuottamaan vain osan katodia tässä ajassa, lämpötilassa ja kiinteän aineen ja nesteen välisessä nopeudessa.
- Käytä kaavaa $\% = \frac{\text{Lopun Co massa (g)}}{\text{Alun Co massa (g)}} * 100$ laskiessasi saannon koboltille. Tee samoin litiumille ($\text{LiCoO}_2 = 97.87\text{g/mol}$; $\text{CoC}_2\text{O}_4 = 146.95\text{g/mol}$; PM $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 73.89\text{g/mol}$ PM $\text{Co} = 58.93\text{g/mol}$; PM $\text{Li} = 6.94\text{g/mol}$).**
- Miksi liuokseen pitää lisätä H_2O_2 ?**

Litiumkobolttioksidin liukenemisen parantamiseksi tulee muuttaa koboltin hapettuminen 3+:sta 2+:ksi, koska Co(II) on vakaampi nestefaasissa. Vetyperoksidia käytetään pelkistävänä aineena.
- Vertaa tämän taulukon avulla erilaisia happoliuoksia, keskustele eri happojen eduista ja haitoista**

Happo	Reaktion saanto	Co saanto	Li saanto	Hapon hinta	Turvallisuus	Jätteen käsittely

Opettajan ohje

Lähteet

- [1] J.M. Tarascon, Is lithium the new gold?, *Nat. Chem.* 2 (2010) 510. doi.org/10.1038/nchem.680.
- [2] A. Yoshino, Secondary battery, US patent 4668595A, United States Pat. (1987) 9. doi/10.1021/acsnano.7b04646.
- [3] A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5798–5800. doi.org/10.1002/anie.201105006.
- [4] M. Roshanfar, R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi, An environmentally friendly method for recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using gluconic and lactic acids, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102794. doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.039.
- [5] R. Golmohammadzadeh, F. Faraji, F. Rashchi, Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review, *Resour. Conserv. Recycl.* 136 (2018) 418–435. doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024.
- [6] X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu, R. Chen, Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 7239–7302. doi.org/10.1039/c8cs00297e.
- [7] J. Li, G. Wang, Z. Xu, Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 52 (2016) 221–227. doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.011.