



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU



UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ
KOKKOLA UNIVERSITY CONSORTIUM
CHYDENIUS

1

ALKALIPARISTOJEN KIERRÄTYS: HAASTEET JA MAHDOLLISUUDET

Professori Ulla Lassi
Oulun yliopisto, Kestävän kemian tutkimusyksikkö



JOHDANTO

- Alkaliparistoja on noin 75-85 massa-% kaikesta kierrätettävästä paristomassasta
- Jokainen suomalainen käyttää noin 9 alkaliparistoa vuodessa ->reilut 50 milj. paristoa
- EU:n alueella alkaliparistojäte on käsitelty metallisulatoissa (korkealämpötilaprosessi)
- Sulattoja on viime vuosina suljettu
- Paristodirektiivin mukainen kierrätysaste tulee olla 45% vuoteen 2016 mennessä
- Uusia ratkaisuja kaivataan kipeästi alkaliparistojätteen kierrättämiseksi

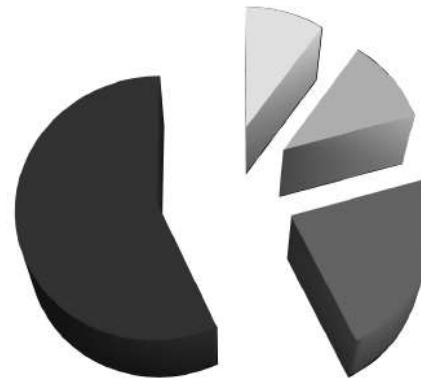




ALKALIPARISTOJEN KEMIAA - MITÄ VOIDAAN KIERRÄTTÄÄ?

- Alkaliparistojen valmistus kuormittaa ympäristöä nimenomaan raaka-aineiden, eli mangaanidioksidin, sinkin ja teräksen tuotannon kaivos- ja jalostusvaiheessa
- Paristojen sisältämät metallit on järkevä kierrättää uudelleen käyttökelpoisiksi materiaaleiksi
- Nykyisellään rauta ja osa sinkistä voidaan hyödyntää -> kierrätysaste on alhainen ja käsittelymaksu on korkea

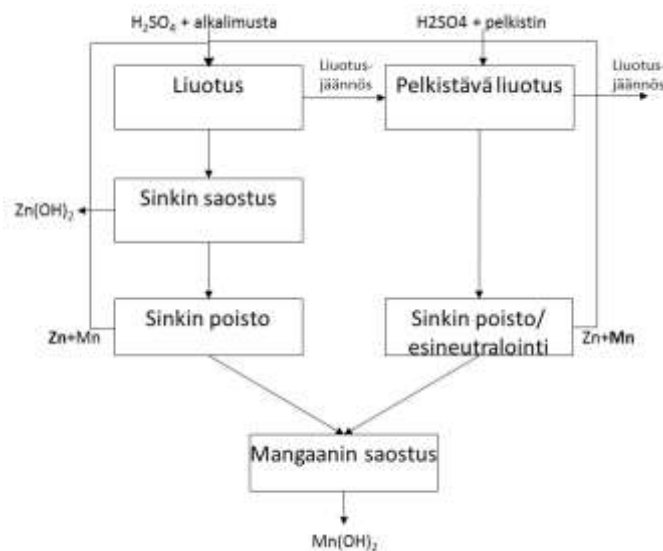
Komponentti	Osuus alkaliparistossa
MnO ₂	37 %
Zn	16 %
H ₂ O	9 %
Fe	23 %
C	4 %
KOH	5 %
ZnCl/NH ₄ Cl	-
Muut	6 %



- Katodiseos (mangaanidioksidi, grafiitti) 57,0 %
- Anodi (sinkkijauhe) 22,5 %
- Teräskuori 10,8 %
- Muut 9,7 %



SINKIN JA MANGAANIN TALTEENOTTO ALKALIPARISTOISTA



- Alkalimustamassan hydrometallurgiseen käsittelyyn on olemassa useita patentoituja, toimivia ratkaisuja, mutta ...

- ne ovat teolliseen tuotantoon liian monivaiheisia
- tuottavat suuren määrän jättevettä
- kustannustehokkuus puuttuu

Patent (Recupyl) (2003) Recycling used electric cells by hydrometallurgical treatment, WO 03021708

Ferella *et al.* (2010) Extraction of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries by Citric-Sulphuric Acid Solution, International Journal of Chemical Engineering, , vol.2010, p. 1-13,. doi:10.1155/2010/659434.

Furlani *et al.* (2009) *Hydrometallurgy* 99 (1-2), 115-118.

