



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Øget ressourcegenvinding ved forbedret karakterisering af affaldsbatterier

Miljøteknologisk udviklings- og
demonstrationsprogram 2012

Miljøprojekt nr. 1627, 2014

Titel:

Øget ressourcegenvinding ved forbedret karakterisering af affaldsbatterier

Redaktion:

FORCE Technology
Jan Sletsgaard, Sensor Innovation
Niels Hald Pedersen, Kemi og plast

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2014

ISBN nr.

978-87-93283-39-8

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

| | |
|--|-----------|
| Forord | 5 |
| Konklusion og sammenfatning | 6 |
| Summary and Conclusions | 8 |
| 1. Indledning | 9 |
| 1.1 Baggrund | 9 |
| 1.2 Dette projekt | 10 |
| 2. Resultater | 11 |
| 2.1 Li-Ion..... | 13 |
| 2.2 NiMH..... | 16 |
| 3. Tekniske konklusioner | 17 |
| 4. Formidling af resultater | 18 |
| 5. Alternative sorteringssystemer og metoder | 19 |
| 5.1 Induktion..... | 19 |
| 5.1.1 Vurdering af induktion ifht. PGNAA..... | 19 |
| 5.2 Vision..... | 19 |
| 5.2.1 Vurdering vision ifht. PGNAA | 20 |
| 5.3 Røntgen | 20 |
| 5.3.1 Vurdering røntgen ifht. PGNAA | 20 |
| 5.4 Håndsortering..... | 20 |
| 5.4.1 Vurdering af håndsortering ifht. PGNAA..... | 21 |
| 6. Økonomiske overvejelser angående batterikemier | 22 |
| 7. Kommercielle udsigter | 24 |
| 7.1 Konklusion på de kommercielle udsigter | 25 |
| 8. Teori | 26 |
| 8.1 Teori og teknisk metodebeskrivelse | 26 |
| 8.2 PGNAA | 26 |
| 8.2.1 Lidt neutronfysik..... | 26 |
| 8.2.2 Egnede stoffer i PGNAA-sammenhæng..... | 27 |
| 8.2.3 Forventede batterikemier | 31 |
| 8.3 Apparatudformning | 32 |
| 8.4 Apparatsammenfatning..... | 34 |
| 8.5 Signalbehandling | 34 |
| 9. Forsøg | 36 |
| 9.1 Forsøgsbeskrivelse/målemetode..... | 36 |
| 9.1.1 PGNAA-målinger | 36 |
| 9.1.2 Kontrolmålinger | 36 |
| Referencer | 37 |

| | | |
|-----------------|--------------------------------|-----------|
| Bilag 1: | Prompt gamma data | 38 |
| Bilag 2: | Batteridata | 40 |
| Bilag 3: | Kontrolmålinger | 47 |

Forord

Dette projekt er gennemført i perioden 2012-14 under Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram.

Projektet er en videreførelse af to tidligere projekter om udvikling af Prompt Gamma Neutronaktiveringsanalyse (PGNAA), som kan anvendes til at identificere en række grundstoffer i forskellige typer af produkter.

Projektet er gennemført af Force Technology, hvor Jan Sletsgaard har været projektansvarlig, med Niels Hald Petersen som primær projektudførende og endelig med analyseassistance fra Afdelingen for Kemi og Plast til XRF-analyserne.

Igennem projektperioden har projektet været assisteret af Jakob Høy Thomsen fra Stena Recycling A/S samt fulgt af Anne Nielsen fra Miljøstyrelsen.

Konklusion og sammenfatning

For effektiv ressourcegenindvinding vil en forudsætning som regel være at de stoffer, der skal genindvindes, som minimum kan identificeres. Uden denne identifikation vil arbejdet med at sortere og opkoncentrere værdifulde stoffer, og evt. fjerne skadelige stoffer, besværlig- eller umuliggøres. Omvendt vil en effektiv identifikation kunne forbedre økonomien i genindvindingen og dermed gøre den mere attraktiv.

De stoffer, der ved indgangen til dette projekt blev bedømt som særligt interessante, var en række af de sjældne jordarter.

Denne rapport udgør sammenstillingen af resultaterne opnået under projektet ”Øget ressourcegenvinding ved forbedret karakterisering af affaldsbatterier”, hvor idéen netop er, at en forbedret identifikation af de individuelle batterityper, kan lede til bedre sortering og dermed forhåbentlig bedre økonomi i indsamling af affaldsbatterier.

De overordnede konklusioner fra projektet er som følger:

- Lithium-Ion-batterierne kan skelnes i to grupper, baseret på deres koboltindhold.
- Resultaterne fra NiMH er basalt set uden brugbar konklusion.

Den første konklusion er umiddelbart anvendelig, mens den sidste konklusion giver en åbning for videre undersøgelser.

Projektet har vist at Li-Ion batterier nu kan skelnes på baggrund af deres indhold af kobolt (Co). Denne konklusion er sandsynligvis af umiddelbar økonomisk værdi, da netop koboltholdige Li-Ion batterier synes at have en positiv værdi.

Endelig må det konstateres at der på området NiMH-batterier ikke er konklusioner der umiddelbart kan bruges til automatiseret sortering. Dette er i nogen grad en overraskelse, al den stund at det var netop disse batteriers (teoretiske) indhold af sjældne jordarter, der udgjorde en væsentlig del af begrundelsen for at begynde dette projekt. Årsagen til dette er i nogen grad at de tilgængelige prøver ikke har haft et signifikant indhold af de eftersøgte sjældne jordarter.

Dette betyder dog ikke at en automatisk sortering af NiMH-batterier i undertyper er umulig, men blot at der tilbagestår en del arbejde før dette er muligt.

Projektets resultater er stærke nok til at danne basis for en evt. senere apparatkonstruktion. Et sådant apparat vil i givet fald kunne sætte en operatør i stand at sortere en strøm af affaldsbatterier i følgende fraktioner:

- NiCd (kendt fra tidligere projekt)
- Li-Ion med højt koboltindhold
- Li-Ion lavt højt koboltindhold
- NiMH
- Andre

Sortering på baggrund af indhold af sjældne jordarter er ikke blevet opnået, men synes i den nuværende situation heller ikke at være efterspurgt.

Summary and Conclusions

The project result can be summarised as having reached one immediately useful conclusion and one opening for further study:

- Li-Ion batteries can be sorted according to their cobalt content.

This conclusion is in all likelihood of immediate economic value, since cobalt rich Li-Ion batteries seem to have a positive economic value.

Further, it must be noted that the investigations into NiMH batteries did not achieve results that can form a basis for automated sorting. This is a surprise as the (theoretical) content of rare earth elements in these battery types in the first place constituted a significant part of the reason for starting the project.

This does, however, not mean that automated sorting of NiMH batteries into subtypes is impossible; merely that work remains to be done.

1. Indledning

1.1 Baggrund

Sortering af affaldsbatterier med Prompt Gamma Neutronaktiveringsanalyse, også omtalt som PGNAA (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis), som benyttet under dette projekt, er det seneste af en række projekter på FORCE Technology der har benyttet denne teknik.

Det første projekt var rettet mod metalliske tilsatser i trykimprægneret træ; kobber(Cu), krom(Cr), arsen(As) og bor(B). Som en sidegevinst ved dette projekt blev de indledende undersøgelser af cadmium(Cd) og klor(Cl) foretaget, og det blev indset at disse var potentielt meget velegnede til identifikation med denne teknik.

Det blev derfor besluttet yderligere at undersøge om cadmium og klor rent faktisk var velegnede nok til at begrunde konstruktion af et apparat til detektion af disse stoffer, med basis i PGNAA-teknikken. Projektet bekræftede de to stoffers egnethed til konstruktion af apparater med PGNAA som identifikationsprincip og det blev også under dette projekt indset at cadmium i batterier var et oplagt måleemne; både pga. koncentrationerne og det potentielle miljømæssige problem NiCd-batterier udgør.

Begge disse første projekter, der involverede PGNAA-teknikker, blev støttet af Miljøstyrelsen.

Arbejdet med automatisk sortering af affaldsbatterier og udvikling af et apparat klart til industriel brug blev for alvor begyndt og afviklet under EcoSort-projektet der løb fra 2009 til 2013, under hvilket der blev udviklet et apparat, der er i stand til at sortere NiCd-batterier ud af en blandet strøm af affaldsbatterier.

EcoSort-projektet opererede på batterier af typen og størrelsen der benyttes til f.eks. elektrisk værktøj eller bærbare PC'er og gjorde det ud fra to erkendelser: For det første var detektion lettere at opnå pga. den større mængde, hvad der gjorde apparatet billigere og lettere at designe og konstruere, og for det andet fordi en meget stor del af tonnage af den samlede mængde affaldsbatterier lå i denne kategori. Man får altså en meget stor gevinst ved en forholdsvis lille indsats, hvis man fokuserer på denne type, store batterier.

Ydermere forholder det sig således at netop PGNAA-teknologien, i lighed med en del andre nukleare metoder, er forholdsvis let at skalere. Dvs. at ud fra et design udviklet til store batterier, kan der med forholdsvis begrænset indsats designes og konstrueres apparater der kan tage både større og mindre batterityper. Prisen bliver selvfølgelig i sidste ende den dominerende faktor, men skalerbarheden betyder her at der er forholdsvis langt til de fysiske begrænsninger af denne type apparater.

I kølvandet på EcoSort-projektet og den dertil hørende øgede forståelse og kunnen indenfor teknikken, blev opmærksomheden rettet mod en række andre grundstoffer der på papiret er særligt egnede til detektion med PGNAA, nemlig visse af de sjældne jordarter (også kaldet Rare Earth Elements, REE).

Med EU's rapport i 2011 "Critical Metals in Strategic Energy Technologies. Assessing Rare Metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies" [1], bliver der yderligere peget på

13 kritiske metaller af betydning for udvikling og udnyttelse af alternativer energiformer, som gør identifikation af stofferne interessant.

Da nogle batterityper, specielt NiMH, kan indeholde en hel del REE var det derfor nærliggende at udforske mulighederne for at benytte disse til at forsøge separation af affaldsbatterierne i flere undergrupper. Som en sidegevinst ved tidligere udført arbejde var det kendt, at både Li-Ion og NiMH batterier sandsynligvis ville kunne inddeles i flere undergrupper, baseret på deres PGNAA respons. Da det også var kendt, at nogle genbrugsbatterityper havde en positiv kilopris mens andre en negativ, ville udviklingen af et apparat der kunne sortere affaldsbatterier i undergrupper potentielt kunne øge rentabiliteten i batterisorteringen. Øget rentabilitet udgør et incitament til øget genanvendelse i denne sammenhæng og således potentielt en miljømæssig gevinst. Øget genanvendelse af REE kunne også betyde formindsket afhængighed af import af disse stoffer.

1.2 Dette projekt

På denne baggrund blev der under Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram i 2012 bevilget penge til gennemførelse af dette projekt. Projektet blev inddelt i 5 ikke fuldstændigt sekventielle dele:

- A. Projektledelse og eksterne møder
- B. Identifikation af potentielt værdiskabende grundstoffer i affaldsbatterier
- C. Udvikling af metoder til differentiering af eksisterende typer og undertyper
- D. Forsøg med implementering i eksisterende apparat
- E. Vurdering af mulige alternative sensorsystemer
- F. Afrapportering og formidling

I praksis viste det sig, efter en række indledende forsøg, at punkterne B og C var så koblede at de reelt udgjorde en samlet opgave. Denne opgave har, som ventet, været projektets helt centrale og den der har krævet flest ressourcer.

Selve udviklingsarbejdet i dette projekt har været koncentreret i tre hovedspor:

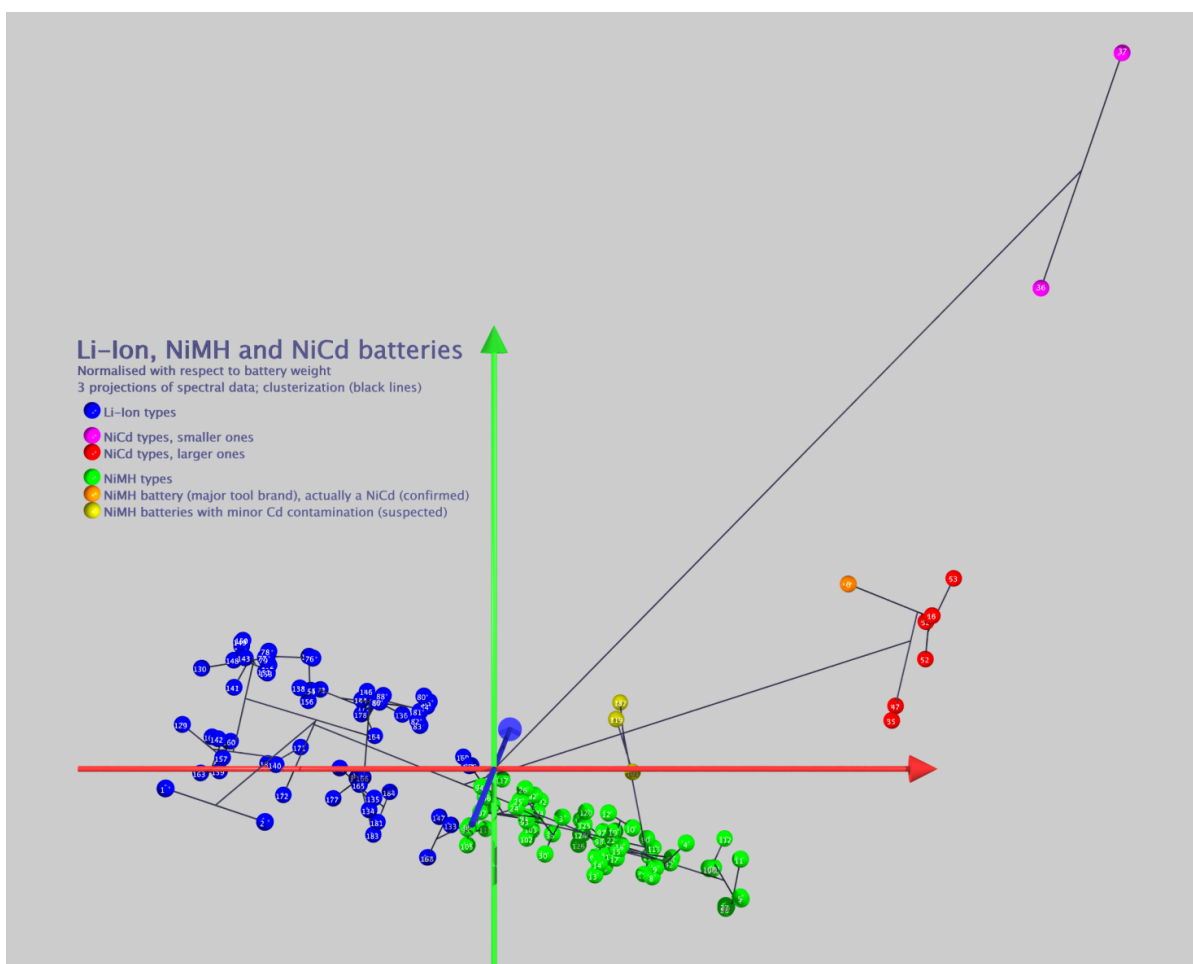
- Teoretisk udredning af hvilke prompte gammalinjer der kunne forventes ved måling. Dog var en del af dette arbejde allerede lavet, da de indledende betragtninger på det teoretiske område jo i højgrad danner basis for overhovedet at ville begynde på dette projekt.
- Egentlige forsøg. De til rådighed værende batterier er blevet målt igennem med det eksisterende apparatur af flere omgange, for at kunne opsamle tilstrækkeligt med data til at nå de eftersøgte konklusioner. I dette trin ligger også et væsentligt arbejde med at kategorisere batterierne ud fra deres mere let tilgængelige karakteristika (type ifølge etiket, vægt osv.)
- Endelig har hovedarbejdet i projektet ligget i udviklingen af de matematiske databehandlingsmetoder der er det centrale element i projektet; det element der gør identifikation af batterierne mulig.

