Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

CHEM3050 – Kemian tekniikka ja prosessit

Arvometallien talteenotto akkukierrätys-liuoksista elektrolyysillä

Nea Pirskanen

Kandidaatin tutkielma 2025

Copyright ©2025 Nea Pirskanen

Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

Tekijä Nea Pirskanen

Työn nimi Arvometallien talteenotto akkukierrätysliuoksista elektrolyysillä

Koulutusohjelma Kemian tekniikan kandidaattiohjelma

Pääaine CHEM3050 Kemian tekniikka ja prosessit.

Vastuuopettaja/valvoja TkT Jari Aromaa

Työn ohjaaja(t) TkT Jere Partinen

Päivämäärä 9.12.2025 **Sivumäärä** 29 + 2 **Kieli** Suomi

Tiivistelmä

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan litiumioniakkujen kierrätysprosesseissa syntyvien liuosten käsittelyä hydrometallurgisen kierrätysprosessin sähkökemiallisella osalla, talteenottoelektrolyysillä. Työssä keskitytään tutkimaan, kuinka akkujen sisältämät arvometallit, erityisesti koboltti ja nikkeli, voidaan erottaa mustasta massasta eri hydrometallurgisten prosessivaiheiden avulla ja lopulta ottaa talteen sähkökemiallisesti.

Litiumioniakut ovat yleistyneet nopeasti nykyisessä akkuteknologiassa muun muassa niiden korkean energiatiheyden sekä pitkän käyttöiän vuoksi, mutta niiden purkaminen ja kierrätys ovat vielä toistaiseksi monimutkaisia prosesseja. Arvometallien talteenotto on keskeistä akkujen kierrätyksen kannattavuuden sekä kiertotalouden tavoitteiden saavuttamisen kannalta. Talteenottoelektrolyysi voi tarjota mahdollisuuden selektiiviseen ja tehokkaaseen arvometallien talteenottoon prosessiolosuhteita säätelemällä.

Tämä opinnäytetyö on kirjallisuuskatsaus, jossa tarkastellaan aiempien tutkimusten perusteella talteenottoelektrolyysin tuloksia ja soveltuvuutta arvometallien talteenottoon. Kirjallisuuskatsaus osoittaa, että talteenottoelektrolyysillä voidaan ottaa metalleja talteen tehokkaasti ja selektiivisesti. Työssä tunnistetaan myös talteenottoprosesseissa yleisesti toistuva sivureaktio, vedyn muodostuminen, joka voi huonontaa talteenotetun tuotteen laatua ja alentaa prosessin virrantehokkuutta.

Avainsanat arvometallit, talteenottoelektrolyysi, hydrometallurgia

Aalto-yliopisto
Aalto-universitetet
Aalto University

Author Nea Pirskanen

Title of thesis Recovery of valuable metals from battery recycling solutions by eletrolysis

Programme Bachelor's programme in Chemical Engineering

Major Chemical Engineering and Processes

Thesis supervisor D.Sc. (Tech.) Jari Aromaa

Thesis advisor(s) D.Sc. (Tech.) Jere Partinen

Date 9.12.2025 **Number of pages** 29 + 2 **Language** Finnish

Abstract

This thesis deals with the treatment of recycling solutions generated in the recycling process of lithium-ion batteries using an electrochemical method belonging to hydrometallurgy, electrowinning. The thesis focuses on investigating how the valuable metals contained in batteries, especially cobalt and nickel, can be separated from a black mass and recovered using electrochemical means.

Lithium-ion batteries have rapidly become widespread in current battery technology due to their long service life and high energy density, among other features, but their dismantling and recycling are still complex processes. The recovery of valuable metals is a key part of the profitability of battery recycling and compliance with the circular economy. Electrowinning can offer the possibility of selective recovery of valuable metals by adjusting the process conditions.

This thesis is a literature review that examines the results and suitability of electrowinning for the recovery of valuable metals based on previous studies. The literature review shows that electrowinning can be used to recover valuable metals efficiently and selectively. The thesis also identifies a side reaction that commonly occurs in recovery processes, namely hydrogen evaluation reaction, which can impair the quality of the recovered product and reduce current efficiency of the process.

Keywords valuable metals, electrowinning, hydrometallurgy

Sisällys

Symbolit ja lyhenteet 7
Symbolit 7
Lyhenteet 7
1 Johdanto 8
2 Litiumioniakku, sen rakenne ja kierrätys 9
2.1 Akun rakenne ja toiminta 9
2.2 Kierrätyksen merkitys ja menetelmät 10
2.2.1 Kierrätysmenetelmät 11
3 Hydrometallurgia 13
3.1 Hydrometallurginen prosessi 13
3.2 Esikäsittely 14
3.3 Liuotus 15
3.4 Epäpuhtaudet 18
4 Talteenottoelektrolyysi 20
4.1 Teoria 20
4.2 Koboltin ja nikkelin neste-nesteuutto 23
4.3 Elektrolyysikennot 24
4.4 Prosessin tehokkuus 25
4.4.1 Sivureaktiot 26
4.4.2 Tuloksia 27
4.5 Loppu- ja sivutuotteet 28
5 Yhteenveto 29
Lähteet 30
Liite 1 37
Liite 2 38

Taulukkoluettelo

Taulukko 1. Liuotustehokkuudet eri reagenssiyhdistelmillä. 16
Taulukko 2. Epäpuhtauksien neste-nesteuuton tuloksia D2EHPA – uuttoaineella. 19
Taulukko 3. Puolireaktioiden pelkistyspotentiaalit lämpötilassa 25°C (Harvey, 2013). 22
Taulukko 4. Koboltin ja nikkelin uuttotuloksia eri uuttoaineilla. 23

Kuvaluettelo

Kuva 1. Opinnäytetyön käsittelemä hydrometallurginen prosessi 14
Kuva 2. Koboltin Pourbaix-kaavio vesisysteemissä (Garcia ym., 2008)..... 17
Kuva 3. Tyypillinen talteenottoelektrolyysisysteemi (Free, 2013). 20

Symbolit ja lyhenteet

Symbolit

$E°$	Pelkistyspotentiaali (V vs. SHE)
T	Lämpötila (°C)
J	Virrantiheys (A/m^2)
η	Virrantehokkuus (%)

Lyhenteet

Al	Alumiini
Co	Koboltti
Cu	Kupari
Cyanex-272	Bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfinihappo
D2EHPA	Di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo
EMD	Elektrolyyttinen mangaanioksidi
Fe	Rauta
LCO	Litiumkobolttioksidi
LFP	Litiumrautafosfaatti
Li	Litium
LMO	Litium-mangaanioksidi
Mn	Mangaani
NCA	Litium-nikkeli-koboltti-alumiinioksidi
Ni	Nikkeli
NMC	Litium-nikkeli-mangaani-kobolttioksidi
PC 88A	2-etyyliheksyylifosfonihappo mono-2-etyyliheksyy-liesteri
PVDF	Polyvinyylifluoridi
SHE	Standardivetyelektrodi
SS	Ruostumaton teräs

1 Johdanto

Nykyisessä akkuteknologiassa litiumioniakut ovat yleistyneet merkittävästi niiden energiatehokkuuden, keveyden ja pitkän käyttöiän myötä (Mossali ym., 2020). Litiumioniakkuja käytetään useissa laitteissa kuten matkapuhelimissa ja kannettavissa tietokoneissa, mutta niiden suurin sekä nopeimmin kasvava käyttökohde on sähköautojen akut. Litiumioniakkujen kasvavan kysynnän vuoksi syntyy valtavasti kierrätettävää akkujätettä (Leal ym., 2023). Käytetyt litiumioniakut tulisi kierrättää niin, että prosessi olisi mahdollisimman kannattava ja toteuttaa kiertotalouden tavoitteet. Tämä edellyttää erityisesti akkujen sisältämien arvokkaiden metallien talteenottoa korkealaatuisina tuotteina, jotta niitä voidaan hyödyntää uudelleen esimerkiksi uusissa akuissa (Gaines, 2014). Myös EU:n säädökset edellyttävät, että vuoteen 2028 mennessä kierrätysprosessien on saavutettava vähintään 90 %:n arvometallien, kuten koboltin ja nikkelin, talteenotto (European Union, 2023). Kierrätysprosesseista pyritään tekemään turvallisia, sillä litiumioniakkujen sisältämät elektrodimateriaalit ovat hyvin reaktiivisia ja niiden käsittelyyn liittyy suuria vaaroja (Mossali ym., 2020; Leal ym., 2023). Akkukierrätyksen tavoitteena on myös vähentää akkutuotannon aiheuttamia ympäristöhaittoja, erityisesti akkujen raaka-ainemetallien louhintaa, sillä se kuormittaa ympäristöä merkittävästi (Harper ym., 2019; Mossali ym., 2020).

Akkujen kierrätykseen käytetään pääasiassa kolmea menetelmää, jotka ovat pyrometallurgia, suora kierrätys sekä hydrometallurgia. Tämä opinnäytetyö käsittelee syvällisesti vain hydrometallurgista kierrätysmenetelmää. Hydrometallurginen kierrätysprosessi perustuu kemiallisia reagensseja sisältävien vesiliuosten käyttöön. Tässä työssä keskitytäänkin tutkimaan miten hydrometallurgisen kierrätysprosessin sähkökemiallista osaa nimeltä *electrowinning* (tässä tekstissä *talteenottoelektrolyysi*, vapaa suomennos) voidaan hyödyntää akkukierrätyksen arvometallien talteenotossa. Työssä keskitytään talteenottoelektrolyysiin, sillä se mahdollistaa metallien selektiivisen talteenoton, johon muut kierrätys- ja talteenottomenetelmät eivät yksinään kykene (Forsén ja Aromaa, 2013; Dutta ym., 2023).

Opinnäytetyön tavoitteena on tutkia talteenottoelektrolyysin soveltuvuutta arvometallien talteenottoon litiumioniakuista ja tunnistaa prosessin keskeiset ongelmat. Opinnäytetyön alussa esitellään oleelliset käsitteet ja materiaalit sekä kuvataan esikäsittelyvaiheet ennen varsinaista hydrometallurgista prosessia. Tämän jälkeen tarkastellaan hydrometallurgisen prosessin etenemistä ja esitellään, miten talteenottoelektrolyysi käytännössä toimii. Opinnäytetyössä listataan metallien talteenottoelektrolyysin tuloksia olemassa olevasta kirjallisuudesta sekä tutkitaan, mitkä tekijät vaikuttavat talteenottoprosessin onnistumiseen. Lisäksi opinnäytetyössä käsitellään kiertotalouden tavoitteita ja tärkeyttä akkujen kierrätyksessä. Lopuksi vedetään yhteen työssä tehdyt havainnot ja esitetään vastaukset tutkimuskysymyksiin.

2 Litiumioniakku, sen rakenne ja kierrätys

Litiumioniakkujen taloudellisesti tärkein osa on sen katodi, joka koostuu akkuteknologian kannalta arvokkaista metalleista. Tässä luvussa perehdytään litiumioniakun rakenteeseen, sekä selitetään sen sisältämien katodimetallien kriittisyyttä. Luvussa käsitellään myös litiumioniakkujen kierrätyksen merkitystä ja esitellään yleisimmät kierrätysmenetelmät. Tämä luku toimii taustatietona myöhemmille luvuille opinnäytetyössä.