Tynjälä, Kauppinen, Lassi (2016) Leaching and Precipitation of Zinc and Manganese Sulphates from Spent Alkaline Batteries, käsikirjoitus

Ferella *et al.* (2008) Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries, Journal of Power Sources, 183 805-811



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

UUSI SINKKI-MANGAANILANNOITEHIVENAINE ALKALIPARISTOISTA

- Alkaliparistoille oma, erillinen käsittelylinja perustuen AkkuSerin patentoimaan kuivakäsittelytekнологiaan (2014-)
- Alkalimustalle uusi kemiallinen käsittelyprosessi (2015-), ei erillistä sinkin/mangaanin erotusta, ei jätevesikuormitusta, huoneenlämpötila
- Käyttö: lannoitehivenaineena ”Tracemix” (Zn, Mn, S, K)
- Lannoitekokeet (kesä 2015, Luke)



Kuva: Luke



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU



YHTEENVETO

- Alkaliparistojätteen käsittelylle voidaan löytää uusi kustannustehokas prosessi, jossa lopputuotteena muodostuu lannoitehivenaineeksi soveltuvaa liuosta/kiintoainetta
- Edut: huoneenlämpötilassa tapahtuva prosessi alkalimustalle, ei jätevesikuormaa, liuotusjäännös (org) polttoon, voidaan saavuttaa >90 % kierrätysaste alkalimustalle ja erottaa haitta-aineet
- Haitat: Vaatii ehdottoman puhtaan paristolajittelun

ALKALIPARISTOT JA NIIDEN SISÄLTÄMÄT Zn, Mn, K
KIERRÄTETÄÄN LÄHITULEVAISUUDESSA
LANNOITEHIVENAINEEKSI

TEOLLISTEN SIVUTUOTTEIDEN JA JÄTTEIDEN HYÖDYNTÄMINEN VEDENPUHDISTUKSESSA

Professori Ulla Lassi
Oulun yliopisto, Kestävän kemian tutkimusyksikkö

TEOLLISUUDEN JÄTEMATERIAALIT VEDENPUHDISTUKSESSA

Terästeollisuus



Masuunikuona



Sorbentit (geopolymeeri)

Kaoliniitti



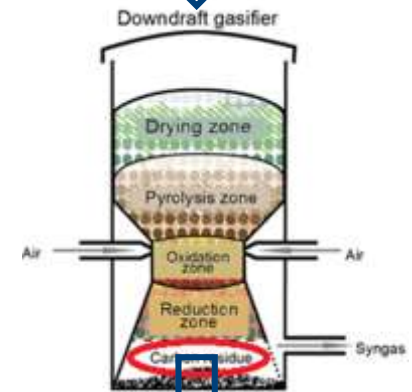
Kalsinointi 600°C:ssa



Metakaoliini



Biomassa



Hiilijäännös



Sorbentit



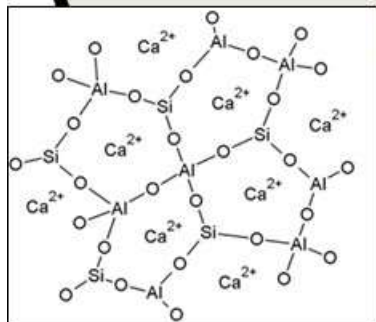
Geopolymeerit

Amorfisia
alumiinisilikaatteja

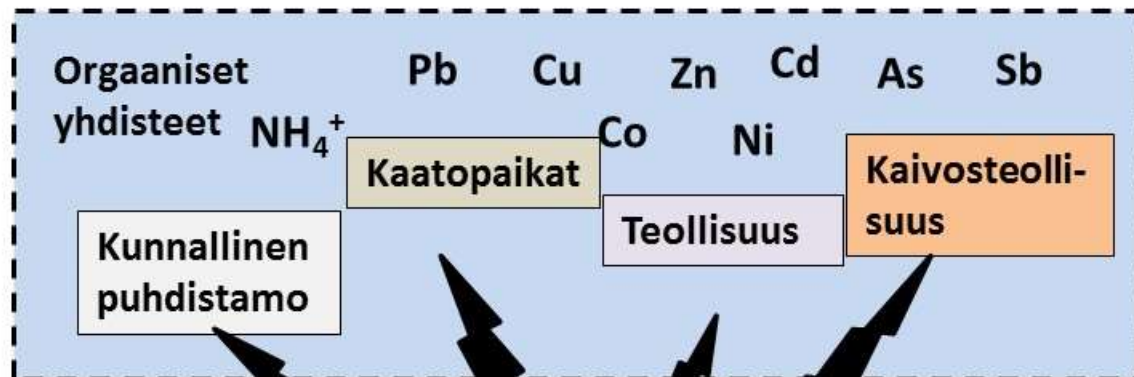
Raaka-aineet=

Teollisuuden sivutuotteita tai luonnonmineraaleja:

- Kaoliniitti / metakaoliini
- Masuunikuona
- Lentotuhka
- Paperiteollisuuden kuituliete



Vesien käsittely & metallien talteenotto



Geopolymeerit

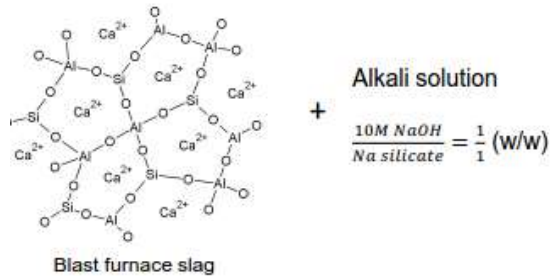
Prosessointi

- Miedot reaktioolosuhteet
- Yksinkertainen prosessi: esim. granulointi



Teollisten sivutuotteiden ja jätteiden (esim tuhkat) hyödyntäminen uusiksi tuotteiksi

1. Sorbent material synthesis



Mixing (solid:liquid ratio 3:2), vibrating and consolidating at room temperature



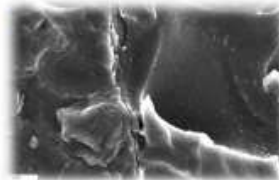
Blast furnace slag geopolymer

Crushing, sieving, washing



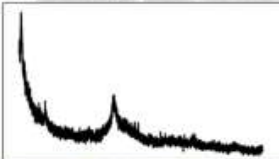
2. Characterization of sorbents

Specific surface area (BET isotherm)



Pore volumes (BJH method)

Morphology (SEM-EDS)



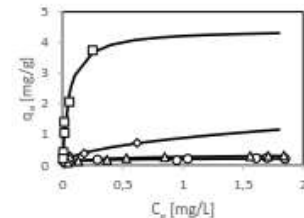
Chemical composition (XRF and FTIR)



Crystalline phase identification (XRD)

3. Batch sorption experiments with real mine effluent

Over 90 % simultaneous removal of Ni, As and Sb can be achieved with blast furnace slag geopolymer.



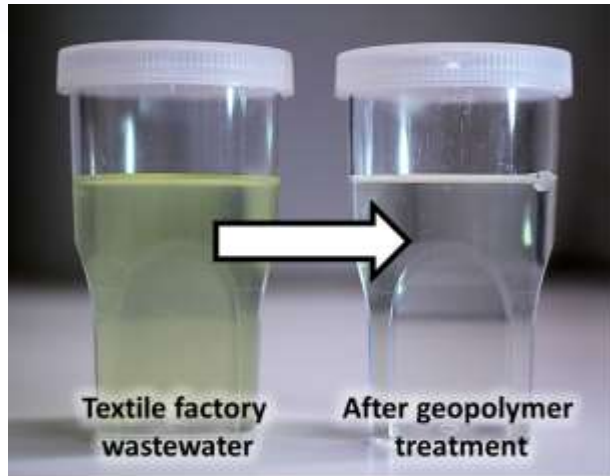
Isotherm and kinetics modelling

Spiked mine effluent with 2 mg/L Ni, As and Sb.

Determination of the effects of pH, contact time and sorbent dose on the sorption.

Luukkonen et al. (2015)
Runtti et al. (2016)





Tekstiiliteollisuuden jätevesien puhdistus geopolymeerillä

**KÄYTETTY GEOPOLYMEERI SOVELTUU
MM. BETONIN JA SEMENTIN RAAKA-
AINEEKSI**

Luukkonen et al. (2015) Applied Clay Sciences 119, 266-276.
Luukkonen et al. (2015) Journal of Environmental Management 166, 579-588.
Runtti et al. (2016) Journal of Hazardous Materials (revised for publication)