Det bemærkes at der intet arbejde med udvikling af hardware eller signalopsamling har været i projektet. Apparatet blev udviklet under EcoSort-projektet og nærværende projekt står på skuldrene heraf.

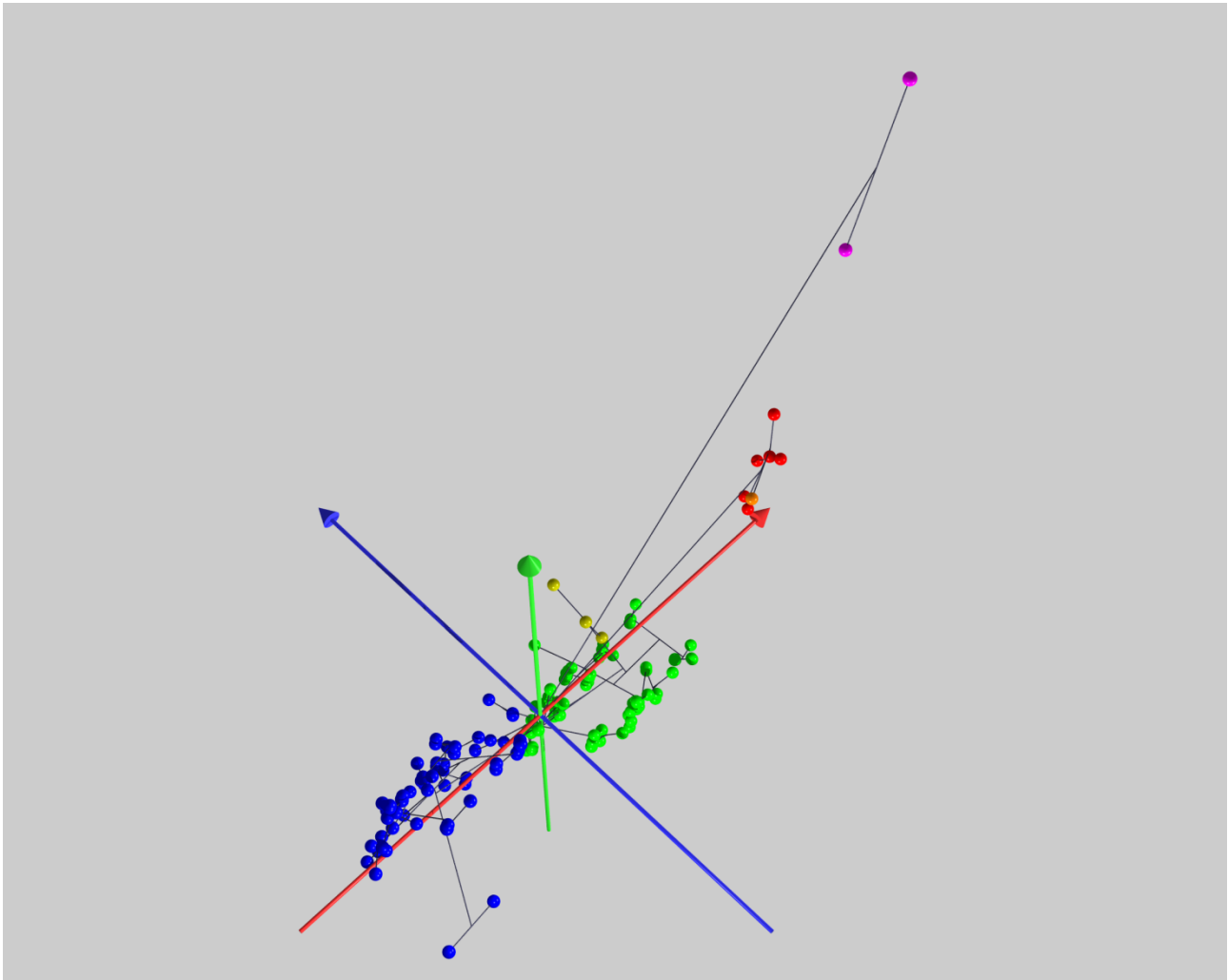
2. Resultater

Nedenfor er vist det overordnede resultat af projektet, nemlig en fremstilling af alle måleresultater i et enkelt plot, Figur 1.

Plottet, vist i 3 dimensioner, repræsenterer en reduktion af måledata (principal component analysis – se mere herom i (8.5)), således at disse tre dimensioner afspejler størst mulig af den i måledata værende systematiske varians. Plottet forsøger således at kondensere, hvilken forskel måleapparatet ser på de forskellige emner. Signalet fra hvert emner er normaliseret i forhold til vægt, og viser således sammensætning snarere end størrelse.



Samme plot set fra oven/venstre:



FIGUR 1A/B: VISNING AF ALLE MÅLTE DATA I ET PLOT; SIGNATURFORKLARING NEDENFOR.

Farvekodningen i plottet er som følger:

| Farve | Betydning |
|---------------|---|
| Blå | Li-Ion-batterier |
| Pink | Små NiCd-batterier |
| Rød | Store NiCd-batterier |
| Grøn | NiMH-batterier |
| Orange | Et batteri mærket som "NiMH" men er faktisk et NiCd-batteri |
| Gul | NiMH-batterier med cadmiumkontaminering |

TABEL 2-1: FARVEKODER TIL FIGUR 1

Det ses i Figur 1 at man klart kan skelne de 3 hovedtyper i undersøgelsen, NiMH, Li-Ion og NiCd.

Det ses også at NiCd skiller sig markant ud fra andre typer, hvad man også ville forvente givet cadmiums neutronegenskaber. Man ser også at små NiCd-batterier ser ud til at skille sig mere ud end de store. Dette er en ulinear effekt af cadmiums neutronegenskaber, der betyder at mindre batterier, pga. forholdet mellem overflade og volumen, giver mere signal pr vægtenhed. Det er også klart at ikke blot NiCd-batterierne skiller sig ud. Li-Ion og NiMH-typerne er fuldstændigt separerede. For begge grupper ses en deling i to ca. lige store undergrupper (tydeligst

på Figur 1B). For NiMH ses endvidere en mindre gruppe kontamineret med cadmium (antageligvis en følge af genbrugt nikkel fra oparbejdning af NiCd/NiMH-typer).

Det bemærkes, at det er fristende at antage, at akserne udgør signal fra de dominerende stoffer i batterierne. Selvom dette i visse tilfælde er rigtigt, er det mest korrekt at se akserne som en matematisk abstraktion, idet de kan opfattes som de retninger, der gør det lettest at se meningsfyldte forskelle i datasættet.

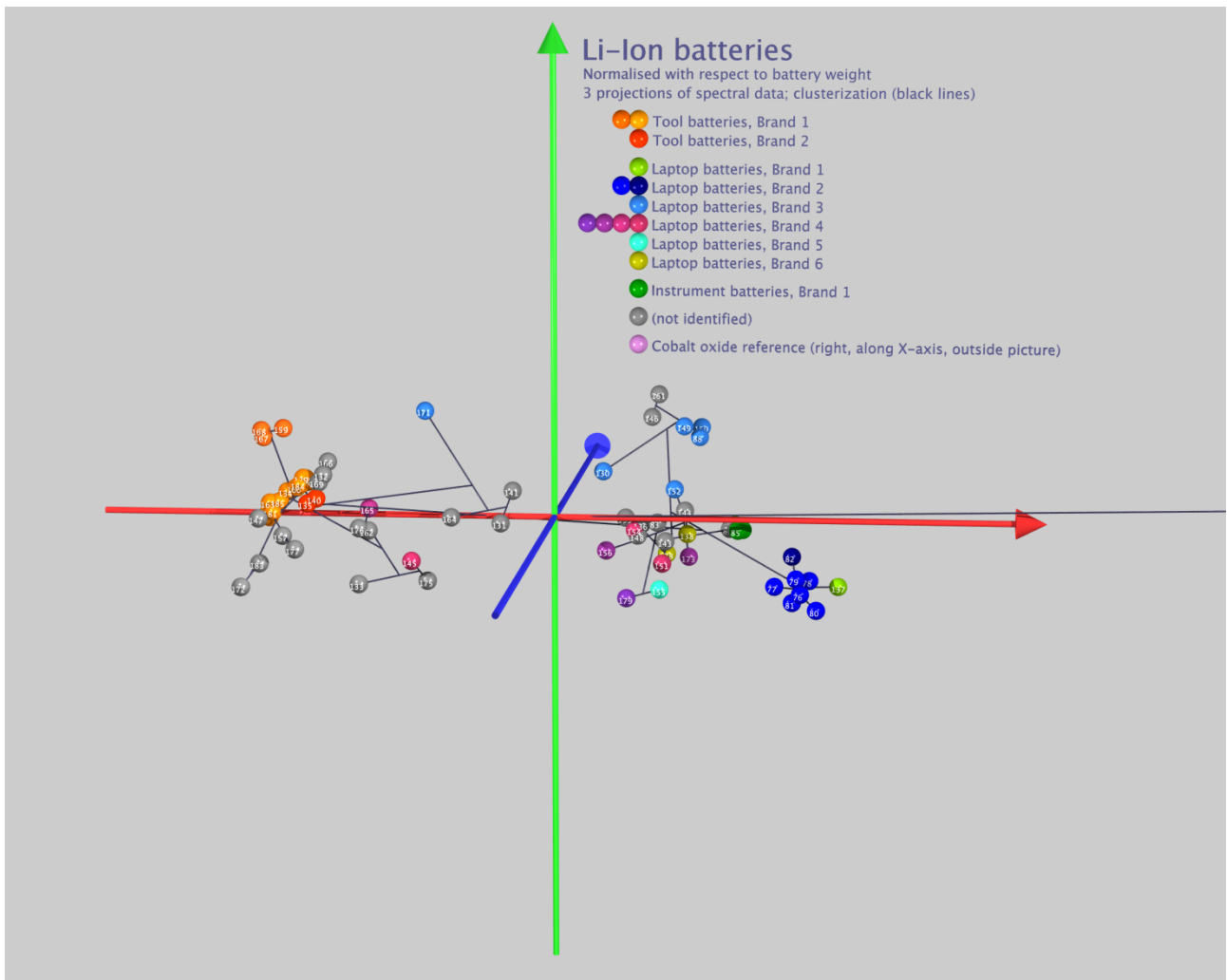
2.1 Li-Ion

Nedenfor er angivet resultaterne udelukkende for Li-Ion batterierne. Batterierne fordeler sig groft sagt efter, om de er fra elektrisk værktøj eller fra bærbare computere, men med et par interessante tilføjelser.

Farvekodningen i Figur 2 kan læses af selve plottet, men det interessante er her ikke den præcise farvekodning, men den gruppering der ses. Man ser at punkterne optræder i grupper med samme farve. Dette betyder at forskellige batterier fra samme fabrikant viser ensartede resultater. Dette er ikke hverken overraskende eller specielt interessant i sig selv, da man må formode at i det mindste de store fabrikanter tilstræber ensartethed om ikke andet af kvalitetsårsager, men det viser at målemetoden producerer resultater der er konsistente, hvad der er essentielt.