2.1 Akun rakenne ja toiminta

Litiumioniakku koostuu anodista, katodista, erottimesta, elektrolyytistä sekä virranjohtimista. Litiumioniakun perusperiaate on litiumionien kyky interkaloitua, eli siirtyä edestakaisin avoimeen rakenteeseen ja pois siitä (Mossali ym., 2020; US Department of Energy, 2023).

Litiumioniakun anodi koostuu usein grafiitista, joka on anodin aktiivinen osa. Lisäksi anodilla käytetään kuparifoliota, joka toimii erinomaisena virranjohtimena (Fornari ja Abbruzzese, 1999; Leal ym., 2023). Katodi koostuu vaihtelevista metallioksideista riippuen siitä, minkälaiseen käyttötarkoitukseen akkua on suunniteltu. Katodin virranjohtimena käytetään usein alumiinifoliota, koska se kestää hyvin korroosiota (Leal ym., 2023). Litiumioniakussa käytetty katodimateriaali määrittää pääosin akun suorituskyvyn (Etude ym., 2024). Katodimateriaaleina käytetään metallioksideja, jotka eroavat toisistaan kemiallisen koostumuksen ja rakenteen perusteella, mikä vaikuttaa akun turvallisuuteen, kustannuksiin sekä sähkökemiallisiin ominaisuuksiin (Mossali ym., 2020; Leal ym., 2023). Litiumioniakuissa yleisimmin käytetyt katodimateriaalit ovat LCO ($LiCoO_2$), LFP ($LiFePO_4$), NCA ($LiNi_xCo_yAl_zO_2$), NMC ($LiNiMnCoO_2$) ja LMO ($LiMn_2O_2$) (Etude ym., 2024; Harper ym., 2019; Mossali ym., 2020; Leal ym., 2023). Näistä erityisesti NMC-tyyppisiä akkuja käytetään laajasti sähköajoneuvoissa (Leal ym., 2023).

Koboltti (Co), jota litiumioniakun katodimateriaali usein sisältää, on yksi akkukierrätyksen tärkeistä talteen otettavista metalleista. Koboltti muun muassa auttaa tekemään akusta turvallisemman ja vakauttamaan akun rakennetta (Leal ym. 2023). Lisäksi koboltti parantaa akkujen energiatiheyttä, mikä on merkittävässä roolissa oleva ominaisuus, sillä sen avulla akku voi varastoida enemmän energiaa ja samalla säilyttää kompaktin muodon (Mossali ym., 2020; Noah Chemicals, 2024). Nikkeli (Ni) on toinen akuissa laajalti käytetty metalli, jonka talteenottaminen on tärkeää. Myös nikkelin käyttö katodimateriaalissa tukee akun korkean energiatehokkuuden saavuttamista (Mossali ym., 2020; Luo ym., 2022). Nikkelin ja koboltin lisäksi akuista halutaan saada talteen myös kupari (Cu) ja litium (Li). Kupari saadaan erotettua suhteellisen helposti ja se on teknisesti erittäin tärkeä metalli muun muassa

sen hyvän sähkönjohtavuuden vuoksi (Rodrigues ym., 2023). Lisäksi kuparia on mahdollista käyttää lukuisia kertoja uudelleen ilman, että se menettää toimintakykyään (Virolainen ym., 2021). Katodimateriaalien litium otetaan talteen litiumhydroksina, sillä sen arvo on lähes yhtä korkea kuin esimerkiksi koboltin (Leal ym., 2023; LME, 2025). Litiumin talteenottoa ei kuitenkaan käsitellä yksityiskohtaisesti tässä opinnäytetyössä, sillä sitä ei voi toteuttaa talteenottoelektrolyysillä.

Litiumioniakku sisältää näiden arvokkaiden metallien lisäksi myös rautaa (Fe), alumiinia (Al) ja mangaania (Mn). Raudan ja alumiinin talteenotto ei ole erityisen kannattavaa niiden matalien markkina-arvojen vuoksi. Näin ollen ne käsitellään talteenottoprosessissa usein jätteinä (Zou ym., 2024). Anodin sisältämä grafiitti voidaan regeneroida käyttöön tai polttaa jätteenä (Leal ym. 2023). Mangaani voidaan ajatella prosessissa epäpuhtautena, mutta sen poistaminen ennen nikkeliä ja kobolttia voi vaikuttaa positiivisesti näiden talteenottoon (Lupi ym., 2005; Vieceli ym., 2020; Virolainen ym., 2021). Epäpuhtauksien poistoon sekä arvometallien talteenottoon palataan työn luvuissa 3 ja 4.

2.2 Kierrätyksen merkitys ja menetelmät

Litiumioniakut ovat tällä hetkellä käytetyimpiä akkuja monissa elektronisissa laitteissa, kuten älypuhelimissa ja kannettavissa tietokoneissa (Leal ym., 2023). Litiumioniakkujen tämän hetken suurin käyttökohde on kuitenkin sähköajoneuvojen akut, joiden tarpeen on arvioitu kasvavan entisestään sähköajoneuvojen yleistymisen myötä (Harper ym., 2019; Mossali ym., 2020). Sähköajoneuvojen yleistyminen aiheuttaa suuren jäteongelman akkujen kierrätyksessä, koska akkujätettä tulee syntymään valtavia määriä lähitulevaisuudessa (Leal ym., 2023). Tämä johtuu siitä, että viime aikoina yleistyneet sähköautot ja niiden akut tulevat elinkaarensa loppuun. Jäteongelman lisäksi litiumioniakkujen valmistamiseen tarvittavien kriittisten raaka-aineiden, eli arvometallien, louhinta ja jalostus aiheuttavat merkittäviä ympäristöhaittoja ja kuluttavat luonnonvaroja (Gaines 2014; Harper ym., 2019; Mossali ym., 2020). Ympäristöhaittojen lisäksi myös joidenkin arvometallien saatavuus on rajallista. Esimerkiksi koboltin nykyinen toimitusketju on hyvin hauras, koska koboltti on vain hyvin pienellä alueella louhittu metalli ja sen markkinahinta on korkea sen niukan saannin vuoksi (Leal ym., 2023; IEA, 2024). Kuitenkin kasvavan kysynnän vuoksi sitä tarvitaan koko ajan enemmän, huomattavasti yli kobolttivarojen (Mossali ym., 2020; Luo ym., 2022; Leal ym., 2023).

Akkujen kierrätyksellä pyritään saamaan akkumateriaalit osaksi metallien kiertotaloutta, eli tavoitellaan sitä, että metallit saataisiin takaisin käyttöön kierrätyksestä sen sijaan, että ne hankittaisiin neitseellisistä raaka-ainelähteistä (Harper ym., 2019; Leal ym., 2023; Etude ym., 2024). Tämän ansiosta raaka-aineiden louhintatarve vähenisi ja sen myötä ympäristöön

kohdistuvat haitat pienenisivät (Gaines 2014; Leal ym., 2023). Toisaalta raaka-aineiden saanti kierrätyksestä alentaa myös hankintakustannuksia, koska silloin raaka-aineita ei tarvitsisi hankkia ailahtelevilta markkinoilta (Mossali ym. 2020; Leal ym., 2023). Kierrätyksen päätavoitteita ovat siis ympäristöhaittojen vähentäminen, kustannusten alentaminen ja turvallinen akun käytöstä poisto elinkaaren lopuksi.

2.2.1 Kierrätysmenetelmät

Litiumioniakkujen kierrätys voidaan toteuttaa eri menetelmillä, joista yleisimmät ovat pyrometallurgia, hydrometallurgia, näiden yhdistelmät ja suora kierrätysprosessi (Harper ym., 2019; Leal ym., 2023). Pyrometallurginen kierrätysprosessi on lämpökäsittelyyn perustuva kemiallinen prosessi, jossa akun osat hajotetaan ja sen jälkeen sulatetaan korkeissa lämpötiloissa, jolloin akun sisältämät metallioksidit pelkistyvät metalliseoksiksi (Velázquez-Martínez ym., 2019; Mossali ym. 2020). Käytännössä siis akku sulatetaan kuonanmuodostajan, esimerkiksi Al_2O_3 tai MnO, kanssa. Kunnes sulatuksessa on saavutettu kohdemetallien sulamispisteet, kyseiset metallit muodostavat seoksen, josta halutut metallit voidaan ottaa talteen. Tällöin epäpuhtaudet siirtyvät kuonaan tai höyrystyvät (Liu ym., 2019; Mossali ym. 2020). Pyrometallurgian hyviä puolia ovat sen nopeus ja soveltuvuus erilaisille akkutyypeille sekä isoihin teollisiin mittakaavoihin (Liu ym., 2019). Toisaalta pyrometallurgisen kierrätysprosessin huono puoli on sen suuri energiankulutus, joka johtuu prosessin vaatimista korkeista lämpötiloista (Mossali ym., 2020). Lisäksi eräiden pyrometallurgiaan perustuvien prosessien käytössä on huomattu materiaalien hukkaa, eli osa akkujen materiaaleista, esimerkiksi elektrolyyttiä tai osaa metalleista ei oteta talteen vaan ne päätyvät jätteeksi (Velázquez-Martínez ym., 2019).

Suora kierrätys on yleinen termi kierrätysmenetelmälle, jonka esikäsittelyssä katodi- tai anodimateriaalia ei hajoteta kemiallisesti kokonaan, vaan niiden rakenne pyritään säilyttämään sellaisena, että ne voidaan regeneroida uudelleenkäytettäviksi mahdollisimman suoraviivaisesti (Hayagan ym., 2024). Suoran kierrätyksen esikäsittelyssä akut puretaan osiin ja niistä poistetaan muun muassa elektrolyytti. Seuraavana katodi- ja anodimateriaalit erotetaan sekä puhdistetaan, minkä jälkeen niiden sähkökemiallinen suorituskyky voidaan palauttaa erilaisilla mekaanisilla tai kemiallisilla prosesseilla (Shen ym., 2023). Tiivistettynä suorassa kierrätyksessä pyritään akkujen osien kierrätykseen ja uudelleenkäyttöön ilman täysimittaista materiaalien kemiallista käsittelyä, esimerkiksi sulatusta tai liuotusta. Verrattuna hydro- ja pyrometallurgiseen prosessiin suoran kierrätyksen etu on sen kyky alentaa materiaalihävikkiä ja ympäristövaikutuksia, koska vahvoja kemikaaleja tai korkeita lämpötiloja ei käytetä. Se on myös yksi lupaavimmista menetelmistä akkujen suljetun kiertotalouden saavuttamisessa (Leal ym., 2023; Shen ym., 2023). Toisaalta suora kierrätys loppuunkäytettyjen akkujen

kohdalla on haastavaa, sillä akut ovat kemiallisesti kuluneita ja vaativat laajasti esikäsittelyä sekä regeneroimista (Hayagan ym., 2024).

Tässä työssä keskitytään talteenottoelektrolyysiin, joka perustuu metallien pelkistämiseen ja talteenottoon vesiliuoksista. Se on osa hydrometallurgista talteenottoprosessia, joka esitellään seuraavassa luvussa.