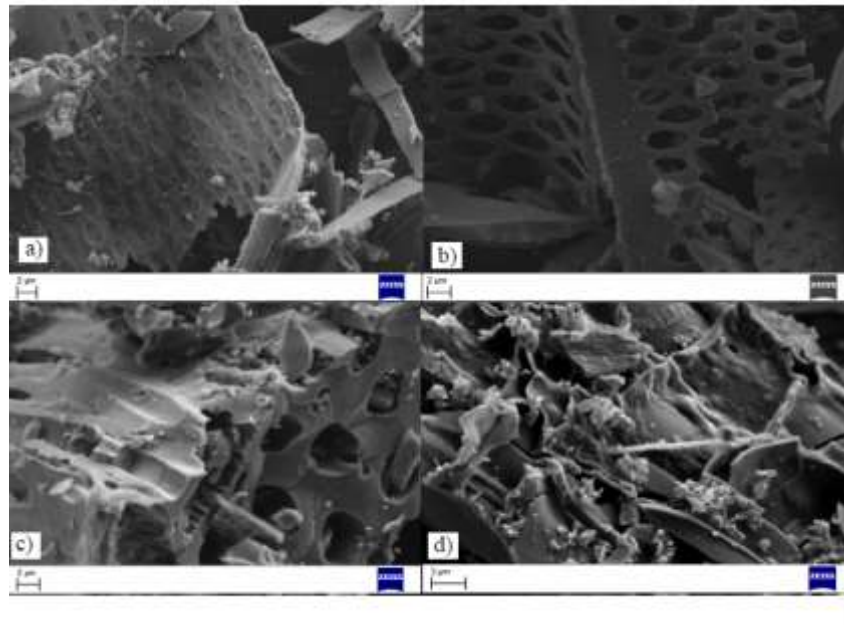
Metallien poistoon (Ni, As, Sb) kaivosvesistä ja metalliteollisuuden prosessivesistä (masuunikuonapolymeeri, poistoteho yli 90%)



Ammoniumtyypen poistoon kaatopaikkojen suotovesistä (metakaoliinigeopolymeeri, poistotehokkuus >95%)



UUDET BIPOHJAISET VEDENKÄSITTELYMATERIAALIT

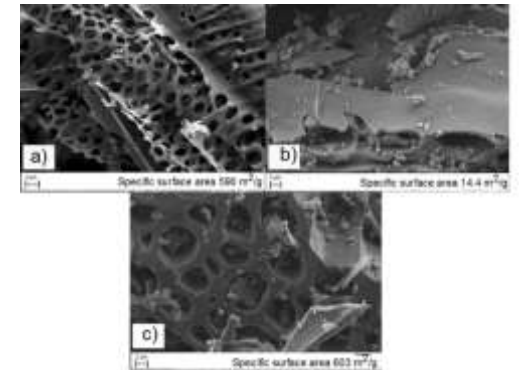
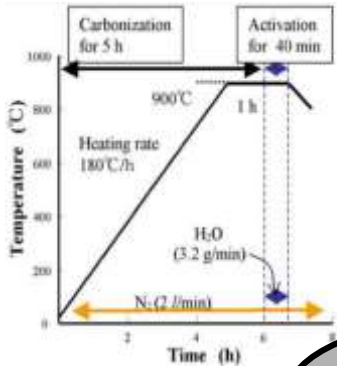


Tavoitteet:

- Kehittää hiilipohjaisia vedenkäsittelykemikaaleja lignoselluloosapohjaisista materiaaleista (mm. turve, sahanpuru, ligniini) hyödyntämällä termokemiallisia käsittelymenetelmiä
- Kehittää kustannustehokkaita adsorbenttimateriaaleja teollisuuden jätevesien puhdistukseen ja arvoaineiden talteenottoon (raskasmetallit, orgaaninen materiaali, sulfaatti, ravinteet)



ACTIVATED CARBON FROM FINNISH BIOMASS AND INDUSTRIAL RESIDUES



Carbonization

Activation

Activated carbon

Reuse

Regeneration!

e.g. sawdust, sidestreams, peat



Excellent results:

- Tailored properties for carbons, use of CO₂ as activating chemical
- Removal of heavy metals and sulphate (mine waters, industrial wastewaters)
- Removal of pharmaceutical residues

YHTEENVETO

- Teollisuuden sivutuotteita ja jätemateriaaleja voidaan käyttää raaka-aineena valmistettaessa uusia vedenpuhdistusmateriaaleja poistamaan ja talteenottamaan kationeja (metallit) ja anioneja (ammoniumtyppi, fosfaatti, nitraatti, sulfaatti)
 - Geopolymeerit
 - Biomassapohjaiset adsorbentit
 - Teollisuuden hiilipitoiset jätteet
- Esimerkiksi hiilijäännös energiantuotannosta, silikaattipohjainen sivutuote kaivosteollisuudesta ja biopolymeerit (sahanpuru, turve, olki) toimivat käsittelyn jälkeen adsorbentteina
- Käsittely voidaan tehdä fysikaalisesti tai kemiallisesti, jotta adsorbenttien selektiivisyys paranee
- Regeneroinnilla saadaan adsorboidut yhdisteet talteen ja adsorbentti uudelleen käyttöön