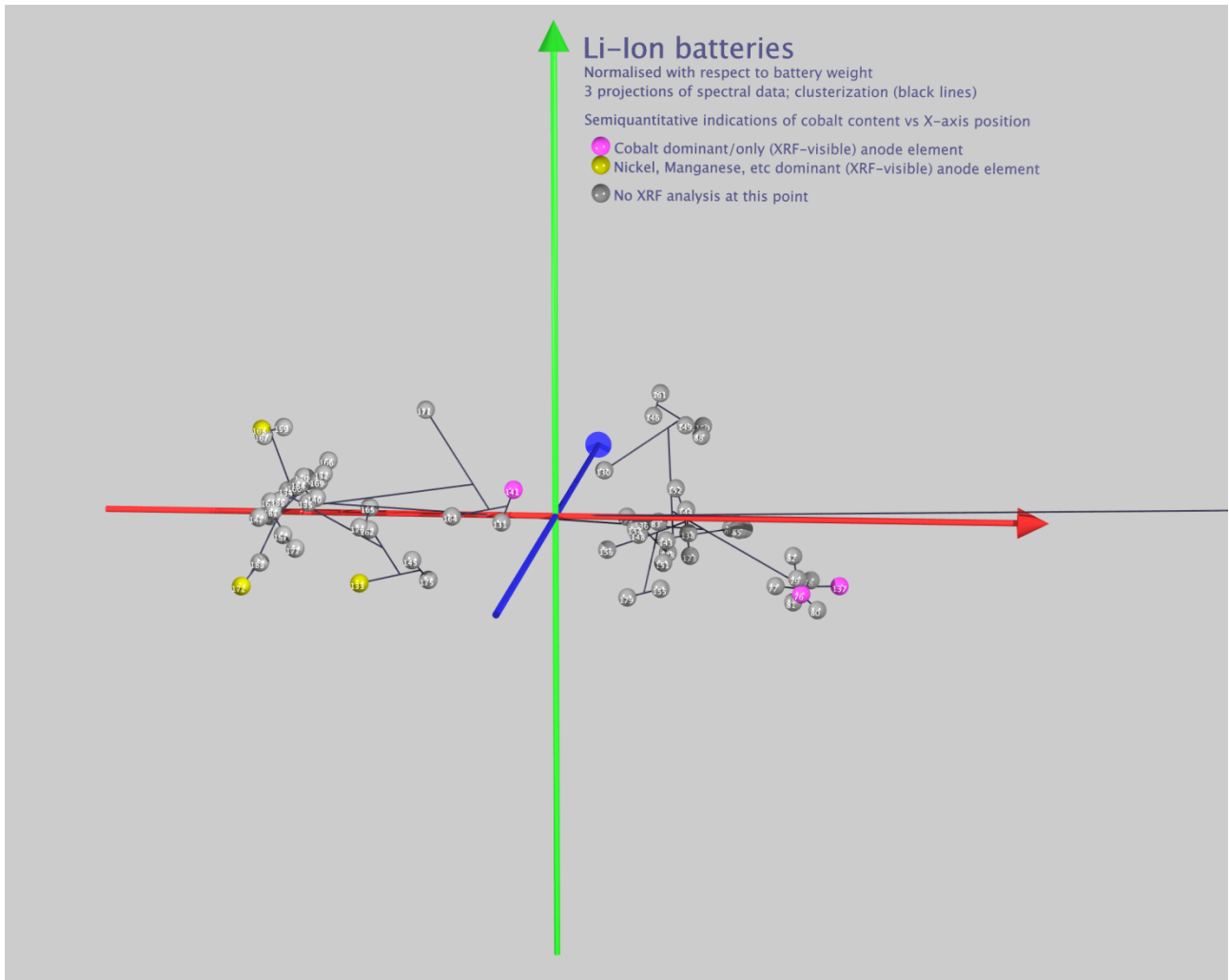
Der ses også en udtalt opdeling i 2 hovedgrupper langs den røde "x-akse". Den røde akse svarer næsten, men ikke helt, til en akse hvor koboltindholdet stiger jo længere man kommer til højre og manganindholdet tilsvarende falder, mens koboltindholdet falder og manganindholdet stiger i retning mod venstre. Man kan i plottet, næsten parallelt med den røde akse, se en sort streg der bevæger sig helt ud af plottet. Denne angiver retningen i hvilken man ville finde det punkt der er markeret med pink. Dette svarer til en prøve med rent Co(OH)_2 , der i denne sammenhæng er at betragte som en koboltstandard.

Det der ses er altså en opdeling efter koboltindhold, hvilket forekommer kommercielt interessant. Denne observation underbygges i øvrigt af, at den til akserne korresponderede principale komponent, har betydelig lighed med et koboltspektrum.



FIGUR 2: DE OVERORDNEDE LI-ION RESULTATER. MAN SER AT DER ER KONSISTENS INDENFOR GRUPPERNE, HVOR BATTERIER FRA SAMME FABRIKANT PLACERER SIG I SAMME GRUPPER. MAN ANER OGSÅ EN OPDELING I 2 GRUPPER LANGS DEN RØDE AKSE. DENNE AKSE KORRESPONDERER, SOM DET SES AF DET PINK PUNKT (DER HAVNER HELT TIL HØJRE UDEFOR PLOTTET,), I HØJ GRAD TIL KOBOLTINDHOLD.

For at be- eller afkræfte sammenhængen med koboltindhold, blev udvalgte af Li-Ion-batterierne skilt ad som beskrevet under ”Kontrolmålinger” og målt med røntgenfluorescensapparatur (XRF). Resultaterne af disse målinger er gengivet i Figur 3, der er samme plot som i Figur 2, nu blot med fokus på koboltindhold.



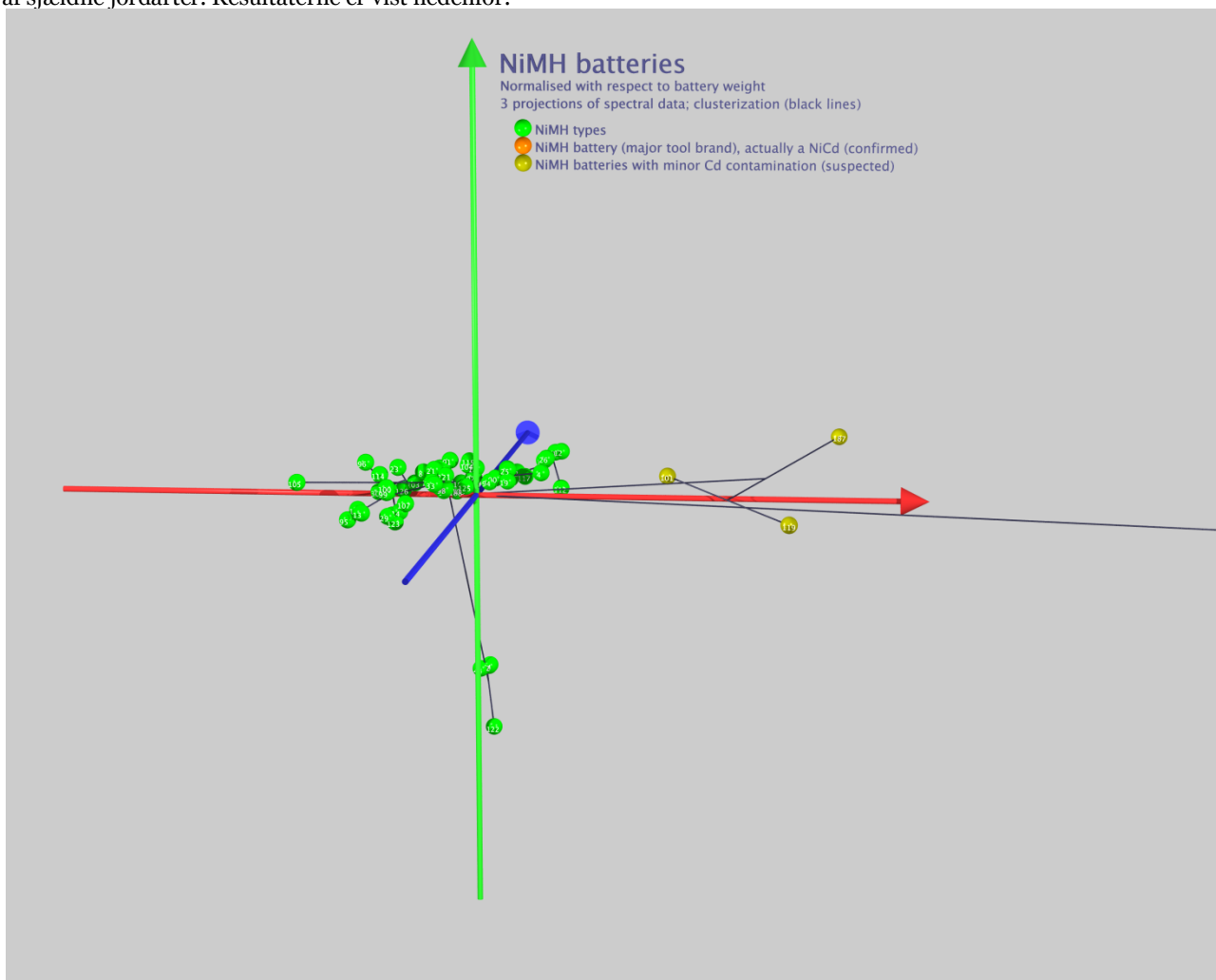
FIGUR 3: LI-ION RESULTATERNE, NU VIST MED FARVEKODNING EFTER KOBOLTINDHOLD. DET SES AT GRUPPERINGEN SER UD TIL AT INDIKERE KOBOLTINDHOLDET.

I Figur 3 er de gule farver dem med lavt koboltindhold, mens de pink er dem hvor koboltindholdet er dominerende. Som det ses synes XRF-målingerne at bekræfte at gruppering er et reelt udtryk for koboltindhold.

Det bedømmes at denne adskillelse baseret på koboltindhold, er stærk nok til at basere en industriel sortering på.

2.2 NiMH

Med NiMH-batterierne var det tanken at det indhold af sjældne jordarter disse teoretisk set skulle have, ville give kraftige og unikke signaler. At NiMH-batterierne kan skelnes fra Li-Ion og NiCd, må siges at være opnået, men derimod ser det ikke helt så positivt ud mht. identifikation af nogen undergrupper af NiMH-batterierne eller mht. identifikation af NiMH-batterier med særligt indhold af sjældne jordarter. Resultaterne er vist nedenfor:



FIGUR 4: RESULTATERNE FOR NIMH. SOM DET SES ER GRUPPEN LANGT MERE KOMPAKT OG SVÆRERE AT SKILLE I UNDERGRUPPER.

Som det ses af Figur 4 er den viste gruppe meget kompakt og med få træk der kan bruges til andet end at lokalisere batterier med cadmiumkontaminering.

3. Tekniske konklusioner

Der er 2 overordnede konklusioner på projektets apparattekniske del:

- Li-Ion-batterierne kan skelnes i to grupper, baseret på koboltindhold. Adskillelsen bedømmes som stærk nok til lave et apparat der baserer sig på dette.
 - Resultaterne fra NiMH er basalt set uden brugbar konklusion. Adskillelsen baseret på indhold af de nævnte sjældne jordarter/kritiske metaller har ikke kunnet fortages, men det konstateres samtidig at dette i nogen grad skyldes at de tilgængelige prøver ikke har haft et signifikant indhold af disse stoffer; en konklusion opnået bl.a. på baggrund af sammenligning af gammaspektre med spektre fra de sjældne jordarter der blev ledt efter.
-

4. Formidling af resultater

Der er under projektets afvikling afholdt to præsentationer af resultater og perspektiver for metoden/apparatet.

Den første præsentation blev afholdt for et hold miljøteknikere under uddannelse på CPH Business, Laboratorie og Miljø i Hillerød. Indlægget blev holdt d.7. april 2014 og havde karakter af en generel indføring i PGNAA-metodens potentiale indenfor affaldssortering, med særlig vægt på batterisortering. Præsentationen var ikke af kommerciel karakter, men udelukkende orienterende, idet det dog er håbet at fremtidens miljøteknikere vil have metoden i tankerne ved fremtidigt apparatvalg.

Det andet indlæg blev holdt på "19th International Conference for Battery Recycling", 24.-25. September 2014, i Hamborg. Indlægget, der præsenterede de endelige resultater af dette projekt, havde primært et kommercielt formål, da dette forum skønnedes at være det bedst egnede sted til dette, da stort set alle aktører indenfor batteriindsamling og –sortering var tilstede og da dette var den eneste konference om hvilken dette på forhånd var kendt.

Effekten kan af indlysende årsager ikke bedømmes endnu, men det skønnes umiddelbart at indlægget og de efterfølgende kontakter var en succes. For detaljer om disse henvises til afsnittet "Kommercielle udsigter".

5. Alternative sorteringsystemer og metoder

Som en del af projektet er der blevet kigget lidt til konkurrerende metoder, for at bedre kunne bedømme hvorledes et evt. PGNAA-apparat vil placere sig ifht. disse.

Der syntes at være meget få automatiske systemer til batterisortering i brug eller til salg; vi har kun kendskab til to og ingen af disse kan håndtere hele strømmen af affaldsbatterier.

5.1 Induktion

Det første system er set af FORCE personale på et besøg hos den belgiske batteriindsamler, Bebat. Apparatet, af hvilken vi ikke råder over en nærmere teknisk beskrivelse, betjente sig af en induktiv metode til at skelne visse typer batterier, men meget lidt information var tilgængelig. Dog kunne det ses at apparatet udelukkede målte på batterier i husholdningsstørrelse, ca. størrelserne AAA til D. Om apparatets effektivitet var der intet tilgængeligt, men da det ikke synes at være kommercielt tilgængeligt, er dette også mindre vigtigt.

5.1.1 Vurdering af induktion ifht. PGNAA

Med så lidt information tilgængelig er en egentlig sammenligning ikke mulig, men der kan dog foretages nogle overvejelser. Ved en induktiv måling må resultatet afhænge af hele batteriets magnetiske og elektriske egenskaber. Såfremt disse domineres af enkelte stoffer, og såfremt indholdet af disse stoffer er markant forskelligt fra batteritype til batteritype vil metoden kunne fungere. Det er uklart om dette er tilfældet, men i og med kobber er tilstede i ganske mange batterityper, og væsentlige mængder af dette formodentlig vil give kraftige signaler, kan det forventes at forskellene mellem de forskellige batterityper er forholdsvis små.

Endelig må metoden kræve viden om batteriets vægt, da denne må være en dominerende faktor ved en induktiv måling.

Det er vores vurdering at metoden sandsynligvis er langt mindre specifik end PGNAA, der detekterer på grundstofniveau. PGNAA bedømmes som værende både mere følsom og mere typespecifik.

5.2 Vision

Det andet system var det svenske Optisort OBS 600 system, fra Refind Technologies i Göteborg:

<http://www.refind.se/waste-batteries/>

Systemet er baseret på vision (automatisk billedgenkendelse), der aflæser etiketten på batteriet, konsulterer en database og drager en konklusion baseret herpå. Det opgives at apparatet kan

behandle 16 batterier i sekundet, hvilket skulle give en sorteringskapacitet på 600-1000 kg per time.