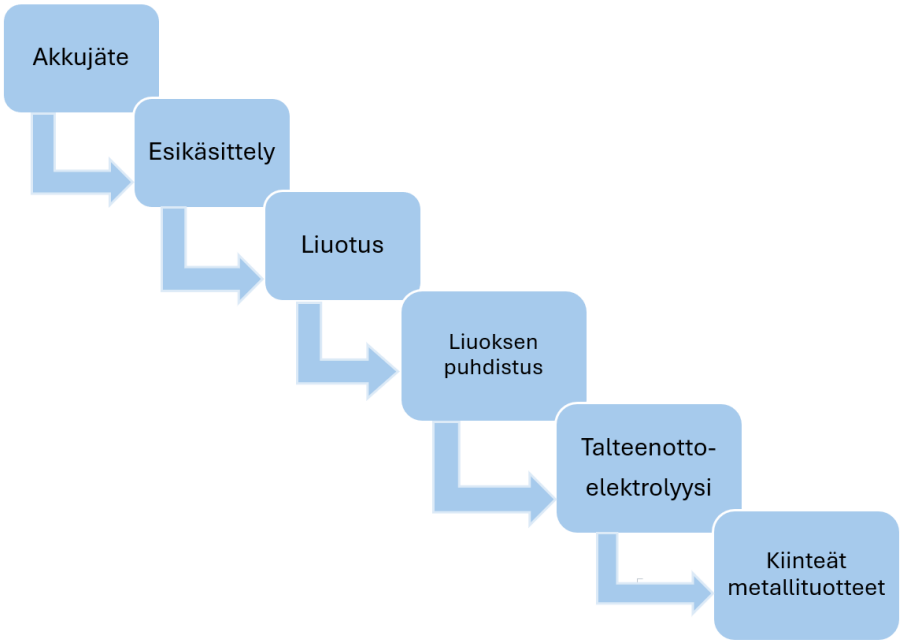
3 Hydrometallurgia

Tämän luvun sisältö muodostaa teoreettisen perustan luvulle 4 ja auttaa ymmärtämään hydrometallurgisen prosessin vaiheet ennen talteenottoelektrolyysiä. Ensimmäiseksi listataan perustiedot hydrometallurgiasta käsitteenä ja esitellään keskeiset erot muihin kierrätysprosesseihin. Tämän jälkeen esitellään prosessin keskeiset vaiheet: esikäsittely ja liuotus. Lopuksi perehdytään epäpuhtauksien poistoon ennen varsinaista talteenottoa.

3.1 Hydrometallurginen prosessi

Hydrometallurgia on metallurgian haara, jota käytetään pääasiassa metallien talteenottoon malmeista, rikasteista ja kierrätysmateriaaleista (Forsén ja Aromaa, 2013). Hydrometallurginen prosessi koostuu useista vaiheista, joita ovat esikäsittely, liuotus, liuoksen puhdistus sekä metallien tai yhdisteiden talteenotto (Free ja Moats, 2014). Materiaali, josta metallit halutaan ottaa talteen, liuotetaan vesiliuokseen, joka sisältää liuotusta edistäviä kemiallisia reagensseja, usein esimerkiksi jotakin happoa. Syntynyt liuos voidaan puhdistaa epäpuhtauksista usealla tavalla, esimerkiksi uutolla tai saostamalla (Mossali ym., 2020; Dutta ym., 2023; Kalungi ym., 2024). Varsinainen talteenotto voidaan myös suorittaa monella eri menetelmällä, mutta tässä työssä keskitytään menetelmään, jossa hyödynnetään sähkökemiaa. Hydrometallurgisella kierrätysprosessilla on tärkeä etu muihin kierrätysmenetelmiin verrattuna, nimittäin mahdollisuus selektiiviseen materiaalien talteenottoon (Forsén ja Aromaa, 2013; Dutta ym., 2023). Prosessia pidetään myös edullisena ja energiatehokkaana, sillä se ei vaadi korkeita lämpötiloja, toisin kuin pyrometallurgiset menetelmät.

Toisaalta edellä mainitut hyödyt eivät aina toteudu, koska esimerkiksi reagenssien valinnalla ja prosessin monimutkaisuudella on merkittävä vaikutus suhteessa hyötyyn. Prosessin monimutkaisuus määrittyy siitä, mihin talteenotetut materiaalit ovat menossa. Esimerkiksi korkealaatuisten metallien talteenotto takaisin akkuteollisuuteen on pitkä prosessi, joka vaatii vielä jatkokäsittelyä talteenottoelektrolyysin jälkeen (Velázquez-Martínez ym., 2019; Larouche ym., 2020). Lisäksi talteenottoelektrolyysi kuluttaa paljon sähköä (Schlesinger ym., 2021), mikä voi alentaa hydrometallurgisen prosessin energiatehokkuutta. Alla kuvassa 1 on havainnollistettu tässä opinnäytetyössä käsiteltävä hydrometallurginen prosessi.



Kuva 1. Opinnäytetyön käsittelemä hydrometallurginen prosessi

3.2 Esikäsittely

Tyypillinen hydrometallurginen prosessi vaatii akkujätteen esikäsittelyvaiheen, sillä sen avulla metallien talteenottotehokkuus paranee ja energiankulutus myöhemmissä prosessin vaiheissa on pienempi (Kim ym., 2021; Leal ym., 2023). Akkujätteen esikäsittelyssä akku hajotetaan pienempiin osiin, jotta arvokas aktiivimateriaali saadaan erilleen. Akun esikäsittely koostuu kolmesta vaiheesta: (1) varauksen purkamisesta, (2) osiin purkamisesta sekä (3) erottelusta (Mossali ym., 2020; Leal ym., 2023).

Varauksen purkaminen tapahtuu useimmiten upottamalla akku natriumkloridi ($NaCl$)- tai natriumsulfaatti (Na_2SO_4) -liuokseen. Vaihtoehtoisesti varaus voidaan purkaa kytkemällä akku vastuksiin (Etude ym., 2024). Suolaliuokseen upottaminen estää materiaalikerrostumia anodilla, mikä helpottaa materiaalien erottelua. Vastuksiin kytkeminen puolestaan mahdollistaa akussa jäljellä olevan varauksen talteenoton, mutta ei ole kannattavaa suurimittakaavaisissa kierrätysprosesseissa, koska kustannukset voivat nousta siitä saatavien hyötyjen yli (Kim ym., 2021; Etude ym., 2024). Varauksen purkamisella pyritään turvaamaan akun jatkokäsittely poistamalla akkujen kemiallinen reaktiivisuus, jotta esimerkiksi akkujen räjähdysriski pienenee prosessin myöhemmissä vaiheissa (Mossali ym., 2020; Kim ym., 2021; Leal ym., 2023).

Akun purkaminen osiin sisältää akun kotelon poistamisen käsin tai automaattisesti, jonka jälkeen kenno ja sen sisältämät katodi ja anodi päästään

käsittelemään (Leal ym., 2023). Erottelu voidaan toteuttaa fysikaalis-mekaanisesti, lämpökäsittelyllä, kemiallis-mekaanisesti tai kemiallisesti (Etude ym., 2024). Fysikaalis-mekaaninen menetelmä on yleisimmin käytetty sen nopeuden vuoksi. Siinä akku ensin murskataan ja jauhatetaan, jotta katodin ja anodin aktiivinen aine saadaan eroteltua akun muista rakenneosista, kuten alumiini- ja kuparifolioista (Kim ym., 2021). Edistyneitä menetelmiä fysikaalis- mekaaniseen erotteluun ovat ultraäänipesu ja korkean jännitteen fragmentointi (Mossali ym., 2020). Lämpökäsittely-erotus perustuu sideaineiden, joista yleisin on polyvinyylifluoridi (PVDF), hajotukseen korkeilla lämpötiloilla, jolloin aktiivisen aineen erotus helpottuu (Kim ym., 2021; Leal ym., 2023). Kemiallisissa ja kemiallis-mekaanisissa erotteluissa keskitytään lähinnä sideaineen ja elektrolyytin poistoon sekä metallien liuotusreaktiivisuuden parantamiseen (Kim ym., 2021; Etude ym., 2024). Kemiallis-mekaanisessa erottelussa jauhatus yhdistetään liuottimien käyttöön (Mossali ym., 2020). Monesti erottelumenetelmiä yhdistetään parhaan esikäsittelytuloksen saavuttamiseksi (Mossali ym., 2020; Etude ym., 2024). Esikäsittelyn tuloksena aktiivinen katodi- ja anodimateriaaleja sisältävä jauhemainen seos on pääosin eroteltu muista akun rakenneosista. Tämä seos ei kuitenkaan ole täysin puhdasta, ainoastaan aktiivista materiaalia sisältävää jauhetta, vaan siinä on jäämiä muista akun rakenneosista, kuten folioista, muovista ja muista epäpuhtauksista (Wilke ym., 2023). Tätä jauhemaista seosta kutsutaan mustaksi massaksi (Gianvincenzi ym., 2024). Musta massa on siis varsinaisen hydrometallurgisen prosessin lähtöaine.

3.3 Liuotus

Esikäsittelyn jälkeen hydrometallurginen prosessi etenee liuotukseen, jossa musta massa liuotetaan vesipohjaiseen liuokseen. Liuotuksen tarkoituksena on käsitellä mustaa massaa niin, että siitä voidaan erottaa epäpuhtaudet ja myöhemmin ottaa talteen arvometallit (Forsén ja Aromaa, 2013; Mossali ym., 2020; Wilke ym., 2023). Yleisellä tasolla liuotus voidaan toteuttaa fysikaalisesti, jolloin metallien hapetusasteita ei muuteta; kemiallisesti, jolloin liuokseen lisätään liuotusta edistävä toinen yhdiste; tai sähkökemiallisesti, jolloin liuotus tapahtuu hapettimen ja/tai pelkistimen läsnä ollessa (Forsén ja Aromaa, 2013). Mustan massan liuotukseen käytetään pääasiassa vain happoliuotusta, eli kemiallista tai sähkökemiallista menetelmää (Wilke ym., 2023). Yleisimmin käytetyt vahvat epäorgaaniset hapot, joita vesipohjaiseen liuokseen lisätään niiden hyvän liuotuskyvyn vuoksi, ovat rikkihappo (H_2SO_4), suolahappo (HCl) ja typpihappo (HNO_3) (Mossali ym., 2020; Leal ym., 2023; Wilke ym., 2023). Liuotusolosuhteet, kuten liuoksen pH, lämpötila, hapetin/pelkistin ja niiden konsentraatio, on optimoitava siten, että epäpuhtaudet ja arvometallit saadaan erotettua toisistaan mahdollisimman korkealaatuisesti ja tehokkaasti (Forsén ja Aromaa, 2013; Mossali ym., 2020). Mustan massan liuotustehokkuuden parantamiseksi liuokseen lisätään usein

pelkistin. Yleisin akkujen liuotuksessa käytetty pelkistin on vetyperoksidi (H_2O_2), jota muissa yhteyksissä hyödynnetään tyypillisesti hapettimena, sen suuren hapetuspotentiaalin vuoksi (Porvali ym., 2020). Vetyperoksidin on kuitenkin havaittu olevan tehokas pelkistin monissa liuotusreaktioissa. Esimerkiksi koboltti-ionien pelkistyksessä, vetyperoksidi kykenee pelkistämään Co^{3+}- ionit Co^{2+}-ioneiksi (Harper ym., 2019). Reaktio (1) esittää LCO-katodimateriaalin liuotuksen, kun reagensseina on rikkihappoa ja vetyperoksidia (Harper ym., 2019).

$$2LiCoO_2(s) + 3H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow 2CoSO_4(aq) + Li_2SO_4 + 4H_2O + O_2 \quad (1)$$

Vastaavanlainen reaktio eri reagenssiyhdistelmällä on esimerkiksi reaktio (2) (Leal ym., 2023).