Af de opgivne tal og af apparatets udformning, og i øvrigt også af hvad der fremvises fra Refinds side, kan man udlede at apparatet udelukkende sorterer husholdningsbatterier, ca. i størrelserne AAA til D. Altså en ganske anden strøm end hvad der til en start sigtes på med PGNAA. Metoden må selvsagt være ganske følsom overfor ødelagte etiketter og være meget afhængig af at batteridatabasen er korrekt opdateret. Databasens kvalitet kan vi ikke udtale os om og der er ingen tvivl om, at der er metoder til at holde en sådan ordentligt opdateret og gøre det løbende. Imidlertid er utydelige og ulæselige etiketter et konstant problem ved batterisortering og forårsager problemer for dette apparat; dog ikke af en sådan art at apparatet bliver ubrugeligt på nogen måde. Der er installeret mindst tre af disse apparater; et i Sverige og to i England, måske flere. [13, 14].

5.2.1 Vurdering vision ifht. PGNAA

At apparatet er en konkurrent er der ingen tvivl om, men PGNAA har en række fordele ifht. vision der er ganske stærke, nemlig uafhængighed af etiketter og stor ufølsomhed overfor snavs og skidt. Ydermere kan et PGNAA-apparat konstrueres til at tage stort set alle batterityper; packs, husholdningsbatterier og andre typer. Begge apparater har fordele og ulemper, men kan også siges at sigte på forskellige segmenter af affaldsbatterierne, hvorfor en egentlig sammenligning kan siges at være lidt meningsløs. Det vil nok være mere korrekt at sige at apparaterne meget vel kunne supplere hinanden på steder hvor der var tilstrækkelig økonomi til dette.

5.3 Røntgen

Det tyske firma Redux (www.redux-gmbh.de) opererer et røntgenanlæg til batterisortering der går under navnet/betegnelsen SORBAREC. Sorteringen foretages udelukkende på husholdningsbatterier (størrelserne AAA-D) og forgår ved billedanalyse af røntgenbilledet. Det tager således ikke batteripakker eller lignende, men fungerer i øvrigt udmærket og må således siges at være en konkurrent. [12]

Det vides ikke om dette er installeret andre steder, men såfremt det ikke er udviklet udelukkende til Redux er der ingen grund til at det ikke skulle være en direkte konkurrent; i det mindste på husholdsbatteriområdet.

5.3.1 Vurdering røntgen ifht. PGNAA

Røntgen til batterisortering baserer sig, efter vores bedste skøn og egne tidligere afviklede forsøg, på at genkende strukturer inde i selve batteriet, muligvis koblet med en vurdering af batteriets samlede dæmpning eller dæmpning ud udvalgte regioner af batteriet. Disse oplysninger vil give værdifulde og brugbare informationer i batterisorteringssammenhæng, men vil ikke give de samme oplysninger som målinger med PGNAA. Som ved vision er det vores vurdering at de to metoder, røntgen og PGNAA, ville være glimrende til at supplere hinanden og dermed give et mere komplet billede til sorteringsbrug. Det forholder sig også således at en netop en kombination af de to metoder, har været forslået af FORCE som en løsning der kunne foretage en komplet sortering af stort set alle batterityper. (Det foreslåede projekt gik under navnet "SmartRay").

5.4 Håndsortering

Den sidste sorteringsmetode vi kender til er samtidig den altoverskyggende konkurrent til alle automatiske sorteringsmetoder og det drejer sig om almindelig håndsortering. Stort set alle batterioperatører vi har besøgt, talt med og hørt om benytter sig primært af dette. Arbejdskraft er billig når det drejer sig om simpel manuel sortering og det er let at oplære personalet til at levere et tilstrækkeligt kvalitetsniveau.

5.4.1 Vurdering af håndsortering ifht. PGNAA

Håndsortering er selvsagt i en vis grad følsom overfor ødelagte eller manglende etiketter, idet en trænet operatør dog kan skelne ganske mange typer blot på udseendet. Håndsortering kan dog ikke skelne mellem forskellige typer Li-Ion-batterier og forskellige typer NiMH-batterier. Som dette projekt har vist kan PGNAA skelne bl.a. Li-Ion undertyper og identificere NiCd- og NiMH-batterier uanset eventuelle etiketter.

6. Økonomiske overvejelser angående batterikemier

Man kan groft sagt sige at de økonomiske overvejelser ved affaldsbatterier går i 2 hovedretninger: hvilke stoffer har en positiv pris og hvilke har en negativ. I det ene tilfælde vil man forbedre økonomien ved at opkoncentrere dem og i det andet tilfælde ved at fjerne dem. Dog med den tilføjelse, at ved fjernelse af uønskede stoffer skal man sørge for at fjerne så lidt som muligt andet materiale, da deponering eller anden behandling for det meste afregnes per vægt.

Hvis man betragter de i Li-Ion og NiMH-batterier indgående stoffer i Tabel 8-2, Tabel 8-3 og Tabel 8-4 i 8.2.3 kan man opstille følgende tabeller over metalpriser der kan have betydning i denne sammenhæng:

Li-Ion:

| Metal | Pris USD/ton |
|-------------|--------------|
| Kobolt (Co) | 32,000 |
| Tin (Sn) | 21,000 |
| Titan (Ti) | 17,000 |
| Nikkel (Ni) | 18,250 |
| Mangan Mn | 2,100 |

TABEL 6-1: CA. PRISER PÅ UDVALGTE METALLER I LI-ION-BATTERIER [9], [10].

Som det ses er der en del metaller i Li-Ion-batterier der er potentielt kunne tjenes penge på. I praksis viser det sig at for Li-Ion er det tilstedeværelsen af kobolt (Co) der er det springende punkt, således de batterier der har kobolt har en positiv pris, mens de der ikke har, er prisneutrale [11].

For NiMH er der lidt flere stoffer at tage i betragtning:

NiMH:

| Metal | Pris USD/ton |
|-------------------------------------|---------------------|
| Lanthan (La) | 9,000 |
| Cerium (Ce) | 10,500 |
| Neodymium (Nd) | 70,500 |
| Prasæodymium-Neodymium-legering | 77,000 |
| Zirconium (Zr) | 31,000 |
| Krom (Cr) | 9,900 |
| Dysprosium (Dy) | 524,600 |
| Niobium (Nb) | 139,400 |
| Mischmetal, "battery grade, 15% Nd" | 23.700 |

TABEL 6-2: CA. PRISER PÅ UDVALGTE METALLER I NiMH-BATTERIER [9], [10].

Man ser at flere af de metaller, der teoretisk set indgår i NiMH-batterier har endog meget høje priser. Det er dog værdt at bemærke at dette ikke nødvendigvis betyder at den citerede pris er relevant i denne sammenhæng eller for den sags skyld at man kan tjene penge på at udvinde dem af affaldsbatterier. Årsagen til dette er, at de ovennævnte priser knytter sig til de rene metaller. Det er imidlertid sjældent at de sjældne jordarter, der indgår i batterier, bliver tilsat på deres rene form. Som oftest er der tale om såkaldt "mischmetal", der er en blanding af metaller. De sjældne jordarter (lanthaniderne) har som gruppe meget ens kemiske egenskaber og er således svære at separere. I malme forekommer de derudover oftest sammen, hvorfor simpel oparbejdning resulterer i denne type blandinger.

Mischmetal findes på en række forskellige former og med stærkt varierende priser. Fra nogle med priser der minder om rent metal, som den angivet i Tabel 6-2 for niobium, til den angivet for "mischmetal, battery grade, 15% Nd".

Dette gør økonomien svært at gennemskue og at der samtidig synes at være en vigende interesse for de sjældne jordarter [bl.a. 11] gør ikke billedet klarere for NiMH-batterier.

Den vigende interesse er muligvis blot et udtryk for at den betydelige virak, der var omkring sjældne jordarter for et par år siden, har fortaget sig. Dette betyder imidlertid ikke at genindvinding af sjældne jordarter er uinteressant; blot at efterspørgslen er ved at finde et mere naturligt niveau. Det kan derfor ikke udelukkes at der på et senere tidspunkt kommer fornyet interesse for disse og at priserne så stiger tilsvarende, hvorfor separation af NiMH på sigt sandsynligvis bliver interessant.

7. Kommercielle udsigter

Med afsæt i indlægget ved ”19th International Conference for Battery Recycling” (se afsnittet ”Formidling af resultater”) er der foretaget en del kontakter der følges op på. De der umiddelbart bedømmes som mest lovende er beskrevet kort nedenfor:

- **Stena.** Har været til stor hjælp under projektet med leverance af prøvemateriale i form af batterier og har udtrykt interesse. Der arbejdes på det videre forløb, der evt. kunne omfatte en udplacering af apparatet hos Stena, men det er endnu kun på tegnebrættet.
- **Bebat:** Den belgiske indsamler og behandler af batterier har omfattende sortering af deres batterier, og muligvis også et behov for at kunne skelne Li-Ion undertyperne bedre, samt muligvis også at kunne sortere NiCd fra bedre.
- **Redux:** Har allerede et røntgenanlæg (SORBAREC) der sorterer husholdningsbatterier ved billedanalyse af røntgenbillederne. Har imidlertid udtrykt forsigtig interesse i vores system og efter at have fået tilsendt vores præsentation, har de meldt tilbage at de vil diskutere dette internt, hvilket vi tolker som en meget positiv udvikling.
- **Van Peperzeel:** Kendt af FORCE fra tidligere samarbejde på EcoSort-projektet og ligesom Bebat en af de store indsamlere. Ses som en potentielt kunde.

Disse er de mest oplagte, men ikke de eneste. Det er imidlertid der vi mener at vi bør starte.

Derudover er der et par andre mulige vinkler der skal undersøges:

- Der er blevet stillet spørgsmål til om systemet kan benyttes til at sortere typer som NiMH, Li-Ion og NiCd fra Pb-batterier, i hvad der ellers hidtil har været betragtet som en separat strøm. Om dette er muligt med tilstrækkelig lav detektionsgrænse er uvist. Desuden vil et røntgensystem sandsynligvis være mere velegnet til opgaven.
- Der var en forsigtig føler ude for et evt. samarbejde fra en anden udstyrsleverandør. Skal undersøges.
- Der er fra anden side blevet peget på virksomhederne SNAM og Saft. Endnu ikke undersøgt potentiale.
- **Veolia/SARP:** Fransk batteribehandler, der også ejer Batrec i Schweiz. Skal undersøges, men endnu ufuldstændig viden.
- **Interesseorganisationerne:** EBRA (European Battery Recycling Association), EPBA (European Portable Battery Association), EucoBat (den europæiske organisation af nationale batteriindsamlere). Det skal undersøges om disse kan bruges som afsæt for salg, om ikke andet så til at lokalisere potentielle kunder.

Udover disse er følgende kontakter blevet undersøgt, men forkastet:

- **G&P Batteries:** Indsamler i England, der samler ca. 10.000 ton per år. Har allerede to sorteringslinjer med OptiSort installeret og udtaler tilfredshed. Det skønnes ikke at der umiddelbart er noget at komme efter.
- **Umicore:** Belgisk aftager og behandler af sorterede affaldsbatterier. Har tidligere været set som en mulig aftager af et apparat. Har imidlertid lagt alt ansvar for sortering ud hos indsamlere og sorteringsvirksomheder. Siger direkte at de ikke er interesserede i køb.

- **Valdi/Euramet:** Sås tidligere også som en salgsmulighed på linje med Umicore, men har nu lagt processen helt om og tager kun alkaline og lignende. Ingen interesse i apparatet.
- **Glencore:** Engelsk-Schweizisk firma der bl.a. er stor nikkelproducent, også fra genbrugsbatterier. Det tidligere Xstrata, der sås som en salgsmulighed, er i 2013 fusioneret ind i dette selskab. Udtrykte samme holdning som Umicore og ses ikke længere som en salgsmulighed.

7.1 Konklusion på de kommercielle udsigter

Sammenfattende kan man sige at mulighederne for apparatsalg med den udviklede metode i nær fremtid synes at være til stede, og at mulighederne for at automatiseret sortering af enhver art kan vinde indpas, synes bedre nu end på noget tidligere tidspunkt.

8. Teori

8.1 Teori og teknisk metodebeskrivelse

De teoretiske og praktisk/tekniske elementer til gennemførelse af projektet vil i det følgende kort blive gennemgået, for at bidrage til en mere komplet forståelse af de indgående problemstillinger. I overskriftsform er der tale om:

- Teorien bag PGNAA
 - Lidt neutronfysik
 - Egnede grundstoffer til PGNAA
- Detektortechnologi
- Databehandling
 - Analysemetoder
 - Statistiske overvejelser
- Aktuelt apparat

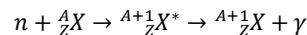
8.2 PGNAA

8.2.1 Lidt neutronfysik

Teknikken der benyttes er som nævnt PGNAA: Prompt Gamma Neutronaktiveringsanalyse (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis). PGNAA er en af flere neutronmetoder til materialeundersøgelser og bruges i udstrakt grad i mine- og cementindustrien, hvor den benyttes til at karakterisere hhv. malme og råmaterialer.

I PGNAA anvendes der såkaldt termiske neutroner, med hvilket der menes neutroner med en energi omkring 0.025 eV. Dette i modsætning til de metoder der benytter højenergi neutroner til undersøgelserne, som f.eks. ”carbon capture” der benyttes i bl.a. olie- gasprospektering, hvor man benytter neutroner med energier omkring 14 MeV. (Betegnelsen ”termisk” kommer af at energien 0.025 eV i termer af partikelhastighed svarer hastigheden med hvilken stoffers molekyler vibrerer ved stuetemperatur.)

I den generelle form kan neutronindfangningsprocesser beskrives som:



LIGNING 1

A_ZX er den oprindelige kerne X, indeholdende Z protoner og A=Z+N neutroner, der bliver ramt af neutronen n. ${}^{A+1}_ZX^*$ betegner den nyformede kerne, en isotop af X, efterladt i en exciteret tilstand; ${}^{A+1}_ZX$ er den resulterende kerne, der kan være radioaktiv men ikke nødvendigvis er det, og γ er *summen* af de udsendte gammafotoner som resultat af processen, i det de medfører overskudsenergien fra reaktionen [2]. Processen betegnes ofte som en (n, γ)-proces.