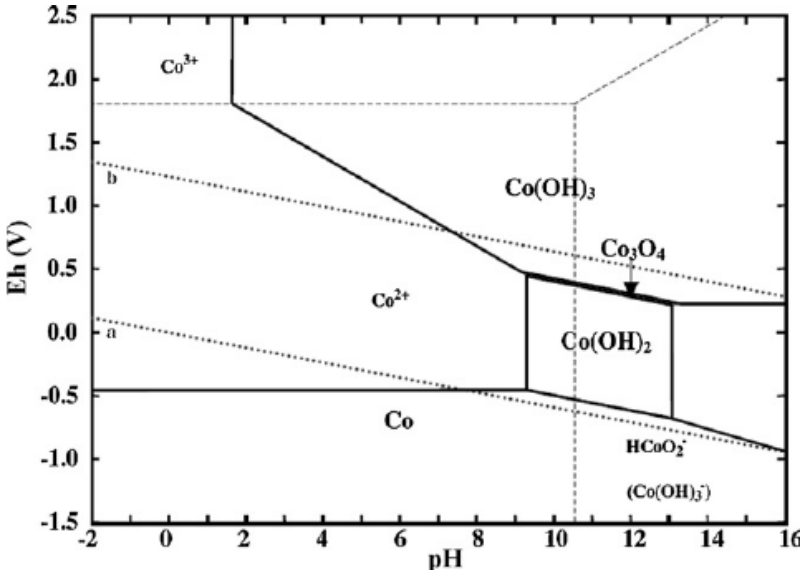
$$8HCl + 2LiCoO_2 \rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2 + 2LiCl + 5H_2O \quad (2)$$

Vahvojen epäorgaanisten happojen käyttöön liittyy kuitenkin ympäristöongelmia (Mossali ym., 2020). Ympäristöongelmien vähentämiseksi epäorgaanisten happojen lisäksi on tutkittu orgaanisten happojen, kuten sitruunahapon ($C_6H_8O_7$) ja etikkahapon ($C_2H_4O_2$), hyödyntämistä liuotusreagensseina (Li ym., 2010; Wilke ym., 2023). Myös orgaanisia pelkistimiä on tutkittu, kuten glukoosia ($C_6H_{12}O_6$), sakkaroosia ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ja selluloosaa ($(C_6H_{10}O_5)_n$) , sillä myös vetyperoksidin käyttöön liittyy ympäristöhaittoja (Chen ym., 2018; Mossali ym., 2020). Taulukossa 1 on esitetty yllä mainittujen eri reagenssien yhdistelmillä saatuja liuotustehokkuuksia eräille opinnäytetyön käsittelemille metalleille.

Taulukko 1. Liuotustehokkuudet eri reagenssiyhdistelmillä.

Liuotin	**Pelkistin**	**Olosuhteet (T/°C, t/min)**	**Liuotustehokkuus (%)**	**Lähde**
HCl	-	$50°C$, 180 min	> 99 Co, Mn	Barik ym. (2017)
$C_6H_8O_7$	H_2O_2	$90°C$, 30 min	> 90 Co	Li ym. (2010)
H_2SO_4	$C_6H_{12}O_6$	$95°C$, 120 min	> 98 Co	Chen ym. (2018)

Kuten aiemmin mainittiin, liuotusolosuhteiden säätely vaikuttaa merkittävästi materiaalien liuotustehokkuuteen. Optimaaliset liuotusolosuhteet voidaan määrittää esimerkiksi Pourbaix-kaavion avulla. Pourbaix-kaaviossa tulkitaan valitun alkuaineen stabiilisuutta redox-potentiaalin ja pH:n avulla ja todetaan, missä olosuhteissa se on mahdollista ottaa talteen (Free ja Moats, 2014). Alla kuvassa 2 on esitetty koboltin Pourbaix-kaavio vesisysteemissä.



Kuva 2. Koboltin Pourbaix-kaavio vesisysteemissä (Garcia ym., 2008)

Kuvassa 2 näkyvä ylempi katkoviiva (b) tarkoittaa H_2O:n ja O_2:n välistä tasapainoa korkeissa potentiaaleissa. Katkoviiva (a) puolestaan viittaa H_2O:n ja H_2:n väliseen tasapainoon matalilla potentiaaleilla. Kaaviosta voidaan tulkita, että potentiaalit, jotka sijoittuvat kaaviossa korkeammalle kuin katkoviiva b, johtavat veden hajoamiseen vetyioneiksi ja hapeksi. Toisaalta potentiaalit, jotka ovat kaaviossa matalammalla kuin katkoviiva a, johtavat veden hajoamisen vedyksi ja hydroksidi-ioneiksi (Garcia ym., 2008). Hydrometallurgiset prosessit yleensä pyritään suorittamaan katkoviivojen väliin jäävällä alueella, jossa H_2O on stabiili (Garcia ym., 2008; Free ja Moats, 2014). Metallien talteenoton onnistumisen kannalta on tärkeää analysoida reaktioita eri pH:n arvoissa sopivan happopitoisuuden määrittämiseksi. Koboltin ja muiden tämän opinnäytetyön kannalta oleellisten metallien sähkökemialliseen talteenottoon palataan tarkemmin luvussa 4.

Pourbaix-kaavion lisäksi sopivia liuotusolosuhteita voidaan arvioida hyödyntämällä materiaalien standardipotentiaaleja, jotka kertovat materiaalien taipumuksen hapettua tai pelkistyä. Potentiaalien hyödyntäminen perustuu niiden suuruuden tulkintaan. Toisin sanoen, mikä tahansa katodireaktio kykenee saamaan aikaan kaikki reaktiot, joilla on pienempi standardipotentiaali (Forsén ja Aromaa, 2013). Esimerkiksi aiemmin mainitun vetyperoksidin standardipotentiaali on happamissa olosuhteissa $1{,}763V$, minkä vuoksi se on normaalisti hapetin (Harper ym., 2019). Kuitenkin LCO-katodimateriaalin standardipotentiaali on tätäkin korkeampi ($> 2V$), jolloin vetyperoksidin reaktio on päinvastainen ja toimii liuoksessa pelkistimenä (Porvali ym., 2020). Standardipotentiaalien avulla voidaan siis etsiä sopivia reagensseja liuotukseen, jotta halutut reaktiot tapahtuvat.

Liuotuksessa syntynyttä tuotetta kutsutaan nimellä *pregnant leach solution* (tässä tekstissä *metallipitoinen liuos*, vapaa suomennos). Liuotuksen jälkeen metallipitoinen liuos siirtyy prosessin vaiheeseen, jossa epäpuhtauksia, kuten virranjohtimien metallijäämiä poistetaan (Leal ym., 2023).

3.4 Epäpuhtaudet

Ennen kuin halutut arvometallit voidaan ottaa talteen, metallipitoinen liuos on vielä puhdistettava epäpuhtauksista. Puhdistuksen tarkoituksena on poistaa liuoksesta ne materiaalit, jotka heikentävät korkealaatuista arvometallien talteenottoa (Forsén ja Aromaa, 2013). Nämä epäpuhtaudet koostuvat tavallisesti virtajohtimien jäännöksistä, kuten kuparista, raudasta ja alumiinista (Leal ym., 2023).

Epäpuhtaudet voidaan poistaa esimerkiksi neste-nesteuutolla tai saostusmenetelmällä (Granata ym., 2012; Meshram ym., 2022). Saostuksessa liukoiset aineet saostetaan kiinteiksi liukenemattomiksi materiaaleiksi käyttäen esimerkiksi natriumhydroksidia ($NaOH$), jolloin epäpuhtaudet saadaan liuoksesta pois hydroksidisuoloina (Meshram ym., 2014). Neste-nesteuutossa yleisimmin käytetty uuttoaine on Di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo, $D2EHPA$ (Meshram ym., 2022). Neste-nesteuutossa epäpuhtaudet siirtyvät liuoksesta orgaaniseen faasiin uuttoaineen vaikutuksesta. Epäpuhtaudet on vielä siirrettävä takaisinuutolla orgaanisesta faasista vesifaasiin esimerkiksi käyttäen rikkihappoa, josta niiden talteenotto voidaan suorittaa (Vieceli ym., 2020).

Samoin kuin liuotuksessa, myös neste-nesteuutossa liuoksen pH vaikuttaa merkittävästi metallien jakautumiseen eri faaseihin (Meshram ym., 2022). On tutkittu, että $D2EHPA$-uuttoaineella saavutetaan hyvä selektiivisyys pH-välillä 2–4, jossa epäpuhtaudet siirtyvät orgaaniseen faasiin. Taulukossa 2 on esitetty neste-nesteuuton tuloksia eri epäpuhtausmetalleille käyttäen $D2EHPA$-uuttoainetta

Taulukko 2. Epäpuhtauksien neste-nesteuuton tuloksia D2EHPA – uuttoaineella.

Metalli	Uutto-aine	pH	Talteenotto-tehokkuus (%)	Lähde
Cu	$D2EHPA$	2,5	90	Virolainen ym. (2021)
Fe	$D2EHPA$	4	99,99	Yun ja Hwang (2025)
Mn	$D2EHPA$	3,25	> 70	Vieceli ym. (2020)
Al	$D2EHPA$	3,1	88	Meshram ym. (2022)

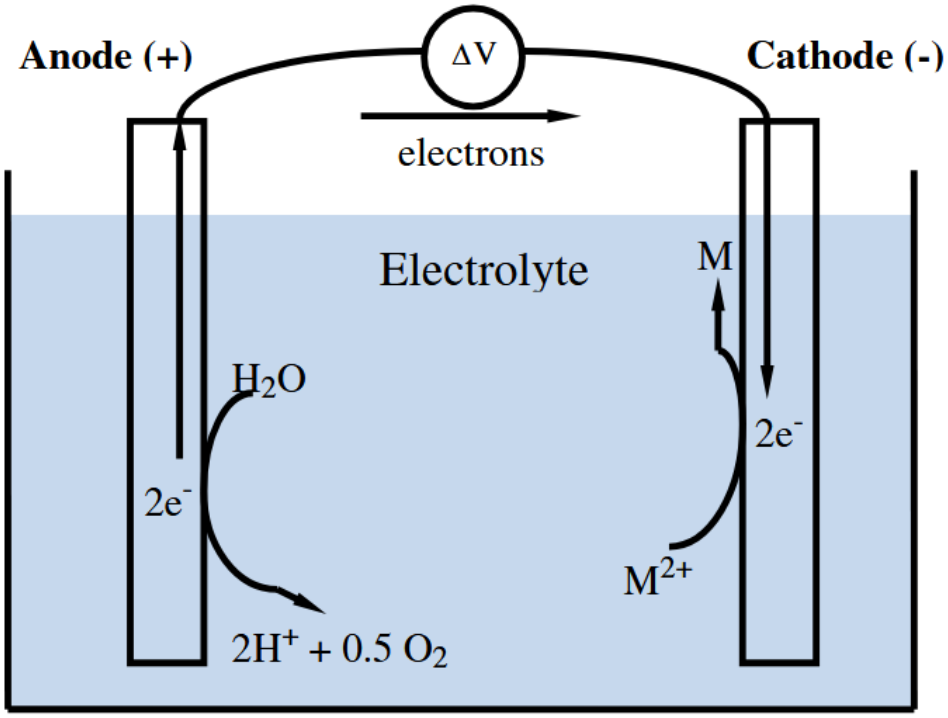
Rauta ja alumiini eivät kuulu arvometalleihin niiden matalan markkinaarvon vuoksi, joten ne käsitellään tämän prosessivaiheen jälkeen jätteenä (Zou ym., 2024). Kupari ja mangaani sen sijaan otetaan talteen liuoksesta sopivalla menetelmällä, esimerkiksi talteenottoelektrolyysillä, jota käsitellään seuraavassa luvussa. Kupari palautetaan teollisuuskäyttöön puhtaana metallina ja siitä voidaan valmistaa esimerkiksi kuparitankoja tai johtoja (Virolainen ym., 2021; Schelesinger ym., 2021). Mangaani palautetaan akkuteollisuuteen katodimateriaaliksi usein mangaanioksidina (MnO_2) tai mangaanikarbonaattina ($MnCO_3$) (Vieceli ym., 2020).