Da den kinetiske energi af den indkommende neutron er negligibel i termiske reaktioner, er summen af udsendte gammaenergi et udtryk for bindingsenergien af den indkommende neutron og ligger typisk i området 7 til 9 MeV, undtagen for lette kerner hvor den er på et par MeV [3].

I prompt gamma processer er den afgørende parameter det bestrålede materiales såkaldte tværsnit eller i dette tilfælde mere specifikt: gammaproduktionstværsnit, σ_γ , der udtrykker hvor sandsynlig en prompt gamma reaktion er for det pågældende materiale.

Betydningen af tværsnittet kan anskueliggøres ved at se på en situation, hvor et stof med densiteten ρ og atomnummeret A og tværsnittet σ_γ , udsættes for en flux på ϕ termiske neutroner per sekund og per cm^2 . Reaktionshastigheden per volumenenhed kan da beskrives som:

$$R = \phi \sigma_\gamma \frac{\rho N_A}{A}$$

LIGNING 2

givet at stoffet er det eneste i neutronfeltet og at dette er ensartet.

Overvejelserne ovenfor er som sagt gjort ud fra en antagelse om at neutronfluxen er termisk; altså lavenergetisk. Imidlertid er neutroner udsendt fra kilder eller generatorer næsten altid højenergetisk.

I apparatet som projektet har betjent sig af, er der benyttet en ^{252}Cf -kilde med en halveringstid på 2.65 år og som udsender neutroner med en middelenergi på ca. 2 MeV; altså ca. 8 størrelsesordener over det energiniveau vi ønsker.

Nedbremsning af neutroner forgår ved kollisioner med kerner af samme størrelse, da dette medfører det største tab af energi per kollision. Det vil sige, at kollisioner med brint er mest effektive og i praksis betyder det, at brug af vand eller vandækvivalenter sædvanligvis bliver foretrukket til såkaldt neutronmoderation. I det foreliggende apparat blev der benyttet PE, da det er lettere at konstruere apparater med end vand.

8.2.2 Egnede stoffer i PGNAA-sammenhæng

Gammaproduktionstværsnittet er den første parameter der skal betragtes i denne sammenhæng, da indfangning af en termisk neutron med tilstrækkelig sandsynlighed er en forudsætning for brug af PGNAA.

Nedenfor er vist tværsnittene for en række udvalgte grundstoffer.

| Z | Isotop | Forekomst [% af alle isotoper af grundstoffet] | $\sigma_{\gamma}(0.025 \text{ eV})/\text{barn}$ | EU-liste |
|----|-------------------|--|---|----------|
| 1 | ^1H | 99.9885 | 0.3326 | |
| 17 | ^{35}Cl | 75.78 | 43.5 | |
| 26 | ^{56}Fe | 91.754 | 2.59 | |
| 27 | ^{59}Co | 100 | 37.18 | |
| 28 | ^{58}Ni | 68.08 | 4.5 | X |
| 41 | ^{93}Nb | 100 | 1.15 | X |
| 48 | ^{113}Cd | 12.2 | 20600 | X |
| 57 | ^{139}La | 100 | 9.04 | |
| 58 | ^{140}Ce | 88.45 | 0.58 | |
| | ^{142}Ce | 11.114 | 0.97 | |
| 59 | ^{141}Pr | 100 | 11.5 | |
| 60 | ^{143}Nd | 12.2 | 325 | X |
| 64 | ^{155}Gd | 14.8 | 60900 | |
| | ^{157}Gd | 15.65 | 254000 | |
| 66 | ^{161}Dy | 18.91 | 600 | X |
| | ^{164}Dy | 28.18 | 2650 | X |

TABEL 8-1: ET UDVALG AF FORSKELLIGE GRUNDSTOFFER OG DERES, DOMINERENDE ISOTOPER I PGNAAS SAMMENHÆNG. DEN YDERSTE KOLONNE TIL HØJRE ANGIVER OM STOFFET ER MED PÅ EU LISTE OVER 14 KRITISKE METALLER[1]. ENHEDEN BARN ($1 \text{ BARN} = 10^{-24} \text{ CM}^2$) ER ET UDTRYK FOR HVADA MAN KAN KALDE "REAKTIONSVILLIGHEDEN" AF EN GIVEN ISOTOP.

Grundstofferne i Tabel 8-1 er udvalgt for at belyse en række forskellige aspekter af PGNAAs i batterisorteringssammenhæng:

- Stoffer der kunne være interessante ifbm. Li-Ion-batterier:
 - Kobolt (Co)
- Stoffer der kunne være interessante ifbm. NiMH-batterier:
 - Lanthan (La)
 - Cerium (Ce)
 - Niobium (Nb)
 - Neodymium (Nd)
 - Prasæodymium (Pr)
 - Nikkel (Ni)
 - Jern (Fe)
- Stoffer der har mere generel interesse, medtaget som illustration af hvad teknikken kan omfatte:
 - Klor (Cl)
 - Jern (Fe)
 - Gadolinium (Gd)

- Reference: brint (H). Benyttes i PGNAAsammenhæng som reference, både hvad angår udsendt gammaenergi og udbytte.

Som nævnt ovenfor er tværsnittet en afgørende parameter i bestemmelsen om hvorvidt et givet grundstof er egnet til detektion vha. PGNAA, men det er ikke den eneste vigtige parameter, da det at indfange en neutron ikke er tilstrækkeligt.

Der skal også udseendes gammastråling og ydermere skal denne gammastråling have energier der skiller sig tilstrækkeligt ud fra mængden, således at de udviser en unik signatur.

I Bilag 1: er angivet antallet af prompte gammalinjer (N_{γ}) som de ovenfor angivet isotoper udsender, de mest prominente (angivet ved energien i keV) samt hvor hyppige de er relativt til ^1H .

Det ideelle grundstof/isotop til PGNAA har følgende egenskaber:

- Stort tværsnit
- Mange gammalinjer
- Stor hyppighed/højt udbytte i de markante gammalinjer
- At de udsendte gammalinjer, helst de hyppigste, er unikke i forhold til resten af de af materialet udsendte gammalinjer.

I det aktuelle tilfælde betyder det sidste punkt, at gammaenergien helst skal være høj, da både gamma fra uinteressante indholdsstoffer samt den gamma der udgør apparatets egenstøj, primært ligger i det lav- og middelenergetiske område. Med udbytte forstås her at mængden af udsendte gammakvanter per neutron der sendes ind i stoffet.

Af Tabel 8-1 og Bilag 1: ses det at stoffer som cadmium (Cd) og Gadolinium (Gd) er overordentlig velegnede til PGNAA, med store tværsnit, højt udbytte (m (stort k_0)), mange linjer hvoraf flere er tilstrækkeligt unikke.

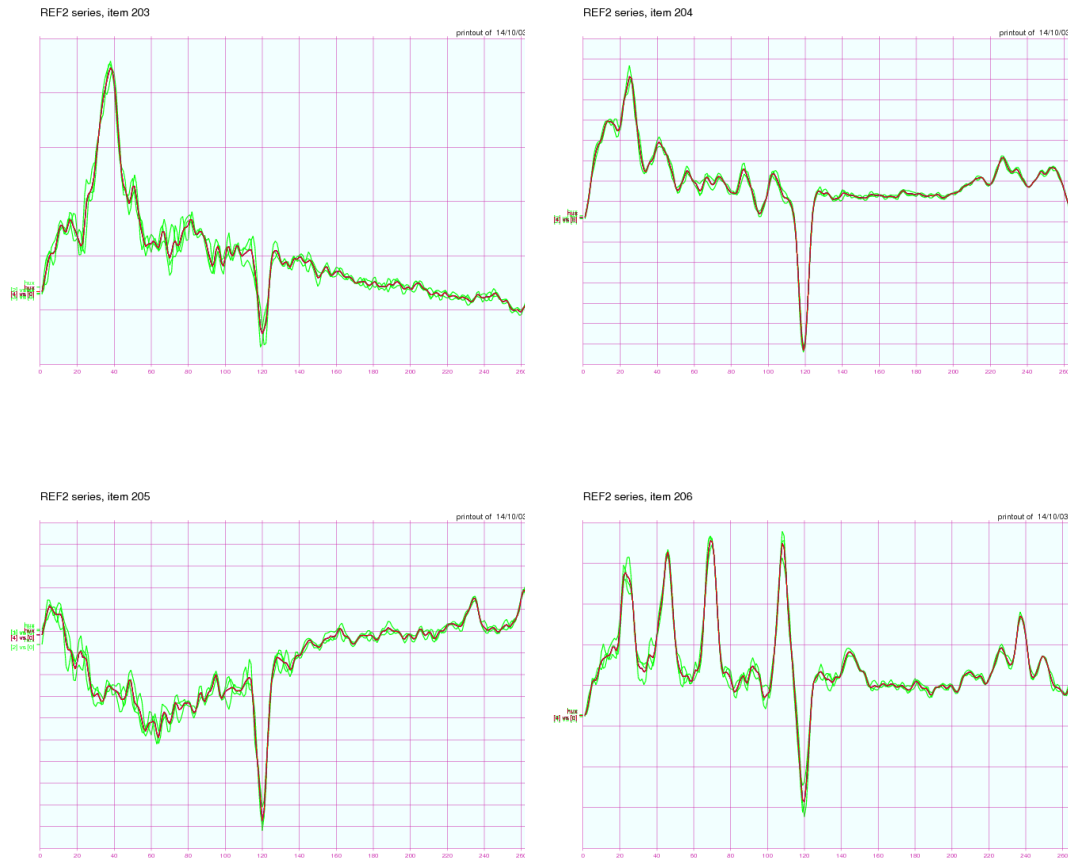
Batterisorteringsapparatet der benyttes i dette projekt er da også designet til at sortere NiCd-batterier, mens Gd ikke, så vidt vides, optræder i nævneværdige koncentrationer i batterier.

Det ses også at stoffer som nikkel (Ni), kobolt (Co) og jern (Fe) har både rimelige tværsnit, rimelige udbytter og mange gammalinjer og nogle højenergetiske linjer, der teoretisk set bør gøre dem lettere at skille ud fra andre stoffer.

De sjældne jordarter, der kan komme på tale her og som udgør en del af baggrunden for dette projekt, har gode tværsnit, mange linjer og selvom de ikke alle har de højenergetiske linjer der teoretisk set er bedst ved entydig identifikation, har alle en gammasignatur der gør dem velegnede til identifikation med PGNAA.

Dog skal der til disse overvejelser knyttes den bemærkning, at de i sagens natur går på de enkelte stoffer og at virkeligheden, hvor der er tale om blandinger af stoffer, er langt sværere at forudse. I de fleste tilfælde er det kun aktuelle målinger, der kan afdække, om der er et tilstrækkeligt unikt signal til, at der kan foretages en robust identifikation herudfra.

Nedenfor er en række prompte gammaspektre medtaget som illustration (alle spektre er subtraheret målingen af tomt målefelt):



FIGUR 5: ILLUSTRATION AF RENE, RÅ GAMMASPEKTRE. ØVERST TIL VENSTRE (203): NEODYMIUM. ØVERST TIL HØJRE (204): KOBOLT. NEDERSTE TIL VENSTRE (205): JERN. NEDERST TIL HØJRE (206): KLOR

8.2.3 Forventede batterikemier

Basis for at forvente, at PGNAA med fordel vil kunne benyttes til sortering af Li-Ion- og NiMH-batterier, grunder således i deres forventede kemier. Et overblik over disse er vist nedenfor [8]:

Li-Ion:

| Positiv elektrode | Negativ elektrode |
|---|---------------------------------------|
| $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ | Grafit eller anden kulstof |
| LiMn_2O_4 | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ |
| LiFePO_4 | Sn_xCo_y |
| Li - air | Si_xC_y |

TABEL 8-2: LI-ION BATTERIKEMIER. BEMÆRK AT SØJLERNE I TABELLEN IKKE NØDVENDIGVIS ER PARRET SOM VIST OVENFOR, MEN AT TABELLEN BLOT SKAL FORSTÅS SOM AT EN AF DE POSITIVE ELEKTRODEMATERIALER SKAL VÆRE PARRET MED ET AF DE NEGATIVE ELEKTRODEMATERIALER. DOG VIL CO OG TI IKKE OPTRÆDE I SAMME BATTERI SÅ VIDT VIDES.

NiMH:

For NiMH er billedet på sin vis lidt mere komplekst. Her opgives det at anoden altid vil være NiOOH, men at katoden kan antage en række forskellige materialer, der enten har formen AB_2 eller AB_5 .

Hvis den har formen AB_2 vil den for det meste bestå af kombinationer af følgende materialer:

| A | B |
|---------------|----------------|
| Titanium (Ti) | Nikkel (Ni) |
| Vanadium (V) | Zirconium (Zr) |
| | Krom (Cr) |
| | Kobolt (Co) |
| | Jern (Fe) |
| | Mangan (Mn) |

TABEL 8-3: NIMH-KATODENMATERIALER, NÅR DET DREJER SIG OM AB_2 -FORM.