4 Talteenottoelektrolyysi

Tässä luvussa käsitellään yksityiskohtaisesti talteenottoelektrolyysiä, eli hydrometallurgisen kierrätysprosessin sähkökemiallista vaihetta. Luvussa selitetään talteenottoelektrolyysin toimintaperiaate sekä tarkastellaan, miten olosuhteet, kuten pH, lämpötila ja virrantiheys, vaikuttavat koboltin ja nikkelin talteenottotuloksiin. Luvussa esitellään myös tuloksia mangaanin ja kuparin talteenottoelektrolyysistä ja käsitellään talteenottoelektrolyysin haasteet sekä usein tapahtuvat sivureaktiot.

4.1 Teoria

Talteenottoelektrolyysi on metallien talteenottomenetelmä, joka perustuu metallien pelkistämiseen ja pinnoittamiseen katodille. Menetelmässä puhdistettu liuos johdetaan elektrolyysikennoon, jossa metalli-ionien pelkistyminen tapahtuu ulkoisen sähkövirran vaikutuksesta. Pelkistyneet metallit otetaan talteen katodilta kiinteässä muodossa (Li ym., 2023; Liu ym., 2024). Kuvassa 3 on esitetty tyypillinen talteenottoelektrolyysisysteemi.



Kuva 3. Tyypillinen talteenottoelektrolyysisysteemi (Free, 2013).

Kennon elektrolyytin koostumuksella ja elektrodimateriaalien valinnalla on merkittävä vaikutus prosessin virrantehokkuuteen ja energiankulutukseen (Free, 2013). Kennon katodimateriaalin tulee olla sekä kestävä, että sähköä johtava, minkä vuoksi ruostumaton teräs on yksi yleissimmistä

katodimateriaaleista (Schlesinger ym., 2021; Liu ym., 2024). Anodi taas on esimerkiksi lyijypohjainen, koska se on kestävä, pitkäikäinen sekä yhteensopiva yleisimpien elektrolyyttien kanssa. Lisäksi monimetallioksidianodeja on kokeiltu elektrolyysissä, sillä niiden käyttö voi parantaa prosessin virrantehokkuutta (Schlesinger ym., 2021). Kokonaisuudessaan elektrolyytin ja elektrodimateriaalien valinta riippuu talteenotettavasta metallista (Shin ym., 2018: Schlesinger ym., 2021). Kennon katodimateriaalin valinnalla voidaan myös joissain määrin vaikuttaa talteenottoelektrolyysin ei-toivottuun sivureaktioon, vedynmuodostukseen (Liu ym., 2024).

Elektrolyysikennon elektrolyyttissä on usein rikki- tai suolahappoa, koska näiden sisältämät vesiliuoksessa inertit ionit, ${SO_4}^{2-}$ ja Cl^-, eivät häiritse metallien talteenottoa (Free, 2013: Liu ym., 2024). Toisaalta metallien pelkistyminen katodille saa aikaan anodilla vastareaktion, jossa elektrolyytistä riippuen muodostuu klooria tai happea. Alla on esitetty yleisessä muodossa katodilla ja anodilla tapahtuvat reaktiot elektrolyysikennossa.

Anodireaktio hapen muodostumiselle rikkihappoliuoksessa:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{3}$$

Anodireaktio kloorin muodostumiselle kloridiliuoksissa:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 \ + \ 2e^- \tag{4}$$

Katodireaktio metallin pelkistymiselle:

$$M^{e+} + ne^- \rightarrow M(s) \tag{5}$$

Talteenottoelektrolyysiä käytetään akkukierrätyksessä osana hydrometallurgista kierrätysprosessia sen korkean talteenottotehokkuuden ja selektiivisen talteenoton mahdollistamisen vuoksi (Schlesinger ym., 2021; Liu ym., 2024; Kalungi ym., 2024). Metallien korkea puhtausaste talteenoton jälkeen helpottaa niiden mahdollista uudelleenkäyttöä (Dutta ym., 2023; Liu ym., 2024).

Talteenottoelektrolyysissä metallien pelkistymistapimuksia voidaan arvioida niiden pelkistyspotentiaalien avulla. Taulukossa 3 on esitetty tähän opinnäytetyöhön liittyvien puolireaktioiden pelkistyspotentiaaleja.

Taulukko 3. Puolireaktioiden pelkistyspotentiaalit lämpötilassa 25°C (Harvey, 2013).

Puolireaktio, katodi	**E° (V vs. SHE)**	**Nro**
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	1,396	(6)
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1,23	(7)
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	1,229	(8)
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	0,771	(9)
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	0,695	(10)
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0,3419	(11)
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,00	(12)
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,257	(14)
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0,277	(15)
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44	(16)
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,676	(17)

Taulukon potentiaalit kuvaavat metallien pelkistymisjärjestystä sekä yksittäisen metallin taipumusta pelkistyä. Vedyn taipumus pelkistyä (taulukko 3, reaktio 12) on joitain akkumetalleja suurempi, mikä tarkoittaa, että näiden metallien talteenottoelektrolyysissä kilpaileva vedyn muodostumisreaktio on välttämätön (Liu ym., 2024).

Metallien selektiivinen talteenotto tässä prosessissa on mahdollista niiden eri suuruisten pelkistymistaipumusten vuoksi (Vegliò ym., 2003; Prabaharan ym., 2017; Passos ym., 2024). Esimerkiksi koboltin ja nikkelin pelkistyspotentiaalit (taulukko 3, reaktiot 14 ja 15) ovat eri suuruiset, eli ne voidaan ottaa talteen selektiivisesti säätämällä olosuhteita metallikohtaisesti. Toisaalta, vaikka koboltin ja mangaanin (taulukko 3, reaktiot 15 ja 7) potentiaalit eroavat toisistaan, niiden talteenotto on mahdollista myös yhtä aikaa, koska mangaani voidaan hapettaa samanaikaisesti anodille, kun kobolti pelkistyy katodille (Prabaharan ym., 2017). Käytännön prosessitilanteessa metallien pelkistyspotentiaalit riippuvat kuitenkin talteenotto-olosuhteista, esimerkiksi pH:n kasvusta elektrolyytissä. Tällöin vedyn muodostumisreaktion potentiaali muuttuu negatiivisemmaksi, jolloin esimerkiksi koboltin pelkistyminen muuttuu tehokkaammaksi, koska vetyä ei muodostu niin paljoa yhtä aikaa (Passos ym., 2024 ; Liu ym., 2024).

4.2 Koboltin ja nikkelin neste-nesteuutto

Aiemmassa luvussa, kappaleessa 3.4, käsiteltiin epäpuhtauksien poistoa neste-nesteuuton avulla. Myös arvometallit koboltti ja nikkeli tyypillisesti neste-nesteuutetaan, jotta sen jälkeen ne voidaan ottaa talteen selektiivisesti (Flett, 2004; Granata ym., 2012). Talteenottoelektrolyysi yhdistetään neste-nesteuuton kanssa, jotta talteen otettujen metallien puhtausaste olisi mahdollisimman korkea (Lupi ym., 2005; Shin ym., 2018; Schlesinger ym., 2021; Kalungi ym., 2024).

Koboltin ja nikkelin neste-nesteuuttoa on toteutettu eri uuttoaineilla, joista yleisimmät ovat Cyanex 272, $D2EHPA$ ja $PC\ 88A$, joiden avulla on saavutettu hyvä selektiivisyys koboltin ja nikkelin välillä sopivissa pH-olosuhteissa (Flett, 2004). Taulukossa 4 on esitetty koboltin ja nikkelin neste-nesteuuton tuloksia eri uuttoaineilla.

Taulukko 4. Koboltin ja nikkelin uuttotuloksia eri uuttoaineilla.

Uuttoaine	pH	Uuttotulos (%)	Lähde
Cyanex – 272	5 – 6	~95 – 100 Co, < 5 Ni	Flett, (2004), Granata ym. (2012)
$PC\ 88A$	4,5 – 6	~90 – 95 Co, 10 – 15 Ni	Flett, (2004)
$D2EHPA$	4 – 5,5	~80 – 90 Co, 20 – 30 Ni	Flett, (2004)

Koboltti uutetaan tavallisesti ennen nikkeliä, sillä sen kemiallinen käyttäytyminen mahdollistaa selektiivisen siirron vesifaasista orgaaniseen faasiin. Koboltti siis siirtyy orgaaniseen faasiin matalammassa pH:ssa kuin nikkeli (Granata ym., 2012). Orgaanista faasia, joka uuton jälkeen sisältää kobolttia, kutsutaan nimellä *loaded organic solution* (tässä tekstissä *rikas uuttoliuos*, vapaa suomennos). Nikkeliä sisältävää jäljelle jäänyttä vesifaasia kutsutaan raffinaatiksi (Crundwell ym., 2011). Uuton jälkeen raffinaatti siirretään jatkokäsittelyyn, tässä tapauksessa talteenottoelektrolyysiin. Rikas uuttoliuos johdetaan takaisinuuttovaiheeseen, jossa se sekoitetaan vesipohjaiseen liuokseen (Granata ym., 2012). Liuoksessa on takaisinuuttoa edistävä reagenssi. Esimerkiksi rikki- tai suolahappo sopivat koboltin takaisinuuttamiseen (Flett, 2004). Tämä vaihe mahdollistaa koboltin siirtymisen takaisin vesifaasiin, minkä jälkeen myös kobolttipitoinen vesiliuos voidaan siirtää talteenottoelektrolyysiin ja ottaa koboltti talteen (Crundwell ym., 2011).

4.3 Elektrolyysikennot

Koboltin talteenottoelektrolyysissä kennon katodi on tavallisesti ruostumatonta terästä ja anodi lyijypohjainen (Shin ym., 2018; Lu ym., 2018; Schlesinger ym., 2021). Nikkelin talteenottoelektrolyysissä anodi on usein titaaninen tai lyijypohjainen ja katodina puolestaan toimii teräs- tai nikkelilevy (Crundwell ym., 2011). Koboltin talteenottoelektrolyysissä katodilla tapahtuu koboltti-ionien pelkistyminen metalliseksi koboltiksi taulukossa 3 esitetyn reaktion (15) mukaan:

$$Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Co(s) \tag{15}$$

Nikkelin talteenottoelektrolyysissä pelkistymisreaktio on taulukon 3, reaktion (14) mukainen:

$$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni(s) \tag{14}$$

Toisaalta molempien metallien talteenottoelektrolyysissä tapahtuu aiemmin mainittu kilpaileva vedyn muodostumisen sivureaktio, (taulukko 3, reaktio 12), sillä sekä koboltin, että nikkelin pelkistyspotentiaalit ($\mathrm{Co} = -0{,}277\ V, \mathrm{Ni} = -0{,}2577\ V$) ovat pienemmät kuin vedyn ($0{,}00V$) (Liu ym., 2024). Tämä tarkoittaa, että vety pelkistyy helpommin koboltin sekä nikkelin talteenotto-olosuhteissa.

$$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g) \tag{12}$$

Liian alhainen pH systeemissä voimistaa vedyn muodostumisreaktiota, koska matala pH pienentää vedyn muodostumisreaktion potentiaalia, eli vetyä muodostuu helpommin. Tämä sivureaktio aiheuttaa prosessin virrantehokkuuden alenemista ja energiankulutuksen kasvua (Sharma ym., 2005; Free, 2013; Liu ym., 2024).