Når det drejer sig om AB_5 -form vil det for det meste være følgende materialer der indgår:

| A | B |
|-------------------|----------------|
| Lanthan (La) | Nikkel (Ni) |
| Cerium (Ce) | Kobolt (Co) |
| Neodymium (Nd) | Mangan (Mn) |
| Prasæodymium (Pr) | Aluminium (Al) |

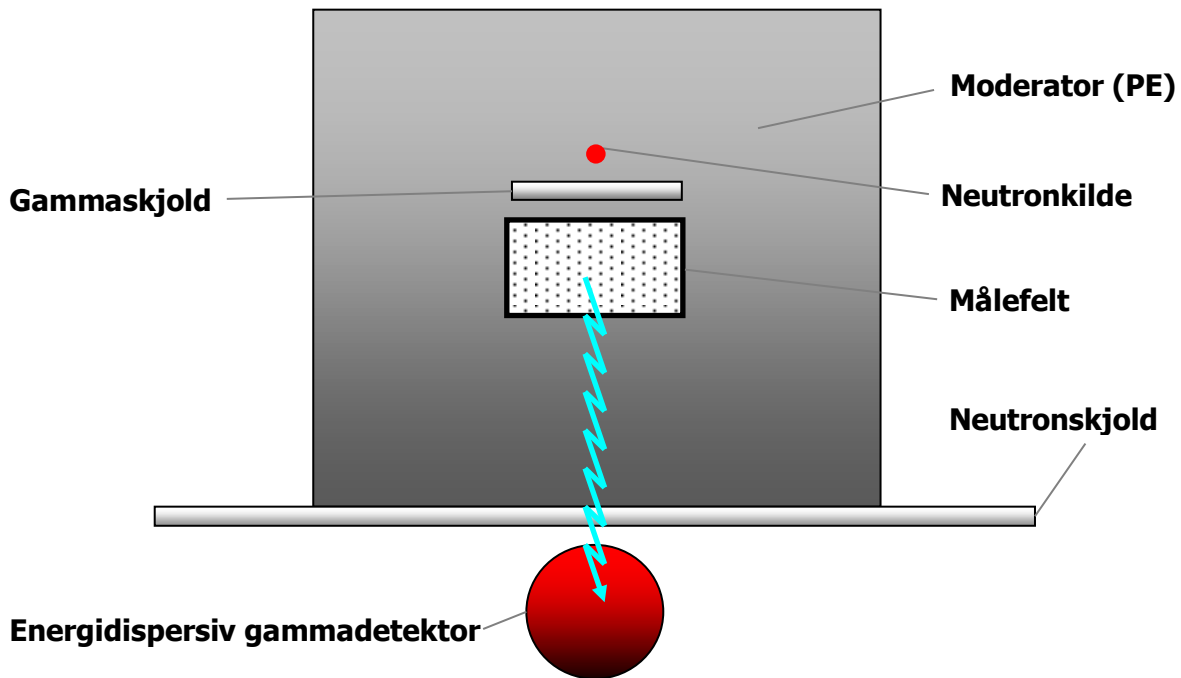
TABEL 8-4: NIMH-KATODENMATERIALER, NÅR DET DREJER SIG OM AB_5 -FORM.

Der er en hel del forskellige kombinationer af de ovenfor nævnte batterikemier i omløb, for både Li-Ion- og NiMH-batteriernes vedkommende, og et præcist indblik i, hvor meget der er af de forskellige typer, er næsten umuligt at få, specielt med hensyn til affaldsbatterier, da disse jo udgør udpluk af flere forskellige generationer af batterityper.

Som det ses af Tabel 8-2, Tabel 8-3 og Tabel 8-4 er der teoretisk set en hel del materialer der er velegnede til identifikation med PGNAA.

8.3 Apparatudformning

Den skitse-mæssige udformning af apparatet kan ses nedenfor:



FIGUR 6: DE VIGTIGSTE INDGÅENDE KOMPONENTER I PGNAA-BATTERISORTERINGSAPPARATET.

På billedet bemærkes specielt:

- Moderatoren, den PE-klods der sænker neutronernes energi og således muliggør målingen. Moderatoren virker tillige som en meget effektiv afskærmning for neutronstråling, således at et lavt strålingsniveau på ydersiden af apparatet opnås.
- Målefeltet er i det benyttede apparat en tunnel, hvorigennem der løber et transportbånd. Målefeltet (tunnellen om man vil) er valgt som den mindst mulige, alle ønskede batterigeometrier kunne passere (en mindre lysning bevirker et mere koncentreret neutronfelt).
- Den energispredende gammadetektor, der er i stand til at karakterisere de enkelte opfangede gammakvanter i forhold til deres energiniveau.

I praksis ser apparatet ud som vist her:



FIGUR 7: PGNAA-APPARATET BENYTTET TIL DETTE PROJEKT.

Apparatet består af 4 dele der kan skilles ad:

- En tragt hvor batteripakkerne placeres og ud af hvilken der løber en stigetransportør.
- En stigetransportør, med en mindre tragt på indløbet.
- Hovedapparatet, med sensoren inde i moderatorklodsen, med et transportbånd løbende igennem.
- Et elskab (ikke synligt), hvor systemets computer behandler måledata.

Apparatet er lavet til NiCd-batterisortering og til at gøre dette i batch-drift. Til det foreliggende projekt var det kun den sidste del, hoveddelen med sensoren, der blev benyttet.



FIGUR 8: REPRÆSENTANTER FOR BATTERYPER: ZINK-CARBON, NIMH, LI-ION, NICD

8.4 Apparatsammenfatning

Den benyttede apparat kan sammenfattes som følger:

| Designparameter | Valgt løsning |
|-------------------------|--|
| Detektor | 1 scintillator, $\varnothing 127$ mm |
| Neutronkilde | ^{252}Cf , 49 MBq, $5,7 \cdot 10^6$ n/sekund ¹ |
| Kildeskjold (gamma) | bly (Pb) |
| Moderator | PE |
| Detektorskjold(neutron) | LiCaO ₃ -baseret skjold |

TABEL 8-5: SAMMENFATNING AF DE VIGTIGSTE ASPEKTER AF PGNA-APPARATET

8.5 Signalbehandling

De opsamlede data fra detektoren er på spektral form, dvs. at hver måling består af en vektor, hvor hvert tal angiver en intensitet (antal tællinger per tidsenhed) i et givet gamma-energiinterval, idet der aktuelt er brugt spektre med 300 elementer. En sådan vektor karakteriserer således alle de gammakvanter, der har ramt detektoren i det valgte måleinterval.

Forskellige datasæt af spektre (samtlige, eller grupperet efter hovedkemi) er derefter underkastet en Principal Component Analyse (PCA), der er en statistisk procedure, der kort sagt bestemmer et antal ortogonale "retninger" i det fulde målrum (her 300-dimensionelt), hvor det gælder, at de pågældende retninger i størst mulig grad beskriver datasættets varians. På denne måde kan man, med lidt held, lave en projektion af datasættet ned i en "overkommelig" dimensionalitet, stadig rummende hovedparten af den systematiske varians (vi har til illustrationsformål brugt 3 dimensioner, og til analyseformål 3-6).

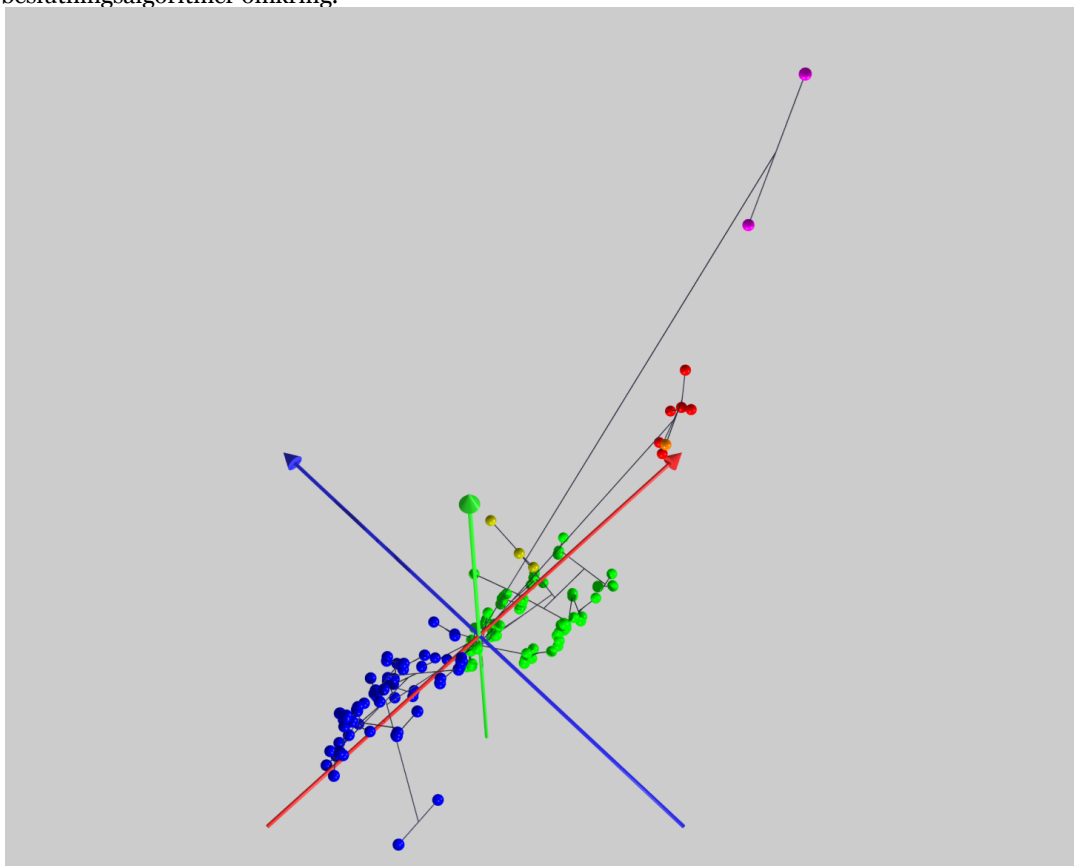
Variansen i datasæt som de aktuelle vil, hvis målemetoden er velvalgt og virker, skyldes tre grupper af årsager:

- Indhold af grundstoffer, vi er interesserede i at kende (hvilket vi kan kalde "signaler", f.eks. kobolt og neodimium)
- Indhold af grundstoffer, vi ikke er interesserede i ("uønskede signaler", f.eks. klor og jern)
- En række andre faktorer, her specielt tilfældig støj og effekter af temperaturvariationer ("støj").

Givet at man kender sine ønskede signaler godt, kan man på matematisk vis undertrykke de uønskede signaler næsten fuldstændigt, og den mere tilfældige støj til en vis grænse. I det aktuelle tilfælde har vi ikke information nok til dette, så vi har i stedet kigget på, om den på forhånd beskrevne "koncentrerede" varians i de reducerede datasæt, kunne bruges til meningsfuld kategorisering af batterierne, med brug af visse rene referencer (f.eks. Co(OH)₂) som hints.

¹ Per 1. februar 2012

Der er også forsøgsvis på datasættene udført en såkaldt klyngeanalyse, der i korte træk er en algoritme, der prøver at finde logiske grupperinger i et datasæt. Resultatet af klyngeanalysen kan ses på illustrationerne som tynde mørke streger, der grupperer de enkelte batterier. Hvor klyngeanalysen ikke på dette tidspunkt har andet end illustrativ effekt, kan den på et senere tidspunkt, under udarbejdning af en egentlig sorteringsløsning, bruges til at opbygge beslutningsalgoritmer omkring.



FIGUR 9: AFBILDNING AF DATAPUNKTER NED I ET 3-DIMENSIONALT RUM.

Som det ses af Figur 9 (og vist tidligere), udviser den tredimensionelle projektion en klar opdeling i forskellige batterityper.

9. Forsøg

9.1 Forsøgsbeskrivelse/målemetode

9.1.1 PGNAA-målinger

Hvert batteripakke er målt i 60 sekunder, placeret central i målegabet, for sikre tilstrækkelig tællestatistik også på den enkelte måling.

For desuden at sikre at målingerne kunne danne en del af baggrunden for design af et evt. apparat, er alle målingerne foretaget 3 gange, med udtagning og efterfølgende manuel placering for hver enkelt af de 3 målinger. Ved at foretage målingerne på denne måde tages der højde for den usikkerhed der indgår ved placeringen af et batteri til måling.

9.1.2 Kontrolmålinger

Efter endte måleserier og analyser er et udvalg af batterier blevet målt med XRF (røntgenfluorescens) for at se om indholdet i batteriet var som forventet af analysen. Disse målinger er foretaget på batteriernes elektroder, der har folieform, og er altså efter adskillelse af batteriet.



FIGUR 10: EKSEMPLER PÅ BATTERIELEKTRODER EFTER ADSKILLELSE

Da XRF er en overflademåling og da der kun måles på de mindre dele som folierne udgør, er målingen af kvalitativ natur.

Man kan altså sige noget om et givet stof er til stede og om der er meget eller lidt af dette stof i forhold til de andre stoffer i prøven, men intet reelt om det absolutte indhold.

De prøver der blev udtaget til XRF-måling er vist med rødt i Bilag 1, tabel 1.

De detaljerede resultaterne af XRF-målingerne kan findes i Bilag 3:.