Koboltin ja nikkelin talteenottoelektrolyysikennossa yleisimpiä elektrolyyttejä ovat happamat sulfaattipohjaiset liuokset tai kloridipohjaiset liuokset (Kargl-Simard ym., 2003; Sharma ym., 2005; Crundwell ym., 2011; Lu ym., 2018). Elektrolyytin optimoitujen ominaisuuksien avulla voidaan parantaa virrantehokkuutta ja vähentää energiankulutusta, mutta sen sisältämät ionit voivat kuitenkin silti edistää vedyn muodostumisreaktiota (Kargl-Simard ym., 2003). Lisäksi ionit saavat aikaan myös muiden reaktioiden muodostumisen, kuten kloori- tai happikaasun vastareaktion anodilla (Free, 2013; Liu ym., 2024). Mikäli talteenottoelektrolyysin elektrolyyttinä on rikkihappoa sisältävää liuosta, anodilla tapahtuu pääasiallisesti hapen muodostuminen aiemmin esitetyn reaktion (3) mukaan. Hapen muodostuminen edistää halutun metallin pelkistymistä katodilla, mutta se voi aiheuttaa elektrodimateriaalien kulumista (Liu ym., 2024). Jos taas elektrolyyttinä on

kloridipitoinen liuos, esimerkiksi suolahappoa sisältävä liuos, silloin kloorikaasun muodostuminen on pääasiallinen anodireaktio reaktion (4) mukaan (Sharma ym., 2005; Liu ym., 2024). Myös elektrolyyttiin joutuneet epäpuhtaudet voivat aiheuttaa kilpailevia sivureaktioita (Porvali ym., 2020).

Elektrolyyttiin voidaan lisätä emäksisiä yhdisteitä, kuten natriumsulfaattia (Na_2SO_4) ja natriumkarbonaattia (Na_2CO_2), joiden vaikutuksesta elektrolyyttiliuoksen johtavuus paranee (Sharma ym., 2005). Emäksisemmät olosuhteet kuitenkin pienentävät metallien pelkistymistaipumusta, jolloin pelkistyminen hidastuu. Pelkistymispotentiaalien aleneminen puolestaan aiheuttaa suurempaa energiankulutusta prosessissa, koska tällöin metallien pelkistyminen katodille vaatii suuremman sähkövirran (Sharma ym., 2005; Liu ym., 2024). Toisaalta elektrolyysikennon katodi- ja anodipuoli voidaan erottaa kalvolla. Tällöin elektrolyytti on jaettu kahteen eri osaan, anodipuolella anolyyttiin ja katodipuolella katolyyttiin. Anolyytti ja katolyytti koostuvat tavallisesti samasta liuoksesta, mutta katodi- tai anodipusseilla vaikutetaan elektrodien ympäristössä vallitseviin olosuhteisiin ja pitoisuuksiin, jotka puolestaan vaikuttavat talteenottoprosessiin (Crundwell ym. 2011; Bertuol ym., 2012).

Pelkän koboltin talteenoton lisäksi on tutkittu myös sen yhtäaikaista talteenottoa kuparin ja mangaanin kanssa (Prabaharan ym., 2017; Shin ym., 2018; Rodrigues ym., 2023), ja niiden elektrolyysikennoille pätevät samat ominaisuudet, joita edellä esitettiin koboltin elektrolyysikennolle. Kupari pelkistyy koboltin tapaan katodille metallisena ja mangaani hapettuu anodille oksidina (Rodrigues ym., 2023). Kuparin pelkistymisreaktio (11) ja mangaanin hapettumisreaktio (7) on esitetty aiemmin taulukossa 3.

4.4 Prosessin tehokkuus

Virrantehokkuus on tärkeä parametri, jolla metallien talteenottoprosessia tulkitaan. Virrantehokkuus kertoo paljonko talteen otettavaa metallia on pinnoittunut katodille suhteessa siihen, kuinka paljon metallia olisi pinnoittunut, mikäli kaikki prosessissa käytetty virta menisi vain metallin pelkistymiseen (Free, 2013). Talteenottoelektrolyysi edellyttää tarkkaa elektrolyytin pH:n ja lämpötilan hallintaa, jotta virrantehokkuus säilyy korkeana (Forsen ja Aromaa, 2013). Elektrolyytin pH:n säätelyllä vaikutetaan metallien selektiiviseen talteenottoon, sillä pH on suoraan liitännäinen metallien pelkistymismekanismiin (Passos ym., 2024). Lisäksi katodin ja anodin materiaalilla sekä elektrolyytin puskuri- ja lisäaineilla on merkitystä prosessin onnistumisen kannalta (Lupi ym., 2005; Bertuol ym., 2012).

Useissa tutkimuksissa (Lupi ym., 2005; Sharma ym., 2005; Crundwell ym., 2011; Bertuol ym., 2012; Prabaharan ym., 2017; Shin ym., 2018) pääasiallinen tapa, jolla talteenottoprosessia optimoidaan, on pH:n ja lämpötilan säätely. Lisäksi virrantiheyden suuruuden sekä puskuri- ja lisäaineiden vaikutusta tutkitaan. Koboltin ja nikkelin talteenotossa korkea lämpötila ja

virrantiheys nopeuttavat metallien pelkistymistä, mutta lisäävät myös vedyn muodostumista. Toisaalta myös prosessin energiatehokkuus heikkenee korkeiden lämpötilojen käytön myötä. Sopivassa lämpötilassa talteen otettavan metallin laatu ja virrantehokkuus on korkea (Lupi ym., 2005; Sharma ym., 2005; Crundwell ym., 2011; Bertuol ym., 2012).

4.4.1 Sivureaktiot

Yleisin arvometallien talteenotossa esiintyvä sivureaktio on vedyn muodostumisreaktio (Liu ym., 2024). Tutkimuksissa on huomattu, että vedyn muodostumisreaktio voimistuu, kun elektrolyytin pH laskee (Lupi ym., 2005; Sharma ym., 2005; Crundwell ym., 2011; Bertuol ym., 2012; Passos ym., 2024). Vedyn muodostuminen heikentää talteenotetun metallin laatua (Liu ym., 2024; Passos ym., 2024), mikä näkyy esimerkiksi katodille pinnoittuneen kobolttikerroksen huokoisuutena (Sharma ym., 2005; Bertuol ym., 2012; Prabaharan ym., 2017). Myös pinnoittunut nikkelikerros voi halkeilla vedyn muodostumisen vaikutuksesta (Crundwell ym., 2011).

Vedyn muodostumisreaktiota voidaan estää lisäämällä puskuriainetta, esimerkiksi boorihappoa, joka vakauttaa pH:ta ja parantaa prosessin virrantehokkuutta (Lupi ym., 2005; Bertuol ym., 2012). Vedyn muodostuminen voi aiheuttaa katodin tai anodin läheisyyteen paikallisesti korkeita pH-arvoja (Liu ym., 2024). Liian korkea pH puolestaan voi heikentää metallien talteenottolaatua (Sharma ym., 2005; Lupi ym., 2005). Lisäksi koboltin ja mangaanin yhtäaikaisessa talteenotossa korkea pH heikentää myös mangaanin hapettumista (Prabaharan ym., 2017; Shin ym., 2018).

Kuparin talteenotossa kennon potentiaalia voidaan säätää niin, että kupari pelkistyy, mutta vedyn muodostumisreaktio ei ole merkittävä. Tämä on mahdollista, koska kuparin pelkistyspotentiaali ($+0{,}341\ V$) on suurempi kuin vedyn ($0{,}00\ V$), jolloin potentiaali voidaan valita sellaiseksi, että se pelkistää kuparin, mutta vedyn muodostumisreaktio ei tapahdu luonnostaan (Rodrigues ym., 2023; Liu ym., 2024).

Myös hapen muodostuminen voi aiheuttaa elektrolyytin pH-arvojen poikkeamia elektrodien läheisyydessä (Liu ym., 2024). Toisaalta, kun kobolttia pelkistetään katodilla ja samaan aikaan mangaania hapetetaan anodilla, mangaani hapettuu MnO_2:ksi, jolloin anodilla tapahtuva hapen muodostuminen estyy. Mangaanin hapetus käynnistyy pienemmällä potentiaalilla ja tästä johtuen mangaani hapettuu ennen kuin happea muodostuu. Tämä alentaa tarvittavaa potentiaalia ja parantaa prosessin energiatehokkuutta (Prabaharan ym., 2017; Shin ym., 2018; Rodrigues ym., 2023).

On myös mahdollista, että talteenottoelektrolyysissä syntyy liuenneen raudan aiheuttamia kilpailevia sivureaktioita. Raudan Fe^{+2} ja Fe^{+3}-ionit voivat osallistua hapetus- tai pelkistysreaktioihin elektrolyysissä, eli kilpaileva reaktio voi tapahtua sekä anodilla, että katodilla (Porvali ym., 2020). Tämä

voi siis häiritä haluttujen metallien talteenottoa ja sen vuoksi on tärkeää, että rauta saadaan poistettua prosessista ennen talteenottoelektrolyysiä.

4.4.2 Tuloksia

Monilla tutkimuksilla on osoitettu, että koboltin ja nikkelin elektrolyyttinen talteenotto voidaan toteuttaa korkealla virrantehokkuudella ja saada puhtaita metalleja, kun prosessiolosuhteet on optimoitu. Esimerkiksi Lupi ym. (2005) raportoivat koboltin talteenoton virrantehokkuudeksi yli 90 % ja nikkelin 87 % kun olosuhteet saatiin optimoitua. Lisäksi tutkimuksissa on saavutettu samanaikainen koboltin ja mangaanioksidin talteenotto hyvällä virrantehokkuudella. Esimerkiksi Shin ym. (2018) ottivat kobolttia ja mangaania talteen yhdellä elektrolyysillä energiatehokkaasti. Tutkimuksessa todettiin, ettei mangaanin hapetus anodille haitannut samanaikaista koboltin talteenottoa. Rodrigues ym. (2023) puolestaan osoittivat, että kupari ja mangaani voidaan erottaa selektiivisesti anodisilla ja katodisilla reaktioilla ilman merkittäviä sivureaktioita. Edellä mainittujen tutkimusten tuloksia ja prosessien olosuhteita on koottu vertailtavaksi Liitteeseen 1.

Edellä mainitut tutkimukset suoritettiin pääosin laboratoriomittakaavassa. Kuitenkin arvometallien talteenottoa on tutkittu myös pilot-tutkimuksissa sekä isommassa mittakaavassa teollisuustasolla. Suuremman mittakaavan tutkimuksissa on keskitytty etenkin energiankulutuksen hallintaan ja virrantehokkuuden säilyttämiseen.

Tulokset osoittavat, että suuremman mittakaavan tutkimuksissa saavutetaan samankaltaisia virrantehokkuuksia kuin laboratoriotason tutkimuksissa, kun elektrolyytin pH, lämpötila ja lisäaineet optimoidaan (Crundwell ym., 2011; Bertuol ym., 2012; Prabaharan ym., 2017; Shin ym., 2018). Esimerkiksi Bertuol ym. (2012) raportoivat yli 95 % virrantehokkuuden koboltin ja nikkelin talteenotossa kaksiosaisessa kennossa. Crundwell ym. (2011) puolestaan osoittivat nikkelin talteenottoelektrolyysin kyvyn säilyttää korkea virrantehokkuus teollisessa mittakaavassa, kun lämpötila ja pH säädettiin optimaalisiksi. Lisäksi Prabaharan ym. (2017) laajensivat ensin laboratorio-olosuhteissa testattua koboltin ja mangaanin talteenottoprosessia pilot-mittakaavaan, jossa saavutettiin korkea talteenottoteho ja alhainen tuotehävikki. Näiden pilot-tason sekä teollisuusmittakaavan tutkimusten tuloksia on koottu vertailtavaksi Liitteeseen 2.

Tutkimustulosten perustella talteenottoelektrolyysi soveltuu koboltin ja nikkelin talteenottoon yksitellen sekä yhtäaikaiseen useamman metallin talteenottoon. Tuotteena on mahdollista saada korkealaatuisia metalleja hyvällä virran- ja energiantehokkuudella, kun talteenoton olosuhteet on asetettu metallista riippuen optimaalisiksi ja siten saatu minimoitua sivureaktioiden vaikutusta.

4.5 Loppu- ja sivutuotteet

Talteenottoelektrolyysissä katodille pelkistyneet koboltti ja nikkeli kerätään metallisena. Metallisessa muodossa ne voidaan palauttaa esimerkiksi yleisesti metalliteollisuuteen ja raaka-aineiksi metalliseoksiin (Lupi ym., 2005). Toisaalta, mikäli koboltti ja nikkeli palautetaan akkuteollisuuteen, ne täytyy muuntaa vielä talteenoton jälkeen erillisessä vaiheessa kemiallisiksi suoloiksi, kuten sulfaateiksi tai hydroksideiksi, esimerkiksi saostamalla (Sharma ym., 2005; Kalungi ym., 2024). Tässä tapauksesessa koboltti ja nikkeli kannattaisi ottaa talteen suoraan kemiallisina suoloina, jotta säästytään ylimääräiseltä prosessivaiheelta. Myös kupari kerätään metallisena ja palautetaan teollisuuskäyttöön, esimerkiksi anodimateriaaliksi tai sähkönjohteeksi (Lupi ym., 2005; Rodrigues ym., 2023). Mangaanioksidia voidaan myös hyödyntää akkukatodeissa tai elektrolyytissä (Prabaharan ym., 2017).

Kun kaikki muut metallit on poistettu, jäännösliuoksessa on vielä litiumia. Litiumin pelkistyspotentiaali on niin negatiivinen, ettei sitä voida ottaa talteen elektrolyyttisesti (Prabaharan ym., 2017). Usein litium saostetaan litiumhydroksidiksi $LiOH$ tai kiteytetään litiumkarbonaatiksi Li_2CO_3 (Velázquez-Martínez ym., 2019; Kalungi ym., 2024). Litiumin kiteytys sulfaattiliuoksesta tapahtuu natriumkarbonaatilla Na_2CO_3, jolloin reaktiossa syntyy myös natriumsulfaattia Na_2SO_4. Natriumsulfaattia ja litiumkarbonaattia sisältävä liuos voidaan haihduttaa, jolloin natriumsulfaatti kiteytyy ja se voidaan erottaa ja kerätä kiteisenä tuotteena talteen (Meshram ym., 2014). Natriumsulfaattia voi olla myös lisäaineena, esimerkiksi koboltin, talteenottoelektrolyysissä (Sharma ym., 2005, Bertuol ym., 2012). Myös tässä tapauksessa se voidaan kiteyttää prosessin jälkeen ja kerätä talteen jäännösliuoksesta ja hyödyntää esimerkiksi myytävänä sivutuotteena (Prabaharan ym., 2017).

Talteenottoelektrolyysin jälkeen on myös paljon muita jäljelle jääneitä yhdisteitä, kuten liuotusliuokset, uuttoaineet ja elektrolyytti. Nämä kiertävät prosessissa, eli ne eivät päädy yhden talteenoton jälkeen jätteeksi, vaan niitä voidaan käyttää useita kertoja (Crundwell ym., 2011; Prabaharan ym., 2017). Sivureaktiossa syntynyt vety ja vastareaktiossa syntynyt happi voidaan vapauttaa ilmaan (Lupi ym., 2005). Katodit ja anodit ovat myös uudelleenkäyttökelpoisia (Schlesinger ym., 2021; Rodrigues ym., 2023).

Näin ollen talteenottoelektrolyysin loppu- ja sivutuotteet voidaan lähes kokonaan palauttaa hyötykäyttöön, mikä mahdollistaa kiertotalouden tavoitteiden saavuttamisen taloudellisesti kannattavalla tavalla.

5 Yhteenveto

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia talteenottoelektrolyysin soveltuvuutta arvometallien talteenottoon litiumioniakkujen kierrätysliuoksista olemassa olevan kirjallisuuden pohjalta. Työssä kuvailtiin litiumioniakun rakennetta ja tyypillistä hydrometallurgista kierrätystä, minkä jälkeen tutkittiin varsinaista talteenottovaihetta, eli talteenottoelektrolyysiä. Työssä listattiin aiemmin tehtyjen tutkimusten tuloksia ja vertailtiin tutkimusolosuhteita.

Kirjallisuuskatsauksen keskeisiä havaintoja olivat talteenottoelektrolyysin korkea virrantehokkuus arvometallien talteenotossa ja talteenottoelektrolyysin mahdollisuus selektiivisyyteen optimoiduissa pH- ja lämpötila-arvoissa. Toisaalta huomattiin myös, että koboltin ja nikkelin talteenottoelektrolyysissä tapahtuva vedyn muodostumisreaktio voi heikentää tuotteen laatua ja prosessin virrantehokkuutta. Kuitenkin talteenottoelektrolyysi osottautui soveltuvaksi menetelmäksi, kun aiemmat prosessivaiheet, eli esikäsittely, liuotus ja neste-nesteuutto on suoritettu.

Opinnäytetyössä tuotiin esille, että talteenottoelektrolyysillä tuotetut koboltti ja nikkeli ovat puhtaassa metallisessa muodossa. Mikäli tavoitteena on tuottaa akkuteollisuuskäyttöön metalleja, vaatisivat koboltti ja nikkeli vielä tässä tapauksessa jatkokäsittelyn, jotta metallit saataisiin akkuteollisuuden vaatimaan muotoon suoloiksi. Velázquez-Martínez ym. (2019) totesivat, että vain hydro- ja pyrometallurgian yhdistelmäprosessi kykenee tuottamaan yhdisteitä, jotka soveltuvat suoraan akkujen uudelleenvalmistukseen. Tästä näkökulmasta talteenottoelektrolyysi yksinään ei välttämättä ole optimaalisin menetelmä arvometallien talteenottoon. Metallien kierrätyksen tärkeä tavoite on päästä kiertotalouden tavoitteisiin, minkä vuoksi menetelmä, jossa metallit saadaan käyttökohteen vaatimassa muodossa talteen, voisi olla parempi vaihtoehto. Kuitenkin, jos metallien käyttökohde on jokin muu kuin akkuteollisuus, talteenottoelektrolyysi soveltuu hyvin, koska sen avulla voidaan tuottaa puhtaita metalleja esimerkiksi suoraan metalliteollisuuteen. Tässä tapauksessa talteenottoelektrolyysi tukee hyvin kiertotaloutta mahdollistamalla arvometallien uudelleen käytön ja vähentämällä tarvetta neitseellisille raaka-aineille.

Eri kierrätysmenetelmien vertailussa hydrometallurginen kierrätys ja talteenottoelektrolyysi sen osana edustaa tehokasta ja selektiivistä vaihtoehtoa. Jatkokehityksen kannalta olisi kuitenkin tärkeää tutkia tarkemmin, miten vedynmuodostumista voidaan hallita tuotteen laadun parantamiseksi ja kuinka kahden metallin samanaikaista talteenottoa voitaisiin laajentaa suurempiin mittakaavoihin, jotta prosessin energiatehokkuus paranisi. Lisäksi olisi olennaista tutkia, millä kierrätysmenetelmien yhdistelmillä voidaan tuottaa tehokkaasti raaka-aineta akkuteollisuuden vaatimassa muodossa, jotta prosessi voidaan liittää suoraan kiertotalouteen. Nämä kehitykset edistäisivät kestävää ja tehokkaampaa arvometallien talteenottoa.

Lähteet

Augusto Costa Mafra Passos, F., da Cruz Trajano de Souza, J., Daniel dos Santos, I., Neumann, R., Paulo Medeiros Ribeiro, P., ja Junqueira Bourdot Dutra, A. (2024). Effect of pH and current density on the physical properties of cobalt obtained by electrowinning from sulfate solutions. *Minerals Engineering*, *211*. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108697.

Barik, S. P., Prabaharan, G., ja Kumar, L. (2017). Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study. *Journal of Cleaner Production*, *147*, s.37–43. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.095.

Bertuol, D. A., Amado, F. D. R., Veit, H., Ferreira, J. Z., ja Bernardes, A. M. (2012). Recovery of Nickel and Cobalt from Spent NiMH Batteries by Electrowinning. *Chemical Engineering & Technology*, *35*(12), s.2084–2092. https://doi.org/10.1002/ceat.201200283.

Chen, X., Guo, C., Ma, H., Li, J., Zhou, T., Cao, L., ja Kang, D. (2018). Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries. *Waste Management*, *75*, s.459–468. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.021.

Crundwell, F., Crundwell, F. K. (2011). *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals* (1). Elsevier. doi:https://doi.org/10.1016/c2009-0-63541-8.

Dutta, D., Rautela, R., Gujjala, L. K. S., Kundu, D., Sharma, P., Tembhare, M., ja Kumar, S. (2023). A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. *Science of The Total Environment*, *859*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160391.

Etude, M. C., Ikeuba, A. I., Njoku, C. N., Yakubu, E., Uzoma, H. C., Mgbemere, C. E., ja Udunwa, D. I. (2024). Recycling lithium-ion batteries: A review of current status and future directions. *Sustainable Chemistry One World*, *4*. https://doi.org/10.1016/j.scowo.2024.100027.

European Union (2023). *Regulation - 2023/1542 - EN - EUR-Lex*. [online] Europa.eu. Saatavilla: https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/1542/oj/eng. [Viitattu 3.12.2025]

Fornari, P., ja Abbruzzese, C. (1999). Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy*, *52*(3), s.209–222. https://doi.org/10.1016/s0304-386x(99)00019-5.

Forsén, O., ja Aromaa, J. (2013). The Use of Hydrometallurgy in Treatment of Secondary Raw Materials and Low – Grade Ores. *Acta Metallurgica Slovaca*, *19*(3). https://doi.org/10.12776/ams.v19i3.160.

Flett, D. S. (2004). Cobalt–nickel separation in hydrometallurgy – a review. Chemistry for Sustainable Development, (12), s.81-91

Free, M. (2013). Hydrometallurgy: *fundamentals and applications*. Hoboken, New Jersey: Tms-Wiley. s.219

Free, M.L. ja Moats, M. (2014). Chapter 2.7 - Hydrometallurgical Processing. [online] ScienceDirect. Saatavilla: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080969886000213. [Viitattu 2.11.2025

Gaines, L. (2014). The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies*, *1–2*, s.2–7. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.10.001.

Garcia, E. M., Santos, J. S., Pereira, E. C., ja Freitas, M. B. J. G. (2008). Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. *Journal of Power Sources*, *185*(1), s.549–553. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.011.

Gianvincenzi, M., Mosconi, E. M., Marconi, M., ja Tola, F. (2024). Battery Waste Management in Europe: Black Mass Hazardousness and Recycling Strategies in the Light of an Evolving Competitive Regulation. *Recycling*, *9*(1). https://doi.org/10.3390/recycling9010013.

Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Takacova, Z., Havlik, T. ja Toro, L. (2012). Simultaneous recycling of nickel metal

hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations. *Journal of Power Sources*, 212, s.205–211. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.016.

Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L., ja Anderson, P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, *575*(7781), s.75–86. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5.

Harvey, D. (2013). P1: Standard Reduction Potentials by Element. [online] *Chemistry LibreTexts*. Saatavilla: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P1%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Element. [Viitattu 10.10.2025]

Hayagan, N., Gaalich, I., Loubet, P., Croguennec, L., Aymonier, C., Philippot, G., ja Olchowka, J. (2024). Challenges and Perspectives for Direct Recycling of Electrode Scraps and End-of-Life Lithium-ion Batteries. *Batteries & Supercaps*, *7*(6). https://doi.org/10.1002/batt.202400120.

IEA (2024). *Cobalt – Analysis*. [online] IEA. Saatavilla: https://www.iea.org/reports/cobalt. [Viitattu 18.11.2025]

Kalungi, P., Yao, Z., ja Huang, H. (2024). Aspects of Nickel, Cobalt and Lithium, the Three Key Elements for Li-Ion Batteries: An Overview on Resources, Demands, and Production. *Materials*, *17*(17). https://doi.org/10.3390/ma17174389.

Kargl-Simard, C., Huang, J.H. and Alfantazi, A.M. (2003). Electrical conductivity and density of CoSO4/H2SO4 solutions in the range of modern cobalt electrowinning electrolytes. *Minerals Engineering*, 16(6), pp.529–535. doi:https://doi.org/10.1016/s0892-6875(03)00059-1.

Kim, S., Bang, J., Yoo, J., Shin, Y., Bae, J., Jeong, J., Kim, K., Dong, P., ja Kwon, K. (2021). A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling. *Journal of Cleaner Production*, *294*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329.

Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P., ja Zaghib, K. (2020). Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond. *Materials*, *13*(3). https://doi.org/10.3390/ma13030801.

Leal, V. M., Ribeiro, J. S., Coelho, E. L. D., ja Freitas, M. B. J. G. (2023). Recycling of spent lithium-ion batteries as a sustainable solution to obtain raw materials for different applications. *Journal of Energy Chemistry*, *79*, s.118–134. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.08.005.

Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., ja Wu, B. (2010). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials*, *176*(1-3), s.288–293. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.

Li, X., Liu, S., Yang, J., He, Z., Zheng, J., ja Li, Y. (2023). Electrochemical methods contribute to the recycling and regeneration path of lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, *55*, s.606–630. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.12.022.

Liu, C., Lin, J., Cao, H., Zhang, Y., ja Sun, Z. (2019). Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, *228*, s.801–813. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304.

Liu, Z., Guo, X., Xu, Z., ja Tian, Q. (2024). Recent advancements in aqueous electrowinning for metal recovery: A comprehensive review. *Minerals Engineering*, *216*. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108897.

LME (2025). *LME Lithium Hydroxide CIF (Fastmarkets MB) | London Metal Exchange*. [online] Lme. Saatavilla: https://www.lme.com/en/Metals/EV/LME-Lithium-Hydroxide-CIF-Fastmarkets-MB#Price+graph [Viitattu 6.11.2025].

Lu, J., Dreisinger, D., ja Glück, T. (2018). Cobalt electrowinning – A systematic investigation for high quality electrolytic cobalt production. *Hydrometallurgy*, *178*, s.19–29. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.04.002.

Luo, Y.-h., Wei, H.-x., Tang, L.-b., Huang, Y.-d., Wang, Z.-y., He, Z.-j., Yan, C., Mao, J., Dai, K., ja Zheng, J.-c. (2022). Nickel-rich and cobalt-free layered oxide cathode materials for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, *50*, s.274–307. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.05.019.

Lupi, C., Pasquali, M., ja Dell'Era, A. (2005). Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. *Waste Management*, *25*(2), s.215–220. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.012.

Meshram, P., Pandey, B. D., ja Mankhand, T. R. (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, *150*, s.192–208. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012.

Meshram, P., Virolainen, S., Abhilash, A., ja Sainio, T. (2022). Solvent Extraction for Separation of 99.9% Pure Cobalt and Recovery of Li, Ni, Fe, Cu, Al from Spent LIBs. *Metals*, *12*(6). https://doi.org/10.3390/met12061056.

Mossali, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodrìguez, O., Pérez, J. M., ja Colledani, M. (2020). Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *Journal of Environmental Management*, *264*. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500.

Noah Chemicals. (2024). Cobalt Compounds: *Powering the Future of Battery Innovation*. [online] Saatavilla: https://www.noahchemicals.com/blog/cobalt-compounds-the-future-of-battery-technology/. [Viitattu 20.9.2025]

Porvali, A., Chernyaev, A., Shukla, S., ja Lundström, M. (2020). Lithium ion battery active material dissolution kinetics in Fe(II)/Fe(III) catalyzed Cu-H2SO4 leaching system. *Separation and Purification Technology*, *236*. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116305.

Prabaharan, G., Barik, S. P., Kumar, N., ja Kumar, L. (2017). Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries. *Waste Management*, *68*, s.527–533. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.007.

Rodrigues, B. V. M., Bukowska, A., Opitz, S., Spiewak, M., Budnyk, S., Kuśtrowski, P., Rokicińska, A., Slabon, A., ja Piątek, J. (2023). Selective electrochemical recoveries of Cu and Mn from end-of-life Li-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, *197*. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107115.

Schlesinger, M.E., Sole, K.C., Davenport, W.G. ja Alvear, G.R.F. (2021). Extractive metallurgy of copper. Amsterdam: Elsevier.

Sharma, I. G., Alex, P., Bidaye, A. C., ja Suri, A. K. (2005). Electrowinning of cobalt from sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, *80*(1-2), s.132–138. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.08.003.

Shen, K., Yuan, C., ja Hauschild, M. (2023). Direct recycling of lithium ion batteries from electric vehicles for closed-loop life cycle impact mitigation. *CIRP Annals*, *72*(1), s.13–16. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2023.04.033.

Shin, S.M., Joo, S.-H., Shin, D., Lee, D.S. ja Wang, J.-P. (2018). Manufacture of Co metal and EMD from Spent Li-ion Batteries by One-pot Electrowinning Process. *Jst.go.jp*, [online] s.551. doi:https://doi.org/10.14912/jsmcwm.29.0_551.

US Department of Energy (2023). How Lithium-ion Batteries Work. [online] *Energy.gov*. Saatavilla: https://www.energy.gov/energysaver/articles/how-lithium-ion-batteries-work. [Viitattu 20.9.2025]

Vegliò, F., Quaresima, R., Fornari, P., ja Ubaldini, S. (2003). Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management*, *23*(3), s.245–252. https://doi.org/10.1016/s0956-053x(02)00157-5.

Velázquez-Martínez, O., Valio, J., Santasalo-Aarnio, A., Reuter, M., ja Serna-Guerrero, R. (2019). A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, *5*(4). https://doi.org/10.3390/batteries5040068.

Vieceli, N., Reinhardt, N., Ekberg, C., ja Petranikova, M. (2020). Optimization of Manganese Recovery from a Solution Based on Lithium-Ion Batteries by Solvent Extraction with D2EHPA. *Metals*, *11*(1). https://doi.org/10.3390/met11010054.

Virolainen, S., Wesselborg, T., Kaukinen, A., ja Sainio, T. (2021). Removal of iron, aluminium, manganese and copper from leach solutions of lithium-ion battery waste using ion exchange. *Hydrometallurgy*, *202*. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105602.

Wilke, C., Werner, D. M., Kaas, A., ja Peuker, U. A. (2023). Influence of the Crusher Settings and a Thermal Pre-Treatment on the Properties of the Fine Fraction (Black Mass) from Mechanical Lithium-Ion Battery Recycling. *Batteries*, *9*(10). https://doi.org/10.3390/batteries9100514.

Yun, S., ja Hwang, G. (2025). Iron removal and valuable metal recovery from spent lithium-ion batteries (LIBs) using solvent extraction after bioleaching. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *144*, s.672–678. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.10.013.

Zou, Y., Chernyaev, A., Seisko, S., Sainio, J., ja Lundström, M. (2024). Removal of iron and aluminum from hydrometallurgical NMC-LFP recycling process through precipitation. *Minerals Engineering*, *218*. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109037.

Liite 1

Taulukko 5. Eri tutkimuksissa käytettyjä olosuhteita ja saatuja tuloksia talteenottoelektrolyysissä.

Metalli	Elektrolyytin pH	Elektrolyytti, Lisäaine	T (°C)	$J\ (A/m^2)$	Katodi/Anodi	η (%)	Lähde
Ni	$3-3{,}2$	H_2SO_4, H_3BO_3	50	250	SS/Pb-8 % Sb	87	Lupi ym. (2005)
Cu, MnO_2	0,5	H_2SO_4 $/H_2O_2$	25	1600	Teräs/ Hiilipaperi	84,9 Cu	Rodrigues ym. (2023)
Co	$4-4{,}2$	$H_2SO_4, Co,$ $Mn,$ $(NH_4)_2SO_4$	50	250	SS/Pb-8 % Sb	96	Lupi ym. (2005)
Co, MnO_2	$2-2{,}5$	H_2SO_4, Co^{2+} $+ Mn^{2+},$ $Cu^{2+}, NaOH$	90	200	SS/Pb	96	Prabaharan ym. (2017)
Co	$3-4$	Na_2SO_4 $+ Co$	60	400	SS/Pb-8 %Sb	97	Sharma ym. (2005)

Liite 2

Taulukko 6. Eri tutkimusten tuloksia pilot-testeistä ja suurempien mittakaavojen kokeista talteenottoelektrolyysillä.

Metalli	Elekt-rolyytin pH	Elekt-rolyytti, lisäaine	T (°C)	$J\ (A/m^2)$	Ka-todi/Anodi	η (%)	Lähde
Co, EMD	> 2	H_2SO_4, $CoSO_4$ + $MnSO_4$	-	-	SS /Pb-7 %Sb	> 90	Shin ym. (2018)
Co, MnO_2	$2 - 2{,}5$	H_2SO_4 + Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, $NaOH$	90	200	SS/Pb	96	Prabaharan ym. (2017)
Ni	$3{,}5 - 3{,}8$	$NiSO_4$, Na-lauryyli-sulfaatti	65	200 – 230	Ni/Pb	93	Crundwell ym. (2011)
Ni	$1{,}4 - 2$	$NiCl_2$	60	260	Ni/Ti	$98 - 99$	Crundwell ym. (2011)
Ni, Co	4	$NiSO_4$, H_3BO_3 Na_2SO_4	50	250	SS/Pt-Ir-Ti	> 95	Bertuol ym. (2012)