Referencer

1. Moss R.L., Tzimas E., Kara H., Willis P. and Kooroshy J.: "Critical Metals in Strategic Energy Technologies. Assessing Rare Metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies". European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport. EUR 24884 EN-C, 2011
2. Kenneth S. Crane: "Introductory Nuclear Physics". John Wiley & Sons Inc, 1988. Chapters 11 and 12
3. P.L.Ølgaard: "Kursus 4033. Forelæsningsnoter til industriel anvendelse af kernefysiske målemetoder. Neutroner I-V". Afdelingen for Elektrofysik, Danmarks Tekniske Højskole. Marts 1977.
4. JANIS 3.3 (Java-based Nuclear Information Software) drawing on ENDF/B VII.0 (Evaluated Nuclear Data File) and JEFF 3.1.1 (Joint Evaluated Fission and Fusion File) OECD Data Bank 2011
5. National Nuclear Data Center (Brookhaven National Laboratory) web based retrieval: <http://www.nndc.bnl.gov/exfor/endl02.jsp>
6. Edward M. Baum, Harold D. Know and Thomas R. Miller: "Chart of the Nuclides", 16th Edition revised to 2002. Knolls Atomic Power Laboratory.
7. IAEA : "Database of prompt gamma rays from slow neutron capture for elemental analysis", International Atomic Energy Agency, Vienna 2007, STI/PUB/1263
8. Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery og http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%E2%80%93metal_hydride_battery
9. www.lme.com
10. www.metalprices.com
11. Personlig kommunikation, Jakob Høy Thomsen, STENA Recycling.
12. Personlig kommunikation, Ingo Götz, Redux GmbH
13. Personlig kommunikation, Michael Green, G&P Batteries
14. Personlig kommunikation, Hans Erik Melin, Refind AB

Bilag 1: Prompt gamma data

Prompt gammalinjer i udvalgte stoffer

| Z | Isotop | Antal linjer, N_γ | 3 mest prominente linjer [keV] | k_α |
|----|-------------------|--------------------------|--------------------------------|------------|
| 1 | ^1H | 1 | 2223.2 | 1 |
| 17 | ^{35}Cl | 384 | 1164.9 | 0.762 |
| | | | 517.1 | 0.648 |
| | | | 6110.8 | 0.563 |
| 26 | ^{56}Fe | 193 | 7631.1 | 0.0354 |
| | | | 7645.5 | 0.0298 |
| | | | 352.3 | 0.0148 |
| 27 | ^{59}Co | 340 | 229.9 | 0.396 |
| | | | 277.2 | 0.348 |
| | | | 556.0 | 0.296 |
| 28 | ^{58}Ni | 236 | 8998.4 | 0.0769 |
| | | | 464.98 | 0.0435 |
| | | | 8533.5 | 0.0372 |
| 41 | ^{93}Nb | 535 | 99.4 | 0.0064 |
| | | | 255.9 | 0.00574 |
| | | | 253.1 | 0.00431 |
| 48 | ^{113}Cd | 135 | 558.3 | 50.1 |
| | | | 651 | 9.65 |
| 57 | ^{139}La | 308 | 1596.1 | 0.1274 |
| | | | 487.0 | 0.0609 |
| | | | 815.8 | 0.0312 |
| 58 | ^{140}Ce | 29 | 662.0 | 0.0052 |
| | | | 4766.1 | 0.00244 |
| | | | 475.0 | 0.00177 |
| | ^{142}Ce | 48 | 1107.7 | 0.00087 |
| | | | 737.4 | 0.00056 |
| | | | 4336.5 | 0.00054 |

| | | | | |
|----|-------------------|-----|--------|--------|
| 59 | ¹⁴¹ Pr | 213 | 176.9 | 0.0228 |
| | | | 140.9 | 0.0103 |
| | | | 5666.2 | 0.0082 |
| 60 | ¹⁴³ Nd | 119 | 696.5 | 0.7 |
| | | | 618.1 | 0.282 |
| | | | 814.1 | 0.105 |
| 64 | ¹⁵⁵ Gd | 324 | 199.2 | 38.9 |
| | | | 89.0 | 26.6 |
| | ¹⁵⁷ Gd | 390 | 181.9 | 139 |
| | | | 79.5 | 77.3 |
| | | | 944.2 | 59.5 |
| | | | 185.2 | 2.7 |
| 66 | ¹⁶¹ Dy | 78 | 882.3 | 0.341 |
| | | | 80.6 | 0.308 |
| | ¹⁶⁴ Dy | | 184.3 | 0.729 |
| | | | 538.6 | 1.29 |
| | | | 496.9 | 0.837 |

BILAG 1, TABEL 1: DE PROMPTE GAMMALINJER FRA UDVALGTE STOFFER. N ER ANTALLET AF GAMMALINJER, MENS PARAMETEREN K_0 ER ET MÅL FOR ANTALLET AF GAMMALINJER SET I FORHOLD TIL BRINT (H).

Bilag 2: Batteridata

Det benyttede sæt batterier

De i projektet indgående batterier fordeler sig som følger:

| Batteritype | Antal |
|-------------|-------|
| NiMH | 74 |
| Li-Ion | 74 |
| ZnC | 25 |
| Alkaline | 6 |
| ZnC | 9 |
| Total | 188 |

BILAG 2, TABEL 1: FORDELINGEN AF BATTERITYPER MÅLT I PROJEKTET

| Nr. | Fabrikat | Opgivet kemi | Opgivet spænding [V] | Opgivet effekt[Ah] | Formfaktor | Vægt/g |
|-----|-----------|--------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------|
| 1 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. tap | 602.6 |
| 2 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. tap | 602.2 |
| 3 | Man Power | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 727.6 |
| 4 | Herkules | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 614.3 |
| 5 | Makita | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 786.4 |
| 6 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 678.7 |
| 7 | Hitachi | NiMH | 12 | 2.2 | Boremaskine m. tap | 700.5 |
| 8 | Hitachi | NiMH | 12 | 2.2 | Boremaskine m. tap | 702.5 |
| 9 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 825.7 |
| 10 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 819.8 |
| 11 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 822.2 |
| 12 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 836.1 |
| 13 | Bosch | NiMH | 12 | 2 | Boremaskine m. tap | 551.7 |
| 14 | Bosch | NiMH | 12 | 2 | Boremaskine m. tap | 536.3 |
| 15 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 825.1 |

| | | | | | | |
|----|----------------------------------|--------|------|------|--------------------------|--------|
| 16 | Black&Decker | NiCd | 12 | - | Boremaskine u. tap | 596.3 |
| 17 | Toolson | NiMH | 14.4 | - | Boremaskine u. tap | 631.2 |
| 18 | Toolson | NiMH | 14.4 | - | Boremaskine u. tap | 635.9 |
| 19 | Toolson | NiMH | 18 | - | Boremaskine u. tap | 741.5 |
| 20 | Herkules | NiMH | 18 | - | Boremaskine u. tap | 507.9 |
| 21 | Herkules | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 608 |
| 22 | Hitachi | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 1065.9 |
| 23 | Herkules | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 604.4 |
| 24 | Hitachi | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 1070 |
| 25 | Man Power | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 729.4 |
| 26 | Ukendt | NiMH | 14.4 | 1.6 | Boremaskine m. tap | 770 |
| 27 | Hitachi | NiMH | 12 | 3 | Boremaskine m. tap | 677.2 |
| 28 | Makita | NiMH | 12 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 715.8 |
| 29 | Hitachi | NiMH | 12 | 3 | Boremaskine m. tap | 669.7 |
| 30 | Makita | NiMH | 12 | 2.2 | Boremaskine m. tap | 669.1 |
| 31 | Intermec Technologies Corp | NiMH | 4.8 | 1.2 | Boremaskine m. tap | 198.5 |
| 32 | Ukendt | NiCd | 12 | - | Boremaskine m. tap | 559.8 |
| 33 | Herkules | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 604.9 |
| 34 | IBM | Li-Ion | 10.6 | 3.6 | Laptop | 313.1 |
| 35 | Atlas Copco | NiCd | 18 | 2 | Boremaskine u. tap | 1023.3 |
| 36 | Makita | NiCd | 9.6 | 1.3 | Stavformet | 438.4 |
| 37 | Ronda | NiCd | 7.2 | 1.8 | Stavformet m. ledning | 299.9 |
| 38 | Würth | NiCd | 2.4 | - | Stavformet | 122.4 |
| 39 | Multiplex (?) | NiCd | 8.4 | 0.11 | 9V | 40.6 |
| 40 | Philips | NiCd | 1.2 | 1.5 | C-celle | 58.4 |
| 41 | Toolson | NiMH | 18 | - | Boremaskine u. tap | 740.9 |
| 42 | DeWalt | NiMH | 18 | 3 | Boremaskine m. tap | 1063.8 |
| 43 | Bosch | NiCd | 12 | - | Boremaskine m. tap | 574.6 |

| | | | | | | |
|-----------|--------------|----------|------|-----|------------------------|-------|
| 44 | Hitachi | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 1069 |
| 45 | Bosch | NiCd | 12 | 1.7 | Boremaskine m. tap | 614.4 |
| 46 | Motorola | NiCd | 6 | - | Mobiltelefonbatteri | 135.8 |
| 47 | Atlas Copco | NiCd | 12 | - | Boremaskine u. tap | 706.2 |
| 48 | DeWalt | NiCd | 12 | 1.3 | Boremaskine m. tap | 524.9 |
| 49 | Ukendt | NiCd | 12 | 1.3 | Boremaskine m. tap | 561 |
| 50 | Atlas Copco | NiCd | 12 | - | Boremaskine u. tap | 695.5 |
| 51 | Hilti | NiCd | 9.6 | 2 | Boremaskine m. tap | 554.9 |
| 52 | Hitachi | NiCd | 9.6 | - | Boremaskine m. tap | 488.9 |
| 53 | Würth | NiCd | 9.6 | 1.7 | Boremaskine m. tap | 503.5 |
| 54 | Bosch | NiMH | 12 | 2 | Boremaskine m. tap | 553.8 |
| 55 | DeWalt | NiCd | 12 | 1.3 | Boremaskine m. tap | 526.1 |
| 56 | Bosch | NiCd | 12 | - | Boremaskine m. tap | 574.8 |
| 57 | Black&Decker | NiCd | 12 | - | Boremaskine u. tap | 622.9 |
| 58 | Toolson | NiCd | 14.4 | - | Boremaskine u. tap | 649.4 |
| 59 | Ukendt | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 420.9 |
| 60 | Makita | NiMH | - | - | Stavformet | 365.4 |
| 61 | Åkerströms | NiCd | 6 | 1.6 | Kasseformet | 296.3 |
| 62 | UEC | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 489 |
| 63 | Hellesen | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 481 |
| 64 | Ukendt | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 424.6 |
| 65 | UEC | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 540.4 |
| 66 | Green Power | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 465.6 |
| 67 | Ukendt | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 426.1 |
| 68 | Detas | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 425.3 |
| 69 | UEC | ZnC | 6 | - | Lanternebatteri | 489.4 |
| 70 | Varta | Alkaline | 4.5 | - | 2 stk. 4.5 V batterier | 349.2 |
| 71 | Energizer | Alkaline | 4.5 | - | 4.5 V batteri | 160.5 |
| 72 | Duracell | Alkaline | 4.5 | - | 2 stk. 4.5 V batterier | 315.7 |
| 73 | Duracell | Alkaline | 1.5 | - | 3 stk. D-celler | 443.9 |
| 74 | Duracell | Alkaline | 1.5 | - | 3 stk. D-celler | 444.2 |
| 75 | Varta | Alkaline | 1.5 | - | 3 stk. D-celler | 434.2 |
| 76 | IBM | Li-Ion | 10.8 | 4.4 | Laptop | 306.1 |

| | | | | | | |
|-----|-----------------|--------|------|-----|--------------------|--------|
| 77 | IBM | Li-Ion | 10.8 | 4.4 | Laptop | 309.3 |
| 78 | IBM | Li-Ion | 10.8 | 4.4 | Laptop | 317.3 |
| 79 | IBM | Li-Ion | 10.8 | 4 | Laptop | 314.2 |
| 80 | IBM | Li-Ion | 10.8 | 4.4 | Laptop | 306.2 |
| 81 | IBM | Li-Ion | 10.8 | 4 | Laptop | 307.6 |
| 82 | IBM | Li-Ion | - | - | Laptop | 310.9 |
| 83 | Lenovo | Li-Ion | 10.8 | 7.2 | Laptop | 456.1 |
| 84 | Inspired Energy | Li-Ion | 10.8 | - | P-scan | 495.7 |
| 85 | Inspired Energy | Li-Ion | 10.8 | - | P-scan | 497.8 |
| 86 | Moltech | Li-Ion | 10.8 | - | P-scan | 453.3 |
| 87 | Moltech | Li-Ion | 10.8 | - | P-scan | 453.3 |
| 88 | Lenovo | Li-Ion | 10.8 | 5.2 | Laptop | 316.3 |
| 89 | Gesipa | NiCd | 12 | 1.4 | Boremaskine m. tap | 612.3 |
| 90 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 748.4 |
| 91 | Ukendt | NiMH | 12 | - | Boremaskine m. tap | 550.7 |
| 92 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 787.2 |
| 93 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 771.7 |
| 94 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 864.1 |
| 95 | DeWalt | NiMH | 12 | 3 | Boremaskine m. tap | 697.3 |
| 96 | Ukendt | NiMH | 12 | - | Boremaskine m. tap | 430.9 |
| 97 | Bosch | NiMH | 12 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 675.7 |
| 98 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 801.4 |
| 99 | Bosch | NiMH | 12 | 2 | Boremaskine m. tap | 554.6 |
| 100 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 744.3 |
| 101 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 801.1 |
| 102 | Makita | NiMH | 12 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 725.5 |
| 103 | Makita | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 845.7 |
| 104 | Man Power | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 655.4 |
| 105 | Ukendt | NiMH | 12 | - | Boremaskine m. tap | 431 |
| 106 | DeWalt | NiMH | 18 | 2.6 | Boremaskine m. tap | 1006.1 |
| 107 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. tap | 772.8 |

| | | | | | | |
|------------|-----------------|--------|------|-----|------------------------|--------|
| | | | | | tap | |
| 108 | DeWalt | NiMH | 18 | 2.6 | Boremaskine m. | 1002.6 |
| | | | | | tap | |
| 109 | DeWalt | NiMH | 18 | 2.6 | Boremaskine m. | 1004.1 |
| | | | | | tap | |
| 110 | DeWalt | NiMH | 18 | 2.6 | Boremaskine m. | 1004.9 |
| | | | | | tap | |
| 111 | DeWalt | NiMH | 18 | 2.6 | Boremaskine m. | 1000.5 |
| | | | | | tap | |
| 112 | iRobot | NiMH | 14.4 | 3 | 12 ca. C-celler i stak | 675.9 |
| 113 | Makita | NiMH | 14.4 | 2.2 | Boremaskine m. | 820.6 |
| | | | | | tap | |
| 114 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. | 539.5 |
| | | | | | tap | |
| 115 | Man Power | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. | 656.5 |
| | | | | | tap | |
| 116 | Makita | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. | 760.7 |
| | | | | | tap | |
| 117 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. | 811.6 |
| | | | | | tap | |
| 118 | Hitachi | NiMH | 12 | 3.3 | Boremaskine m. | 697.4 |
| | | | | | tap | |
| 119 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. | 874.2 |
| | | | | | tap | |
| 120 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. | 931.4 |
| | | | | | tap | |
| 121 | Ukendt | NiMH | 18 | - | Boremaskine m. | 758.7 |
| | | | | | tap | |
| 122 | Metabo | NiMH | 15.6 | 3 | Boremaskine m. | 941.2 |
| | | | | | tap | |
| 123 | Hitachi | NiMH | 12 | 3 | Boremaskine m. | 683.6 |
| | | | | | tap | |
| 124 | Makita | NiMH | 14.4 | 2.2 | Boremaskine m. | 815.3 |
| | | | | | tap | |
| 125 | Bosch | NiMH | 14.4 | 2 | Boremaskine m. | 652.1 |
| | | | | | tap | |
| 126 | Makita | NiMH | 14.4 | 2.6 | Boremaskine m. | 811.4 |
| | | | | | tap | |
| 127 | Makita | NiMH | 12 | 2.6 | Boremaskine m. | 720.6 |
| | | | | | tap | |
| 128 | Pas | Li-Ion | - | - | El-cykelbatteri | 4011.1 |
| 129 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 614.9 |
| | | | | | tap | |
| 130 | Lenovo | Li-Ion | 10.8 | 5.2 | Laptop | 332.7 |
| 131 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 14.4 | 6.3 | Laptop | 424.8 |
| 132 | Ukendt | Li-Ion | 14.4 | 2.2 | Boremaskine m. | 466.5 |
| | | | | | tap | |
| 133 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | - | Laptop | 294.9 |
| 134 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 614 |

| | | | | | | |
|------------|-----------------|--------|------|------|----------------|-------|
| | | | | | tap | |
| 135 | AEG | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 729.4 |
| | | | | | tap | |
| 136 | BTP-CHBM | Li-Ion | 11.1 | 6.6 | Laptop | 481 |
| 137 | Fujitsu-Siemens | Li-Ion | 11.1 | 5.2 | Laptop | 314.6 |
| 138 | Ukendt | Li-Ion | 14.8 | 4.4 | Laptop | 405.9 |
| 139 | Black&Decker | NiCd | 14.4 | - | Boremaskine m. | 581.2 |
| | | | | | tap | |
| 140 | AEG | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 725.3 |
| | | | | | tap | |
| 141 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 14.4 | - | Laptop | 420.9 |
| 142 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 613.8 |
| | | | | | tap | |
| 143 | Dell | Li-Ion | 11.1 | - | Laptop | 340.1 |
| 144 | Dell | Li-Ion | 11.1 | - | Laptop | 326.1 |
| 145 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | - | Laptop | 303.1 |
| 146 | Lenovo | Li-Ion | 10.8 | 5.2 | Laptop | 334.9 |
| 147 | Ukendt | Li-Ion | 10.8 | 4.4 | Laptop | 325.1 |
| 148 | Dell | Li-Ion | 11.1 | - | Laptop | 478.6 |
| 149 | Lenovo | Li-Ion | 10.8 | 5.2 | Laptop | 317.1 |
| 150 | Lenovo | Li-Ion | 10.8 | 4.76 | Laptop | 311.4 |
| 151 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | - | Laptop | 325.3 |
| 152 | Lenovo | Li-Ion | 11.1 | 5.16 | Laptop | 316.4 |
| 153 | IBM | Li-Ion | 10.8 | 6.6 | Laptop | 465.8 |
| 154 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | - | Laptop | 328.9 |
| 155 | Dell | Li-Ion | 11.1 | - | Laptop | 322 |
| 156 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | - | Laptop | 321.6 |
| 157 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | 4.2 | Laptop | 315.5 |
| 158 | Ukendt | Li-Ion | 14.8 | 4.3 | Laptop | 409.2 |
| 159 | Makita | Li-Ion | 14.4 | 3 | Boremaskine u. | 492 |
| | | | | | tap | |
| 160 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 612.3 |
| | | | | | tap | |
| 161 | Lenovo | Li-Ion | 10.8 | 5.2 | Laptop | 337.9 |
| 162 | Toshiba | Li-Ion | 10.8 | - | Laptop | 352.2 |
| 163 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 608.9 |
| | | | | | tap | |
| 164 | Ukendt | Li-Ion | 11.1 | 5.85 | Laptop | 510 |
| 165 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | - | Laptop | 309.9 |
| 166 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 14.4 | - | Laptop | 418.8 |
| 167 | Makita | Li-Ion | 14.4 | 3 | Boremaskine u. | 501.4 |

| | | | | | | |
|------------|-----------------|--------|------|------|----------------|--------|
| | | | | | tap | |
| 168 | Makita | Li-Ion | 14.4 | 3 | Boremaskine u. | 490.5 |
| | | | | | tap | |
| 169 | Rems | Li-Ion | 14.4 | 3.5 | Boremaskine m. | 491.2 |
| | | | | | tap | |
| 170 | Ukendt | Li-Ion | 11.1 | 6 | Laptop | 469.9 |
| 171 | Ukendt | Li-Ion | 10.8 | 4.4 | Laptop | 296.2 |
| 172 | Rems | Li-Ion | 14.4 | 1.3 | Boremaskine m. | 294.2 |
| | | | | | tap | |
| 173 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | 4 | Laptop | 301.5 |
| 174 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 603.7 |
| | | | | | tap | |
| 175 | Toshiba | Li-Ion | 14.4 | 2 | Laptop | 243.6 |
| 176 | BTP-CHBM | Li-Ion | 14.4 | 4.3 | Laptop | 393.2 |
| 177 | Acer | Li-Ion | 11.1 | 4.2 | Laptop | 296.6 |
| 178 | 2-Power | Li-Ion | 14.8 | 4.4 | Laptop | 411.8 |
| 179 | Hewlett-Packard | Li-Ion | 10.8 | 2.1 | Laptop | 175.3 |
| 180 | Lumtron | Li-Ion | 7.4 | 2.3 | Laptop | 247.9 |
| 181 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 643.1 |
| | | | | | tap | |
| 182 | AEG | Li-Ion | 12 | 1.5 | Boremaskine m. | 198.2 |
| | | | | | tap | |
| 183 | Bosch | Li-Ion | 18 | 1.5 | Boremaskine u. | 330.2 |
| | | | | | tap | |
| 184 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 615.2 |
| | | | | | tap | |
| 185 | Makita | Li-Ion | 18 | 3 | Boremaskine u. | 614.2 |
| | | | | | tap | |
| 186 | Leaf | Li-Ion | 7.4 | 2.35 | Camcorder | 101.1 |
| 187 | IBM | NiMH | 9.6 | 2.9 | Laptop | 549 |
| 188 | DeWalt | NiMH | 18 | 3 | Boremaskine m. | 1038.7 |
| | | | | | tap | |

BILAG 2, TABEL 2: DE I PROJEKTET MÅLTE BATTERIER MED TILHØRENDE DATA. DE BATTERIER DER EFTERFØLGENDE BLEV MÅLT MED XRF ER ANGIVET VED FEDT, RØDT BATTERINUMMER.

Bilag 3: Kontrolmålinger

XRF-målinger

Nedenfor er angivet kemi for de batterier der blev undersøgt med XRF:

| Batterinummer | Grundlæggende batterikemi |
|----------------------|----------------------------------|
| 17 | NiMH |
| 18 | NiMH |
| 19 | NiMH |
| 22 | NiMH |
| 30 | NiMH |
| 97 | NiMH |
| 122 | NiMH |
| 126 | NiMH |
| 187 | NiMH |
| 76 | Li-Ion |
| 133 | Li-Ion |
| 137 | Li-Ion |
| 141 | Li-Ion |
| 163 | Li-Ion |
| 168 | Li-Ion |
| 172 | Li-Ion |

BILAG 3, TABEL 1: KEMI AF DE MED XRF UNDERSØGTE BATTERIER

XRF-metoden, som anvendt her, er ikke kvalitativt og den er ej heller normeret. Det vil for de angivne tal sige at de er relative angivelser og relative til sig selv om man så må sige. En sum af alle angivne procenter i en komplet analyse vil således ikke summere til 100%. De er udelukkende en angivelse af relativt indhold.

Li-Ion

For Li-Ion batterierne ser resultaterne ud som nedenfor:

| Batterinummer | Mn [%] | Co [%] | Ni [%] | Cu [%] |
|---------------|----------|----------|----------|----------|
| 76A | <0.00038 | 0.01527 | 0.0013 | 22.38 |
| 76B | <0.00220 | 30.61000 | <0.00620 | 0.00063 |
| 133A | 5.35100 | 2.09600 | 5.40700 | 0.06490 |
| 133B | 3.68800 | 1.46100 | 4.50900 | 3.23600 |
| 137A | <0.00100 | 0.27620 | 0.00945 | 0.00038 |
| 137B | <0.00091 | 13.07000 | 0.00473 | 0.00034 |
| 141A | <0.00093 | 0.00417 | <0.00180 | 30.38000 |
| 141B | <0.00250 | 52.18000 | <0.01000 | 0.00154 |
| 168A | <0.00260 | <0.00170 | <0.00430 | 78.26000 |
| 168B | 12.75000 | 2.33100 | 14.10000 | 1.66500 |
| 172A | 0.02183 | 0.00834 | <0.00140 | 22.62000 |
| 172B | 18.01000 | 6.17600 | 5.55900 | <0.00220 |

BILAG 3, TABEL 2: XRF-MÅLINGER FOR LI-ION-BATTERIERNE, UDVALGTE STOFFER. A OG B REFERERER TIL AT DER BLEV TAGET 2 PRØVER PER BATTERI, EN FRA HVER ELEKTRODE.

Resultaterne som her er gengivet er et udpluk af et større datasæt, da XRF-analysen typisk giver koncentrationer for i omegnen af 47 forskellige grundstoffer. Disse 4 er udvalgt dels for at vise koboltindholdet og dels for at illustrere indholdet af nogle stoffer der har en positiv værdi.

Det ses at koboltindholdet varierer kraftigt, men dog deler sig i to hovedgrupper; en lav og en høj.

NiMH

For NiMH-batterierne ser det ud som nedenfor:

| | Co [%] | Cu [%] | Zn [%] | Zr [%] | Nb [%] | Mo [%] | Ag [%] | Cd [%] | La [%] | Ce [%] |
|------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|
| 17A | 0.9826 | <6.333 | 0.0026 | <0.01893 | <0.0006 | <0.00021 | 0.00079 | 0.00018 | 0.00021 | 0.00028 |
| 17B | 1.988 | <59.03 | 0.0091 | <1.649 | <0.0011 | <0.00076 | <0.00039 | 0.00024 | 0.00017 | 0.00034 |
| 18 | 0.4001 | <4.449 | 0.0023 | <0.03532 | <0.00027 | <0.00022 | <0.00076 | 0.00016 | 0.00021 | 0.00029 |
| 19A | 0.098 | <14.14 | 0.004 | <0.00506 | <0.00037 | <0.00018 | <0.00023 | 0.00013 | 0.00009 | 0.00027 |
| 19B | 1.909 | <55.49 | 0.0085 | <1.485 | <0.0011 | <0.00079 | <0.00033 | 0.00028 | 0.00017 | 0.0003 |
| 22A | 0.5332 | <20.69 | 0.0057 | 0.0243 | <0.00046 | 0.00032 | 0.00162 | 0.0003 | 0.00028 | 0.00041 |
| 22B | 59.58 | <0.0092 | 4.0 | <0.0013 | 0.0858 | 0.0011 | <0.00039 | 0.00036 | <0.0022 | <0.0033 |
| 30A | 0.0965 | 45.61 | <0.0652 | 0.0016 | <0.00131 | <0.00045 | <0.00042 | <0.0003 | 0.00022 | 0.00055 |
| 30B | 0.3417 | <54.7 | <0.0089 | 0.0018 | <0.00056 | <0.00033 | <0.00031 | 0.00024 | <0.00017 | <0.00031 |
| 97A | 0.089 | <19.13 | 0.0053 | <0.01875 | <0.00043 | 0.00028 | <0.00059 | 0.0002 | 0.00014 | 0.00038 |
| 97B | 4.015 | <45.16 | 0.0075 | <1.829 | <0.00091 | 0.00067 | <0.00024 | 0.00017 | <0.00012 | <0.00026 |
| 122A | 0.2689 | <16.78 | 0.0046 | <0.01017 | <0.00042 | 0.00026 | <0.00024 | 0.00022 | 0.00014 | 0.00033 |
| 122B | 5.069 | <59.44 | 0.0001 | <3.131 | <0.0016 | <0.0011 | <0.00035 | 0.00027 | <0.00021 | <0.0004 |
| 126A | 0.00473 | 0.8541 | 0.00145 | <0.00051 | <0.00008 | <0.00002 | <0.00003 | 0.0001 | 0.00001 | N/A |
| 126B | 0.0166 | 11.34 | 0.0073 | 0.00066 | <0.00032 | <0.0001 | <0.00008 | 0.00008 | 0.00014 | <0.0001 |
| 187A | 0.1268 | <30.04 | 0.006 | <0.02081 | <0.00076 | 0.00025 | <0.00032 | 0.00015 | 0.00011 | <0.00025 |
| 187B | 4.665 | <42.41 | 0.0073 | <2.823 | <0.0013 | 0.00086 | <0.00027 | 0.00021 | <0.00018 | <0.0004 |

BILAG 3, TABEL 3: XRF-MÅLINGER FOR NiMH-BATTERIERNE, UDVALGTE STOFFER. A OG B REFERERER TIL AT DER BLEV TAGET 2 PRØVER PER BATTERI, EN FRA HVER ELEKTRODE. FOR NUMMER 18 ER DER DOG KUN ÉN MÅLING.

Igen er der forsøgt vist stoffer med en vis markedsværdi i dette udtræk af de samlede datasæt. Dog er nikkel udeladt, da dets tilstedeværelse er en selvfølge. Igen skal datas kvalitative natur pointeres.

Som ved PGNAA-målingerne ses intet klart mønster og det er svært at drage konklusioner af sættet.

Det ses at neodymium ikke er medtaget, hvilket skyldes at det tilgængelige apparat ikke er kalibreret til dette. Dog er der blevet kørt en række målinger med XRF netop for at se, om der var væsentligt indhold af neodymium. Der blev ikke fundet signifikante mængder.

Øget ressourcegenvinding ved forbedret karakterisering af affaldsbatterier

Rapporten "Øget ressourcegenvinding ved forbedret karakterisering af affaldsbatterier", beskriver resultaterne af en teknologi til identifikation af individuelle batterityper, som kan lede til bedre sortering af indsamlede affaldsbatterier.



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk