

Pro gradu -tutkielma  
Elektroniikkajätteen typpihappoliuotus ja metallien talteenotto

Pro gradu -tutkielma  
Jyväskylän yliopisto  
Kemian laitos  
Analyttisen kemian osasto  
23.7.2017  
Juuso Järvinen

## Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään elektroniikkajätettä ja metallien talteenottoa. Erityisesti talteenottomenetelmissä keskitytään typpihappoliuoksiin, sillä kokeellisessa osassa tutkimuksen kohteena oleva liuos on typpihappo. Näiden lisäksi tarkastellaan tutkimuksen kannalta merkittävien metallien; kuparin (Cu), nikkelin (Ni), lyijyn (Pb), tinan (Sn), hopean (Ag), sinkin (Zn) sekä palladiumin (Pd) fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Tutkielmassa tuodaan myös esille elektroniikkajätteen ympäristövaikutukset sekä sen taloudellinen merkitys maailmassa.

Elektroniikkajäte on maailman nopeinten kasvava jätefraktio. Tämä on saanut useat tahot heräämään tähän kasvavaan ongelmaan, josta on haittaa sekä ympäristölle että ihmiselle. Toisaalta elektroniikkajätteen sisältämät arvokkaat metallit, kuten kulta, hopea ja palladium herättävät kiinnostusta laajalti sekä tutkijoiden että yritysten piirissä. Elektroniikkajätettä kierrättämällä ja metalleja talteenottamalla voidaan saada talteen useita arvokkaita metalleja ja näin säästää maailman kaivosvarantoja, sekä pienentää elektroniikkalaitteiden raaka-ainekustannuksia. Vaikka osa elektroniikkajätteen sisältämien metallien pitoisuuksista saattaa olla pieniä, niiden puhtaus on moninkertainen verrattuna esimerkiksi mineraaleihin. Tämä tekee elektroniikkajätteestä erittäin merkittävän raaka-aineiden lähteen. Nykypäivänä metallien talteenottomenetelmät elektroniikkajätteestä perustuvat lähinnä pyrometallurgiaan, joka osaltaan vaatii runsaasti energiaa ja saattaa muodostaa lisäksi toksisia yhdisteitä polttoprosessissa. Tämän vuoksi tutkielmassa käydään läpi uudenlaisia menetelmiä, joita olisi mahdollista hyödyntää jätteenkäsittelyssä. Näistä tärkeimpiä ovat hydrometallurgiset menetelmät, ja erityisesti typpihappoliuotus.

Työssä tarkastellaan myös erilaisia metallien talteenottomenetelmiä typpihappoliuoksista. Esimerkiksi neste-nesteuutto ja ioninvaihtomateriaalit, sekä elektrolyysi ovat potentiaalisia menetelmiä eri metallien talteenottamiseksi typpihappoliuoksista. Perinteisten teollisuudessa käytettyjen menetelmien ohella tutkielmassa esitellään muutamia tulevaisuuden tekniikoita. Esimerkiksi biometallurgia on kiinnostuksen kohteena uusimmissa tutkimuksissa sen vähäisen raaka – ainekulutuksen johdosta.

## Esipuhe

Filosofian maisterin Pro gradu -tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksen Analyttisen kemian osastolla kevään ja kesän 2017 välisenä aikana. Aiheena työssä oli elektroniikkajäte ja metallien talteenotto typpihappoliuoksesta. Lisäksi työhön sisällytettiin tarkastelua elektroniikkajätteen ympäristöllisestä vaikutuksesta, sekä sen taloudellisesta merkityksestä maailmalle.

Lähdemateriaalina tutkielmassa käytettiin pääasiassa SciFinder -tietokantahakuohjelman tieteellisiä julkaisuja, Googlen -hakupalveluja sekä kirjoja, jotka käsittelivät tutkittavaa aihetta. Internet-lähteiden käytössä sovellettiin lähdekritiikkiä ja pyrittiin poimimaan vain pätevät lähteet. Lähdemateriaalina käytettiin pääasiassa englanninkielisiä julkaisuja. Hakusanoina lähdemateriaalin etsimisessä käytettiin muun muassa sanoja *WEEE*, *electronic waste*, *e-waste*, *e-scrap*, *nitric acid*, *ion-exchange*, *liquid-liquid extraction*, *electrolysis*, *cementation*, *precipitation* ja *ICP-OES*. Suomenkieliseen termistöön käytettiin Englantilais-Suomalaista kemian perussanastoa.

Työn ohjaajana on toiminut dosentti Ari Väisänen. Haluan kiittää häntä avunannosta, sekä vaivannäöstä, jota hän on työni eteen tehnyt. Lisäksi haluan kiittää kollegoitani FM Joona Rajahalmetta, LUK Essi Korhosta ja LUK Sanna Kangasta.

## Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Lyhenteet ja vierasperäiset sanat.....	v
<b><u>KIRJALLINEN OSA</u></b> .....	<b>1</b>
1. Johdanto .....	1
2. Elektroniikkajäte .....	2
2.1 Yleistä .....	2
2.2 Elektroniikkajätteen kierrätys .....	5
2.3 Elektroniikkajätteen kierrätyksen taloudelliset vaikutukset .....	11
2.4 Elektroniikkajätteen kiertotalous .....	14
2.5 Elektroniikkajätteen ympäristövaikutus .....	16
2.6 Elektroniikkajätteessä esiintyvien metallien ominaisuudet .....	17
2.6.1 Nikkeli (Ni) .....	18
2.6.2 Hopea (Ag) .....	18
2.6.3 Sinkki (Zn) .....	20
2.6.4 Palladium (Pd) .....	20
2.6.5 Kupari (Cu) .....	22
2.6.6 Lyijy (Pb) .....	23
2.6.7 Tina (Sn) .....	24
3. Elektroniikkajätteen analysointi ICP-OES -laitteistolla.....	25
3.1 Yleistä .....	25
3.2 Laitteiston rakenne .....	26
3.3 Häiriöt .....	29
3.4 ICP-OES laitteiston soveltuvuus elektroniikkajätteen analysointiin .....	30
4. Metallien talteenotto.....	31
4.1 Typpihappoliuotus .....	31
4.2 Hydrometallurgiset talteenottomenetelmät .....	33
4.3 Sementointi .....	33
4.4 Saostusmenetelmät .....	35
4.5 Elektrolyysi .....	36
4.6 Biometallurgiset talteenottomenetelmät .....	37
5. Uuttoprosessit typpihappoliuoksessa .....	38
5.1 Neste-neste uutto .....	38
5.1.1 Fosforihappojohdannaiset uuttoreagenssit .....	40
5.1.2 Hydroksi-oksiimi -uuttoreagenssit .....	43
6. Ioninvaihtomenetelmät.....	46
6.1 Anioninvaihtomateriaalit .....	48
6.2 Kationinvaihtomateriaalit .....	49
6.3 Muut ioninvaihtomateriaalit .....	50

<u>KOKEELLINEN OSA</u> .....	54
7. Työn tarkoitus .....	54
8. Käytetyt laitteet, menetelmät ja reagenssit.....	54
8.1 Näytteet ja niiden analysointi	56
8.2 Laskuissa käytetyt kaavat	58
8.3 Liuotusprosessi	59
9. Työssä suoritettut testit.....	61
9.1 Smopex-112v - ja FS1A -kuitutestit	61
9.2 Quadrapure -testit	63
9.3 Kuparin elektrolyysi	65
9.4 Dowex™ M4195, Dowex™ 50 W x 8, Lewatit® TP207, Amberlite IRA-400, Amberlite IR - 120 – ioninvaihtohartsit	69
9.4.1 Ioninvaihtohartsien ominaisuudet	69
9.4.2 Ioninvaihtohartsikokeet	70
9.4.3 Kolonnitestit Dowex™ M4195 -hartsilla	73
9.5 SiliaMetS® -metallisiepparikokeet	77
10. Työn tulosten analysointi .....	78
11. Yhteenveto .....	81
12. Kirjallisuusluettelo .....	83

## Lyhenteet ja vierasperäiset sanat

AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> Atomiabsorptiospektrometria
CE	<i>Circular Economy</i> Kiertotalous
CFC	<i>Chlorine Fluorine Carbons</i> Kloorifluorihilivedyt
EEE	<i>Electronic and Electrical Equipment</i> Sähkö- ja elektroniikkalaitteet
EIE	<i>Easily Ionizable Elements</i> Helposti ionisoituvat alkuaineet
EOL	<i>End -Of -Life (product)</i> Elinkaarensa päässä oleva tuote
ICP – OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> Induktiivisesti kytketty plasma -optinen emissiospektrometri
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i> Liuotin-liuotinuutto
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> Polysykliset aromaattiset hiilivedyt
PCB	<i>Printed Circuit Board</i> Piirilevy
PGM	<i>Platinum Group Metals</i> Platinaryhmän metallit
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i> Polytetrafluorieteeni
ROHS	<i>Restriction of the use of Hazardous Substances</i> Vaarallisten aineiden käytön rajoittaminen
VOC	<i>Volatile Organic compound</i> Haihtuvat orgaaniset yhdisteet
WEEE	<i>Waste Electric and Electrical Equipment</i> Sähkö- ja Elektroniikkajäte
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> Röntgenfluoresens

## KIRJALLINEN OSA

### 1. Johdanto

Elektroniikkajäte on yksi nopeimmin kasvavista jätefraktioista maailmassa ja on siten kasvava ongelma. Elektroniikkajäte saastuttaa vesistöjä ja happamoittaa maaperää. Tämänhetkiset jätteenkäsittelymenetelmät, kuten polttaminen tai kaatopaikat ovat erittäin huonoja vaihtoehtoja jätteenkäsittelylle. Poltossa voi vapautua myrkyllisiä höyryjä ja kaasuja kuten, dioksiineja. Lisäksi elektroniikkajäte sisältää runsaasti arvokkaita metalleja ja materiaaleja. Elektroniikkajätteen oikeanlaisella käsittelyllä voidaan minimoida materiaalien tarvetta ja saada talteen taloudellisesti arvokkaita metalleja, sekä tehostaa kierrätystä. Taloudellisessa mielessä elektroniikkajätteen sisältämät metallit ovat varsin merkittäviä, sillä ne esiintyvät jätteessä moninkertaisesti puhtaampina metalleina, kuin esimerkiksi mineraaleissa.

Typpihappo on voimakkaasti hapettava happo, jonka käyttö elektroniikkajätteen käsittelyssä on vielä suhteellisen vähäistä. Käytetyimpien happojen, kuten rikkihapon kohdalla ongelmaksi muodostuu, toisin kuin typpihapolla, joidenkin metallien saostuminen liuotusprosessin aikana. Typpihapon etuna on sen selektiivisyys muutamia metalleja kohtaan liuotuksessa, sekä sen verrattain edullinen hinta. Regeneroituvuudeltaan typpihappo on myös hyvä liuotin, jolloin se soveltuu hyvin kiertotaloutta suosiviin jätteenkierrätysprosesseihin.

Erilaisten metallien talteenottomenetelmien kirjo on laaja, mutta typpihapon luomat happamat olosuhteet rajoittavat mahdollisten menetelmien, sekä reagenssien toimivuutta eri metalleja kohtaan. Talteenottomenetelmien kehittäminen on kannattavaa sekä kustannustehokkuuden että ympäristöystävällisyyden kannalta.

## 2. Elektroniikkajäte

### 2.1 Yleistä

Elektroniikkajäte, eli WEEE (*Waste Electric and Electronic Equipment*) koostuu useiden eri metallien, muovien sekä keraamien seoksesta. Elektroniikkajäte sisältää sekä arvokkaista että haitallisista materiaaleista koostuvia komponentteja. EU:n WEEE -direktiivin määritelmä sähkö- ja elektroniikkalaitteille on: ”Sähkö- ja elektroniikkalaitteet: Laitteita, jotka tarvitsevat sähkövirtaa tai sähkömagneettisia kenttiä toimiakseen kunnolla sekä laitteita, joita käytetään kyseisten virtojen ja kenttien tuottamiseen, siirtämiseen ja mittaamiseen. Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden vaihtojännite on enintään 1 000 voltia ja tasajännite enintään 1500 voltia. (3(1) artikla).”<sup>1</sup> Kirjallisuudessa elektroniikkajätettä voidaan kutsua myös termeillä: e -scrap ja e -waste. Metalleista, joita elektroniikkajätteessä esiintyy, yleisimpiä ja arvokkaimpia ovat kupari (Cu), nikkeli (Ni), sinkki (Zn), alumiini (Al), rauta (Fe), lyijy (Pb), tina (Sn), hopea (Ag), kulta (Au), platina (Pt) sekä palladium (Pd).<sup>2</sup> Arvometallien kysynnän nousu ja vähenevät resurssit ovat edesauttaneet uusien talteenottomenetelmien kehittämistä, sekä uudenlaisten metallien lähteiden tutkimista. Tällaisia uusia toisarvoisia lähteitä ovat edellä mainitut elektroniikkajätteet.<sup>3</sup> Elektroniikkajäte voidaan jakaa 10 eri kategoriaan niiden käyttökohteen perusteella (taulukko 1). Eri kategoriat materiaalikoostumukset vaihtelevat suuresti (taulukko 2).

Taulukko 1: WEEE -jätteen kategoriat ja niiden raudan, ei-rautapitoisten metallien, lasin, muovien sekä muiden materiaalien pitoisuudet massaprosentteina<sup>4</sup>

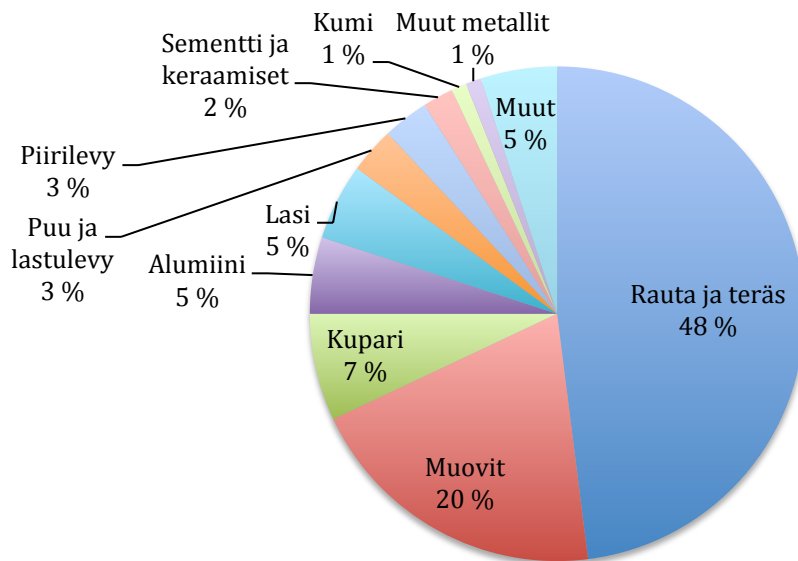
Nro	Kategoria
1	Suuret kotitalouslaitteet
2	Pienet kotitalouslaitteet
3	IT & ja telekommunikaatiolaitteet
4	Kulutustuotteet
5	Sähkötyökalut ja -laitteet
6	Vapaa-ajanlaitteet, urheiluvälineet ja lelut
7	Terveydenhuoltolaitteet
8	Monitorointi ja kontrollointi instrumentit
9	Valaistus
10	Automaattiset sulkijat



Taulukko 2: Kuuden eri elektroniikkatuotteen materiaalikoostumukset massaprosentteina (m-%)<sup>5,6</sup>

Kategoria	Rautapitoiset metallit (Fe) (%)	Ei-rautapitoiset metallit (Cu ja Al) (%)	Piirilevy (%)	Muovit (%)	Muut (%)
Suuret kotitalouslaitteet	63	7	1	25	4
Pienet kotitalouslaitteet	29	14	1	52	4
IT & ja telekommunikaatiolaitteet	21	1	17	53	8
Kulutustuotteet	49	5	14	30	2
Sähkötyökalut ja -laitteet	57	8	1	18	16
Vapaa-ajan laitteet ja lelut	3	3	4	87	3

### Elektroniikkajätteen materiaalien pitoisuudet



Kuva 1: Elektroniikkajätteen keskiarvoinen materiaalikoostumus sekä näiden materiaalien prosentuaaliset osuudet koko massasta.<sup>7</sup>

Metallien talteenoton kannalta elektroniikkajätteestä on olennaista tietää jättemateriaalin koostumus, arvokkaita metalleja sisältävät fraktiot sekä arvokkaiden metallien esiintymispitoisuudet (kuva 1).<sup>7</sup> Metallien talteenoton tehostamiseksi Elektroniikkajätteen arvokkain osa koostuu PCB (*Printed Circuit Board*) eli piirilevyjätteestä. Piirilevyjätteen tärkeimmät lähteet ovat matkapuhelimet, tietokoneet, stereot sekä televisiot. Näiden laitteiden sisältämät metallikoostumukset vaihtelevat

mm. vaadittavien sähkökomponenttien, tuotteiden suunnittelun ja tuotteiden käyttökohteen mukaan. Siten piirilevyjen materiaalikoostumus ja komponentit myös vaihtelevat suuresti (taulukko 3). Eri käyttökohteet tarvitsevat erilaisia metalleja toimiakseen optimaalisella tavalla. Jätteen hyödyntämisen kannalta olisi olennaista tietää mistä jäte koostuu.<sup>8</sup>

Taulukko 3: Eri metallien massaprosentit piirilevyjätteestä. Pitoisuudet on koottu useammasta eri tutkimuksesta

Alkuaine	Metallien massaprosentit (m – %) piirilevyjätteestä					
Cu	7,20	16,0	20,19	6,0–27,0	16,0	16,0
Fe	2,19	3,0	7,33	1,2–8,0	5,0	-
Ni	0,26	2,0	0,76	0,3–5,4	1,0	2,00
Sn	1,63	-	8,83	1,0–5,6	3,0	3,97
Pb	2,35	-	5,53	1,0–4,2	2,0	-
Al	5,80	-	5,70	2,0–7,2	5,0	-
Zn	0,21	-	4,48	0,2–2,2	1,0	-
Au	-	0,03	0,13	-	0,025	0,03
Ag	0,07	0,05	0,16	-	0,1	0,05
Pd	-	0,01	-	-	0,01	0,01
Lähde	Duan <i>et al.</i> 2011 <sup>8</sup>	C. Ning <i>et al.</i> 2017 <sup>9</sup>	L.Yamane <i>et al.</i> 2011 <sup>10</sup>	M. Kaya <i>et al.</i> 2016 <sup>11</sup>	Y. Park <i>et al.</i> 2009 <sup>12</sup>	D.McCoach <i>et al.</i> 2014 <sup>13</sup>

Yleisesti ottaen piirilevyt koostuvat joko kerroksesta, tai kerroksista vahvistettua polymeeriä. Tällaisia materiaaleja ovat mm. lasikuidulla vahvistettu epoksihartsi tai polytetrafluorietyyli (PTFE). Polymeerikerrosten välissä on kuparikerrokset, ja liittimiä varten tehdyissä koloissa on kuparin lisäksi usein myös palladiumia yhdistämään metallikerrokset levyssä. Muita mahdollisia yhdistäviä metalleja ovat tina, nikkeli, kulta ja hopea. Nykyisin komponentit juotetaan levyyn käyttäen pääasiassa tinan ja hopean juotosseosta. Kulta käytetään usein komponenttien johtimissa ja pinneissä, kun taas alumiinia hyödynnetään jäädäytösosissa, kuten kapasitoreissa. Rautaa käytetään mm. muuntajissa ja elektromekaanisissa komponenteissa. Piirilevyjätteessä esiintyy myös laajasti muita metalleja pienissä pitoisuuksissa, kuten esimerkiksi piitä, galliumia ja titaania. Käytännössä voidaan sanoa, että vaikka jätteen metallipitoisuudet

vaihtelevatkin huomattavasti, valtaosa jaksollisen järjestelmän metalleista esiintyy pirilevyjätteessä.<sup>14</sup>

Elektroniikkajäte on hyvin heterogeeninen ja monimutkainen jätefraktio, ei ainoastaan koostumuksensa puolesta, mutta lisäksi jätetyypin, koon, muodon ja komponenttien puolesta. Ajan kuluessa ja teknologian kehittyessä elektroniikkajätteen koostumus muuttuu jatkuvasti, jolloin jätefraktion koostumusta on vaikea kokonaisuudessaan määritellä. Lisäksi jätteen sisältämät muovit, keraamiset osat ja metallit aiheuttavat haasteita eri osien erottelussa, sekä jätteen käsittelyssä. Alkuaineiden runsaus tekee arvokkaiden metallien talteenotosta haastavaa, joka puolestaan johtaa monimutkaisiin talteenottoprosesseihin. Arvokkaiden metallien kierrätys elektroniikkajätteestä on taloudellisesti kannattavaa, mutta käytössä olevat prosessit eivät välttämättä ole menetelmiltään ympäristöystävällisiä ihmisen, eikä ympäristön kannalta. Nämä seikat aiheuttavat haasteita elektroniikkajätteen kierrättämiselle.<sup>11</sup>

## 2.2 Elektroniikkajätteen kierrätys

Elektroniikkajäte, ja erityisesti sen alkeellinen kierrättäminen on jatkuva ja maailman laajuisesti kasvava ongelma. Tiensä päähän tulleet elektroniikkatuotteet kerätään jätekasoihin tai poltetaan alkeellisin menetelmin. Kulutuksen kasvu lisää tuotannon määrää ja sitä kautta myös jätteen määrää. Jätteiden sisältämät arvokkaat metallit, kuten kulta ja palladium, sekä harvinaiset maametallit jäävät hyödyntämättä, koska jätteet vain kerätään kasoille. Osa elektroniikkajätteestä käsitellään pyrometallurgisesti, mutta tämän käsittelyn ongelmana ovat sen korkeat kustannukset, sekä käsittelyssä muodostuvat saasteet. Puutteelliset kierrätysmenetelmät sekä ympäristöystävällisten kiertotalousprosessien puute aiheuttavat vaaran ympäristölle ja ihmiselle. Elektroniikkajätteet sisältävät lukuisan määrän erilaisia toksisia aineita, kuten lyijyä ja kadmiumia, jotka ovat haitallista ympäristölle.<sup>15</sup>

Elektroniikkajäteongelman korjaamiseksi on säädetty useita lainvoimaisia direktiivejä, kuten haitallisten aineiden rajoitus -direktiivit (2002/95/EC, 2008/98/EC ja 2011/65/EU),<sup>16,17</sup> eli RoHs -direktiivit (*Restriction of the use of certain Hazardous substances*). Nämä direktiivit painottavat piirilevyjätteen materiaalin talteenoton ja kierrättämisen tärkeyttä. Toinen Euroopan komission täytäntöönpanema direktiivi

elektroniikkajätteen osalta on nimeltään WEEE -direktiivi (2002/96/EC ja 2012/19/EU)<sup>18</sup>. Tämän direktiivin päätoiminen tehtävä on ehkäistä elektroniikkajätteen muodostumista, kasvattaa uudelleenkäyttöastetta ja kierrätystä, sekä pienentää elektroniikkajätteestä aiheutuvaa ympäristöarastetta.<sup>19</sup> Direktiivin noudattamiseen sitoutuneet valtiot panostavat EEE -tuotteiden kestävä kehityksen mukaiseen suunnitteluun ja tuottamiseen, jolloin huomioidaan tuotteiden kierrätys, purkaminen ja uudelleenkäyttö, sekä materiaalien talteenotto tuotteen käyttöään päätyttyä.

Jäsenvaltioiden tulee järjestää WEEE -jätteen talteenottokeskuksia, jotta elektroniikkajäte tulee lajiteltua oikein. Keskuksien tulee pystyä vastaanottamaan vuodessa minimissään 4 kg jätettä asukasta kohti. EEE -tuotteiden tuottajien tulee direktiivin mukaisesti rahoittaa ja järjestää WEEE -jätteelle oikeanlaisia käsittelymenetelmiä. Lisäksi tuottajien tulee suosia yleisimpiä komponentteja, sekä noudattaa materiaalien merkintä standardeja. Elektroniikkajätteen käsittelyn vähimmäisvaatimuksena on tuotteiden purku, nestemäisten osien poisto, PCB-levyjen komponenttien selektiivinen käsittely, sekä akkujen, elohopean (Hg), halogenoituja kloorivetyjä (CFC), bromattujen palonestoaineiden, katodisädeputkien, asbestin sekä polyklorinoitujen byfenolien käsittely.<sup>18</sup>

RoHS -direktiivi (2002/95/EC) rajoittaa tiettyjen vaarallisten aineiden käyttöä sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. Tiedut EEE -laitteissa käytetyt materiaalit voivat olla haitallisia sekä ihmisille että ympäristölle. Siten näiden materiaalien käyttöä on pyritty ehkäisemään ja suosimaan niiden korvaamista vaihtoehtoisilla, turvallisemmilla materiaaleilla. Näihin direktiivin sisältämiin yhdisteisiin kuuluvat muun muassa kuuden arvoinen kromi ( $\text{Cr}^{6+}$ ), elohopea (Hg), lyijy (Pb), kadmium (Cd) sekä bromatut palonestoaineet. Vuonna 2013 tuli voimaan päivitetty direktiivi RoHS I -direktiivistä. Tämä RoHS II -direktiivin tarkoituksena on yhdistää EU-valtioiden sähkö- ja elektroniikkalaitteiden vaatimukset, jotta valmistetut tuotteet voivat liikkua vapaasti unionin jäsenvaltioiden välillä.

Jos EU- markkinoille tulevat tuotteet ylittävät sallitut pitoisuudet, niitä ei päästetä myyntiin, ja ne määrätään tuhottaviksi. Vaarallisille yhdisteille on annettu EU:n toimesta sallitut enimmäispitoisuudet (taulukko 4).

Taulukko 4: RoHs -direktiivissä annetut enimmäispitoisuudet muutamalle vaaralliselle yhdisteelle elektroniikkalaitteissa<sup>17</sup>

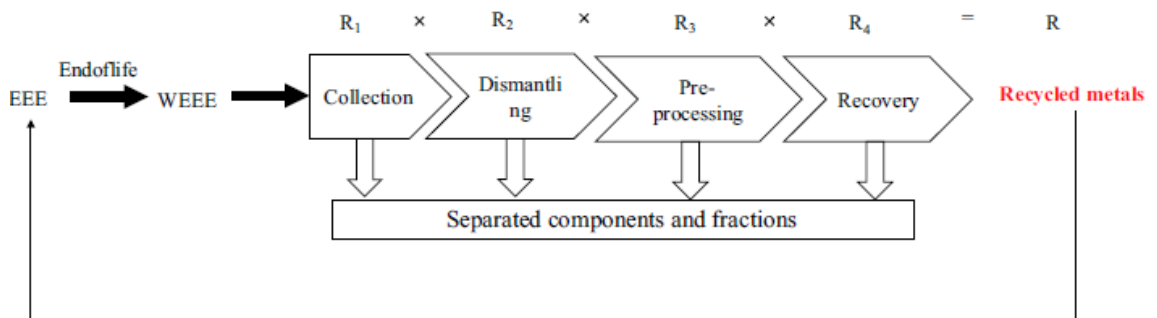
Yhdiste	Suurin sallittu pitoisuus (%)
Lyijy	0,1
Elohopea	0,1
Kadmium	0,01
Kuudenarvoinen kromi	0,1
Polybromidifenyyl (PBB)	0,1

Lyijyä esiintyy pääasiassa piirilevyissä käytetyssä juotosmateriaalissa sekä akuissa. Nykyään, EU:n rajoitettua lyijyn käyttöä, valtaosa lyijypitoisesta juotosmateriaalista on korvattu tinan ja hopean seoksella.<sup>17</sup> Tämän lisäksi lyijyä esiintyy katodisädeputkissa, joita käytettiin kuvaputkitelevisioissa sekä vanhoissa tietokoneen näytöissä. Lyijy on karsinogeeni ja se vaikuttaa negatiivisesti ihmisen hermostoon. Lisäksi lyijy on biokerääntyvä raskasmetalli. Elohopea ja sen erinäiset yhdisteet ovat erittäin toksisia ihmiselle ja lisäksi ne voivat aiheuttaa biologista mutaatiota luonnossa. Akut ja pigmentit sisältävät kadmiumia. Kadmium aiheuttaa erityisesti ympäristön pilaantumista.

Käyttökohteet elektroniikkajätteelle ovat: uudelleenkäyttö, uudelleenvalmistus, kierrätys, poltto tai kaatopaikalle kerääminen. Kuluttajilla käyttöikänsä päähän tulleille elektroniikkalaitteille on usein arvoa toisille osapuolille, jolloin käytettyjen EOL (*End – Of – Life*) elektroniikkalaitteiden jälleenmyynti vaikuttaa tuotteiden mahdolliseen kierrätykseen ja arvokkaiden metallien talteenottoon. Jätevirran suuruudessa tulee siten ottaa huomioon myös sekundäärinen käyttöikä eri laitteille.<sup>16–18</sup>

Kierrätyksellä tarkoitetaan jättemateriaalin uudelleenkäyttöä erilaiseen käyttötarkoitukseen kuin alkuperäinen tuote.<sup>2</sup> Kierrätetystä elektroniikkajätteestä saatavat arvokkaat metallit tuovat säästöjä yrityksille, erityisesti energian kulutuksessa.<sup>20</sup> Kierrätys alkaa elektroniikkajätteiden keräyksellä, jonka jälkeen elektroniikkalaitteet puretaan osiin. Tässä vaiheessa arvokkaat komponentit halutaan saada erikseen haitallisista osista. Arvokkaat materiaalit jatkavat jatkokäsittelyyn, jossa hyödynnetään sekä mekaanisia menetelmiä että metallurgisia menetelmiä, metallien erottamiseksi muusta jättemassasta. Tyypillisesti elektroniikan käsittelyyn on hyödynnetty mekaanisia menetelmiä, kuten seulonta, magneettinen erottelu,

elektrostaattinen erottelu, täristely sekä hytkyttäminen.<sup>20</sup> Viimeisessä elektroniikkajätteen kierrätyksen vaiheessa metallit otetaan talteen ja puhdistetaan käyttäen kemiallisia menetelmiä.<sup>2</sup> Metallien talteenotossa voidaan hyödyntää monenlaisia menetelmiä, kuten pyrometallurgisia ja hydrometallurgisia menetelmiä.



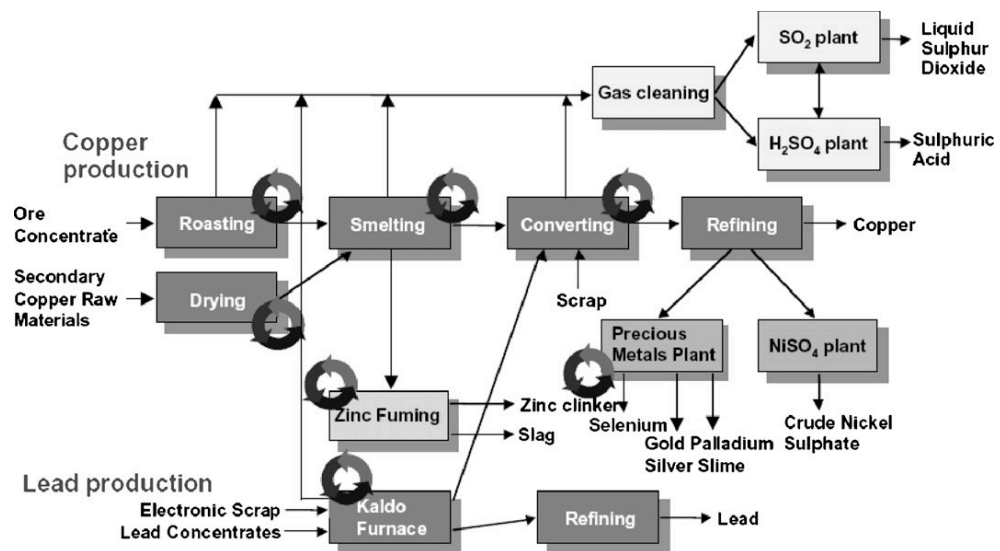
Kuva 2: Käyttöikänsä päähän tulleiden elektroniikkalaitteiden kierrätysketju.<sup>21</sup>

Metallien talteenottoon käytettävät hydrometallurgiset menetelmät seuraavat usein mekaanista jätteenerottelua, jonka jälkeen metallit liuotetaan happotaustassa (kuva 2). Happoliuotus koostuu sarjasta erilaisia happoja, jotka voivat olla joko selektiivisiä tai ei-selektiivisiä eri metalleille. Varsinainen metallien talteenotto tapahtuu happoliuoksista. Liuotusta seuraa sarja erilaisia talteenottomenetelmiä, kuten elektrolyysi, liuotinuutto, saostus, sementointi, ioninvaihtoreaktiot, suodatus ja tislausmenetelmät.<sup>12</sup>

Perinteisten menetelmien korkeista kustannuksista johtuen vain suuria pitoisuuksia arvokkaita metalleja sisältävät elektroniikkajätteet kierrätetään. Arviolta 90 % elektroniikkajätteen taloudellisesta arvosta koostuu arvokkaista metalleista, kuten kullasta, platinasta sekä palladiumista. Elektroniikkajätteen laillinen, ja valvottu kierrätys maailmassa on keskittynyt pääasiassa kolmen yrityksen pariin: Boliden Ruotsissa, Noranda Kanadassa sekä Umicore Belgiassa.<sup>7</sup> Seuraavassa kappaleessa on esitelty lyhyesti näiden kolmen kierrätyslaitoksen metallien talteenottoprosessin kulku.

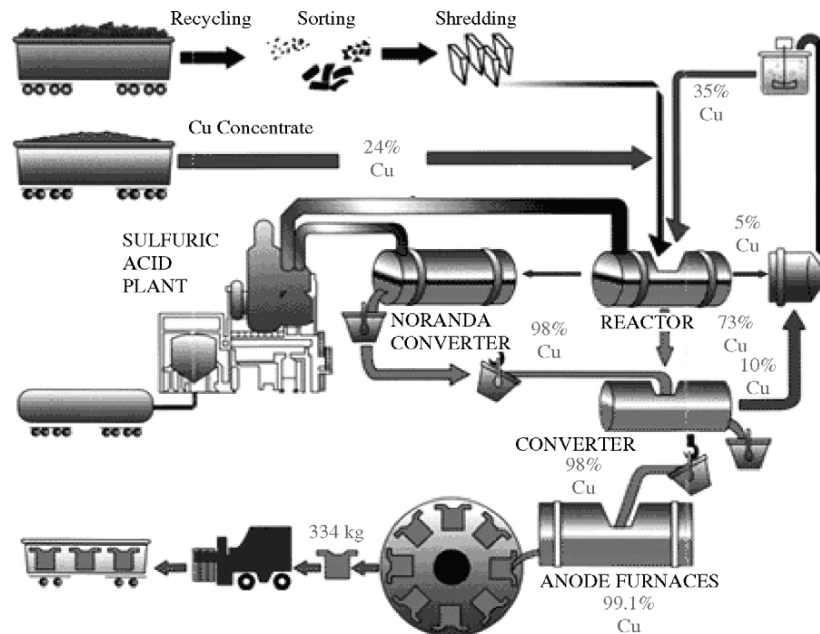
Rönnskärin sulattamo Ruotsissa on Boliden Ltd:n omistama elektroniikkajätteen käsittelylaitos. Se käsittelee noin 30 000 tonnia elektroniikkajätettä vuodessa. Rönnskärin prosessi perustuu pyrometallurgisiin sekä elektrolyyttisiin talteenottomenetelmiin (kuva 3). Elektroniikkajäte ajetaan Kaldo-uuniin, jossa ilman ja öljyn seoksella jätettä poltetaan noin 1200 °C asteessa. Jäljelle jäävä metalliseos

käsitellään ammoniakilla, jonka jälkeen se elektrolysoidaan rikkihapossa. Elektrolyysimenetelmällä kupari saadaan talteen erittäin puhtaana, noin 99,99 %. Elektrolyysin jälkeen arvometallit ja muut epäpuhtaudet jäävät anodiliejuun, jota jatkokäsitellään seuraavissa vaiheissa. Bolidenin prosessilla saadaan kuparin lisäksi talteen: kulta, platina, palladium, hopea sekä seleeni.<sup>7</sup>



Kuva 3: Bolidenin käsittelyprosessi elektroniikkajätteelle Rönsskärin sulattamossa.<sup>2</sup>

Kanadassa sijaitseva Norandan sulattamo käsittelee pyrometallurgisesti noin 100 000 tonnia elektroniikkajätettä vuodessa. Ensin saapuva kierrätetty elektroniikkajäte lajitellaan ja murskataan, jonka jälkeen se käsitellään 1250 °C asteisessa uunissa lisähapen kanssa. Vähemmän arvokkaat metallit, kuten sinkki, rauta ja lyijy poistetaan hapetusprosessin aikana erottamalla ne silikakuonaan oksideina (kuva 4). Arvometallit, kuten kulta, palladium ja platina erotetaan nestemäiseen kuparisulfaattiliuokseen, josta kupari otetaan talteen 99,1 % puhtausasteella. Liuokseen jää jäljelle osa arvometalleista. Nämä metallit otetaan talteen elektrolyytisesti.<sup>22</sup> Noranda prosessilla saadaan elektroniikkajätteen metalleista talteen: Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Se, Te sekä Ni.<sup>2</sup>



Kuva 4: Norandan sulattamon käsittelyprosessikaavio elektroniikkajätteelle.<sup>2</sup>

Umicoren jätteenkäsittelylaitos Belgiassa käsittelee noin 16 000 tonnia elektroniikkajätettä vuodessa. Ensimmäisessä vaiheessa elektroniikkajäte poltetaan IsaSmelt –uunissa. IsaSmelt –uuni erottelee arvokkaat metallit kupariharkkoon ja nikkelisulaksi (kuva 5). Loput metallit jäävät lyijykuonaan. Kupariharkko liuotetaan käyttäen rikkihappoa, jonka jälkeen liuosta käsitellään elektrolyytisesti, jolloin kupari otetaan talteen. Arvometallit jatkavat niille tarkoitettuun omaan käsittelylaitokseensa, jossa saadaan talteen: Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru sekä Ir. Nikkelisulasta saadaan talteen nikkeli sekä arseni. Lyijykuonaa käsitellään omassa vaiheessaan, jolloin siitä saadaan talteen mm. Pb, Sn, Sb sekä In.<sup>2</sup>





jolloin arvioiden mukaan noin 100 miljoonaa puhelinta ja 17 miljoonaa tietokonetta hävitetään vuosittain johtuen teknologian kehityksestä, tai laitteiston epäkunnosta.<sup>11</sup> Useat elektroniikkaromussa esiintyvät metallit ovat taloudellisessa mittakaavassa merkittävän arvokkaita ja näiden metallien kysyntä on kasvanut voimakkaasti elektroniikkalaitteiden kysynnän kasvaessa. Näitä metalleja ovat mm. kulta, platina, palladium sekä kupari. Valtava kysynnän kasvu aiheuttaa painetta metallien tarjonnalle, ja siten metallien markkinahinnoille. Kulta, sekä platinaryhmän metalleja ei ainoastaan hyödynnetä suoranaisissa käyttökohteissa kuten koruissa, katalyyteissä ja piirilevyissä, vaan myös valtioiden taloudellisena mittarina. Kaivosten varastojen tyhjentyessä uusien esiintymien, sekä kierrätyksen puute aiheuttaa myös poliittisia haasteita valtioiden välille. Metallien talteenotto elektroniikkajätteestä on siten myös taloudellisessa mielessä kannattavaa ja näin ollen kierrätys on paras ratkaisu kasvavaan metallien tarpeen kestävyysongelmaan.<sup>21</sup>

Sähkö- ja elektroniikkatuotteiden tuottajille metallien hinta muodostaa valtaosan tuotteiden raaka-ainekuluista. Jopa pienen osan talteenotto näistä metalleista mahdollistaa merkittävät säästöt yrityksille (taulukko 5).<sup>23</sup>

Taulukko 5: Eri alkuaineiden massaprocentit piirilevymurskasta sekä metallien Lontoon pörssin hinnat. Hintojen lähteenä on London metal exchange – markkinahinnat (kesäkuu 2017)<sup>23</sup> ja metallien pitoisuudet ovat Y. Park *et al.* 2009 artikkelista<sup>12</sup>

Alkuaine	Massaprocentti piirilevymurskasta (%)	Hinta (€/tonni) *	Hinta tonnille jätettä (€/tonni) *
Cu	16,0	5077	812
Fe	5,0	820	41
Al	5,0	1439	72
Sn	3,0	17551	527
Zn	1,0	2291	23
Pb	2,0	1898	38
Ni	1,0	7955	80
Ag	0,1	412300	4836
Au	0,025	31,9 m	90250
Pd	0,01	23,5 m	2370

\* Hinnat on muutettu dollareista euroiksi valuuttakurssin 1,000 €/ 1,226 \$ mukaisesti.

Piirilevyjäte muodostaa elektroniikkajätteen taloudellisesti arvokkaimman osan. Piirilevyn määrä elektroniikkajätteestä on massallisesti noin 3 – 5 %, ja se muodostuu heterogeenisestä seoksesta metalleja ja epämetalleja. Taloudellisesti arvokkaat metallit esiintyvät piirilevyjätteessä erityisesti erilaisissa sähkökomponenteissa sekä piirilevyyn integroiduissa sähköjohdemateriaaleissa. Tämä fraktio sisältää metalleja noin 30 %, josta kuparia on 10- 20 %, lyijyä 1- 5 %, nikkeliä 1- 3 %, rautaa 1-3 %, hopeaa 0,05 %, kultaa 0,03 % ja palladiumia 0,01 %. Näiden lisäksi PCB -jäte voi sisältää pieniä määriä muita metalleja, kuten sinkkiä, platinaa ja alumiinia. Yksi tonni piirilevymurskaa voi sisältää siten 160- 210 kg kuparia ja 80- 1500 g kultaa. Erityisen mielenkiintoisen raaka-aine-fraction piirilevyistä tekee metallien suuri pitoisuus sekä näiden korkea puhtausaste. Arvokkaiden metallien puhtaus saattaa olla rikkaisiin mineraaleihin verrattuna piirilevyissä yli kymmenkertainen.<sup>11</sup>

Kokonaisjätteen määrän on arvioitu ylittävän 1000 kg / asukas vuoteen 2017 mennessä. Elektroniikkajätteen osuus tästä määrästä kasvaa jatkuvasti kiihtyvällä tahdilla. Tämän vuoksi on taloudellisesti kannattava kehittää uusia menetelmiä metallien talteenottamiseksi jätteestä. Nykypäivänä yleisin menetelmä metallien talteenottoon elektroniikkajätteestä perustuu pyrolyyttisiin menetelmiin, joiden ekologiset- ja pitkäaikaisvaikutukset herättävät huolenaihetta. Pyrometallurgisten menetelmien vaatima valtava energiamäärä aiheuttaa suuria kustannuseriä elektroniikkajätteen kierrätysprosesseissa. Normaalit pyrolyysiolosuhteet vaativat 400- 800 °C asteen lämpötilan, ja osa talteenottomenetelmistä yli 1200 °C asteen lämpötilan, mikä puolestaan vaatii huomattavan määrän ulkoista energiaa.<sup>9</sup> Siksi uudet kestävä kehityksen mukaiset talteenottomenetelmät ovat korkean kiinnostuksen kohteita maailmassa. Erityisesti menetelmät, jotka yhdistävät mekaanista materiaalien erottelua sekä hydrometallurgisia metallien talteenottomenetelmiä, ovat laajalti tutkimuksen kohteina. Näiden menetelmien avulla metallien saantoprosentit ovat usein suuremmat kuin pyrometallurgisilla menetelmillä, sillä hydrometallurgiset menetelmät ovat usein selektiivisempiä tiettyjä metalleja kohtaan, verrattuna pyrometallurgiaan.<sup>2</sup> Hydrometallurgisten menetelmien suurimmat kustannuserät muodostuvat käytetyn veden määrästä, sekä erilaisista hapoista ja kemikaaleista, joita käytetään metallien liuotuksessa ja talteenotossa (taulukko 6). Osa näistä materiaaleista voidaan kuitenkin puhdistaa ja siten kierrättää uudelleen käytettäväksi, mutta osa materiaaleista on lyhytikäisiä ja vaativat uutta puhdasta reagenssia vanhan tilalle toimiakseen riittävällä tehokkuudella.<sup>9</sup> Arvopitoisten metallien kannalta jätteenkäsittelytavalla on suuri

taloudellinen merkitys. Uusien menetelmien tulee olla kustannustehokkuuden lisäksi ympäristöystävällisiä, ja suosia kiertotaloudellista ajattelua.<sup>2</sup> Nykypäivänä hydrometallurgisten menetelmien ohella on tutkittu biometallurgisia menetelmiä. Näissä menetelmissä hyödynnetään mikro-organismeja, kuten bakteereja, metallien liuotuksessa ja selektiivisessä talteenotossa.

Elektroniikkajätteen potentiaali kriittisten metallien lähteenä on suuri, mutta sen hyödyntäminen vaatii suuria ponnistuksia kierrätyksen, sekä käsittelyn ja talteenotto-prosessien kehittämisessä. Vuonna 2015 Japanin kansallinen materiaaliteknologian instituutti (NIMS) arvioi Japanin kaivosten sisältävän 6800 tonnia kultaa ja 60,000 tonnia hopeaa. Nämä ovat 16 % ja 22 % maailman kokonaisvarannoista.<sup>21</sup> Muodostunut elektroniikkajätteen määrä kokonaisuudessaan vuonna 2015 oli noin 44 miljoonaa tonnia. Tämän jätteen kierrättäminen helpottaisi huomattavasti maailman kaivosvarantoihin kohdistuvaa painetta. Todellisuudessa nykypäivänä elektroniikkajätteestä hyödynnetään ja kierrätetään vain pieni osa. Esimerkiksi vuonna 2014 koko maailman mittakaavassa vain noin 15 % elektroniikkajätteen määrästä kierrätettiin.<sup>21</sup>

Taulukko 6: Pyrometallurgian, hydrometallurgian sekä biometallurgian vertailua hinnan, tehokkuuden sekä haitallisuuden suhteen. Kategoriat on arvosteltu pistein 1-3. Vertailuissa 3 on korkein arvo ja 1 matalin.

Käsittelymenetelmä	Kustannukset	Tehokkuus	Haitallisuus
Pyrometallurgia	3	3	3
Hydrometallurgia	1	2	2
Biometallurgia	2	1	1

## 2.4 Elektroniikkajätteen kiertotalous

Kiertotalous, CE (*circular economy*), käsitteenä kuvaa teollista systeemiä, jonka tarkoituksena on optimoida jätteenkierto erilaisina tuotteina, komponentteina ja materiaaleina, jotta ne säilyttävät korkean käyttöasteen, sekä taloudellisen arvonsa. Kiertotalouden tarkoituksena on jalostaa jätteestä uusiutuvia raaka-aineita, tai vaihtoehtoisesti korjata epäkunnossa olevat laitteet ja komponentit uudelleenkäytettäväksi. Toisin sanoen tuotteiden käyttöikää pyritään pidentämään

kunnostamalla, uudelleenvalmistuksella sekä uudelleenkäytöllä. Toisaalta myös käyttöikänsä päähän tulleet materiaalit kerätään talteen toissijaisiksi raaka-aineeksi, toisin sanoen kierrätetään.

Elektroniikkalaitteiden osalta kiertotalous on maailmassa vielä hyvin alkeellista. Maailmassa Eurooppaa pidetään elektroniikkalaitteiden kierrätyksen osalta suunnannäyttäjänä, lähinnä EU:n asettamien WEEE -direktiivin osalta, jotka siirtävät jätteenkäsittelyn osalta vastuuta tuotteiden valmistajille. EU -alueella vuonna 2016 68 % elektroniikkajätteestä kierrätettiin, mutta vain 2 % tästä määrästä saatettiin uudelleenkäyttöön. Kierrättämällä miljoona älypuhelinta vuodessa, voidaan saada talteen muun muassa 16 000 kg kuparia, 350 kg hopeaa, 34 kg kultaa ja 1,5 kg palladiumia.<sup>11</sup> Elektroniikkajätteen kiertotalouden edistämiseksi elektroniikkajätteen keräysmenetelmien tulisi kehittyä ja keskittyä luomaan tuottoa keräystä jätteestä, eikä vain minimoida keräyksen ja loppukäsittelyn kustannuksia. Jätteiden tarkempi lajittelu helpottaisi mahdollista loppukäsittelyä ja jätteestä saatavien arvokkaiden materiaalien talteenottoa. Hyvänä esimerkkinä tästä voisi olla mahdollisten patterien ja akkujen poistaminen elektroniikkalaitteista lajittelun yhteydessä. Tämä vaatii laitteiden osittaista purkamista, mikä osaltaan aiheuttaa lisäkustannuksia. Asiaa voisi edesauttaa kuluttajien parempi ohjeistaminen elektroniikkalaitteiden kierrätyksestä ja lajittelusta.<sup>5</sup>

Elektroniikkajätteen osalta arvokkain fraktio koostuu piirilevyistä. Piirilevyjen kokonaistuotannon arvon maailmassa arvioitiin vuonna 2010 olevan noin 50 miljardia dollaria, kun vuonna 2012 arvo ylitti 60 miljardia. Piirilevyistä voidaan saada erilaisin talteenottomenetelmin suurin osa metalleista talteen. Loppumateriaali, joka levyistä jää käsittelyjen jälkeen jäljelle, voidaan mahdollisuuksien mukaan käyttää esimerkiksi betonin tai asfaltin raaka-aineena. Loppumateriaalin uudelleenkäyttö kuitenkin edellyttää, etteivät annetut enimmäispitoisuudet eri yhdisteiden osalta ylitä lopputuotteessa. Esimerkiksi käytettäessä käsiteltyä elektroniikkajätettä maanrakennusaineena, on huomioitava etteivät haitallisten aineiden pitoisuudet ylitä annettuja raja-arvoja.<sup>9</sup>

## 2.5 Elektroniikkajätteen ympäristövaikutus

Elektroniikkajätteen käsittelyssä tulee ottaa huomioon myös käsittelyn ympäristövaikutukset, eikä vain saatavien metalliosuuksien suuruus ja näiden taloudellinen arvo. Elektroniikkajätteen käsittelyn ja kierrättämisen osalta ympäristöön pääsevät saasteet voidaan jakaa kahteen kategoriaan: primääriset saasteet sekä sekundääriset saasteet. Primääriset saasteet ovat saasteita, jotka muodostuvat jätteestä itsestään. Esimerkiksi, jos käytöstä poistettuja elektroniikkalaitteita, tai jo käsiteltyä elektroniikkajätettä viedään kaatopaikoille, voi se reagoida ja liuottaa maaperään esimerkiksi haitallisia raskasmetalleja. Erityisesti huomiota tulee kiinnittää elohopeaan (Hg), kadmiumiin (Cd), lyijyyn (Pb) sekä kupariin (Cu). Sekundääriset saasteet emittoituvat ympäristöön elektroniikkajätteen käsittelyjen ja kierrätyksen aikana. Suurin huomio kiinnitetään usein toksisten typen oksidien (NO<sub>x</sub>), rikin oksidien (SO<sub>x</sub>), tai VOC, eli helposti syttyvien orgaanisten (*Volatile Organic Compound*) yhdisteiden vapautumiseen, mutta samalla elektroniikkajätteen käsittelyssä voi vapautua erilaisia bromidiyhdisteitä. Nämä yhdisteet eivät ole yhtä toksisia ihmiselle, mutta ovat haitallisia ympäristölle. Näin ollen ne ovat pitemmällä aikavälillä haitallisia myös ihmiselle. Viime vuosikymmeninä metallien talteenotossa pääasiassa käytössä olleet pyrometallurgiset elektroniikkajätteen käsittelymenetelmät ovat saastuttavia ja ympäristölle haitallisia menetelmiä. Elektroniikkajätteen sisältämät palonestoaineet sisältävät bromiyhdisteitä, joiden emittoituminen jätteenpolttoprosesseissa aiheuttaa haitallisten yhdisteiden pääsyn ilmakehään. Bromattujen palonestoaineiden hajoaminen kierrätysprosessin aikana on monivaiheinen, sillä bromidi esiintyy useana eri yhdisteenä. Näitä yhdisteitä ovat muun muassa vetybromidi, bromimetaani ja bromifenoli.<sup>24</sup> Lisäksi elektroniikkajätteen sisältämä kupari voi toimia polttoprosesseissa katalyyttinä haitallisten dioksiini-kaasujen muodostumiselle.<sup>2</sup>

Jotta elektroniikkajätteen kierrättäminen ja käsittely olisi myös ympäristön kannalta kannattavaa, tulee muodostuneet päästöt ottaa tarkasteluun ja kehittää menetelmiä muodostuneiden päästöjen ehkäisemiseksi.<sup>25</sup> Esimerkkejä elektroniikkajätteen huolimattoman käsittelyn haitallisista ympäristövaikutuksista voidaan havaita Kiinan Guiyun kaupungissa. X. Z. Yu *et al.*<sup>26</sup> tutkivat PAH (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*), eli polysyklisen aromaattisten hiilivety-yhdisteiden pitoisuuksia Guiyun kaupungin maaperänäytteistä. He totesivat PAH -yhdisteiden johtuvan alkukantaisesta elektroniikkajätteen käsittelystä. Yleisimmät havaitut PAH -yhdisteet

olivat naftaleeni, fenantreeni ja fluoranteeni, mutta kaiken kaikkiaan X. Z. Yu *et al.*<sup>26</sup> mittasivat 16 erilaista PAH -yhdistettä. Pitoisuudet näille yhdisteille vaihtelivat 44,8 µg/kg- 3206 µg/kg kuivaa maaperänäytettä kohti. Pitoisuudet olivat korkeimmillaan elektroniikkajätteen polttoalueiden liepeillä ja pienenivät siirryttäessä kauemmas käsittelyalueelta.<sup>26</sup>

Elektroniikkajätteen kierrättämisestä on muodostunut, erityisesti kehitysmaissa, monelle kaupungille ja perheelle elinkeino. Esimerkiksi Intiassa pelkästään Delhin alueella arvioidaan yli 25 000 ihmisen työskentelevän säätelemättömän elektroniikkajätteen käsittelyn parissa. Delhin alueella muodostuu vuosittain 10 000 – 20 000 tonnia elektroniikkajätettä. Käytetyt menetelmät ovat vielä hyvin alkeellisia ja perustuvat laajalti arvokkaiden komponenttien manuaaliseen poistamiseen käsin, tai jätteen polttamiseen avotulella. Elektroniikkajätteen säätelemätön käsittely on synnyttänyt, ei ainoastaan ympäristöllisen ja terveydellisen rasitteen, mutta myös haasteen virallisten tahojen jätemäärien arviointiin, sekä lisäksi puutosta arvokkaasta raaka-aineesta. Elektroniikkajätteen käsittelyn tulisi olla tarkkaan valvottua ja säädeltyä, jolloin siitä saatavat hyödyt ylittäisivät selvästi muodostuvat kustannukset, sekä mahdolliset haitat ympäristölle ja ihmisille. Jätteenkäsittelyn ohella elinkaarensa loppuun tulleiden, tai vioittuneiden laitteiden osalta tulisi tarkastella niiden mahdollista uusiokäyttöä.<sup>27</sup>

## 2.6 Elektroniikkajätteessä esiintyvien metallien ominaisuudet

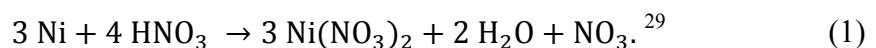
Tässä osiossa on esiteltyä seitsemän elektroniikkajätteessä esiintyvää metallia. Näiden metallien suuret pitoisuudet elektroniikkajätteen typpihappoliuotuksissa, sekä metallien taloudellinen arvo, ovat herättäneet kiinnostusta niiden tutkimiseen. Nämä metallit ovat siten tärkeitä käsitellä tämän tutkielman osalta. Nämä seitsemän metallia ovat: nikkeli (Ni), kupari (Cu), hopea (Ag), tina (Sn), lyijy (Pb), sinkki (Zn) sekä palladium (Pd). Metalleista on kerrottu yleisimmät kemialliset sekä fysikaaliset ominaisuudet. Näiden lisäksi metallien yleisimpiä talteenottomenetelmiä on avattu lyhyesti, minkä lisäksi on kerrottu näiden metallien käyttökohteet erityisesti elektroniikkalaitteissa.

### 2.6.1 Nikkeli (Ni)

Nikkeli on siirtymäryhmän metalli, jonka atomiluku on 28 ja atomimassa 58,71 g/mol. Elektronikonfiguraatio tälle atomiluvulle on  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2 4s^2$ . Yleisimmät hapetusluvut, joilla nikkeli esiintyy ovat hapetuslukujen -1 ja +4 välillä. Merkittävin näistä on kuitenkin +2. Nikkeli on hopeanvaalea, kova ja taottava metalli, joka on kemiallisilta ominaisuuksiltaan koboltin ja raudan kaltainen. Huoneenlämmössä nikkeli on ferromagneettinen metalli.

Nikkelin tärkein ominaisuus on sen kyky vahvistaa muiden metallien lujuutta ja korroosiokestävyyttä metalliseoksissa eri lämpötila-alueilla. Tästä johtuen nikkeliä käytetään erityisesti ruostumattoman teräksen valmistuksessa. Nikkeliyhdisteitä hyödynnetään ruostumattoman teräksen valmistuksen lisäksi erilaisissa ei-rautapitoisissa metalliseoksissa korroosiokestävyyden ja lämpötilakestävyyden lisäämiseksi. Nikkeliä käytetään useissa elektroniikkatuotteissa sekä koneissa, esimerkiksi Alnico (Al-Ni-Co) - magneeteissa. Nikkelioksidin hydroksidimuotoa hyödynnetään uudelleenladattavien akkujen valmistuksessa.<sup>28</sup>

Nikkeli on maankuoren 24. yleisin alkuaine ja se esiintyy usein raudan yhteydessä erilaisissa mineraaleissa. Yleisimpiä nikkelin talteenottomenetelmiä ovat saostus, ioninvaihto, adsorptio sekä elektrokemiallinen käsittely. Elektroniikkajätteestä nikkelin talteenottomenetelminä on käytetty erityisesti hydrometallurgisia ja pyrometallurgisia menetelmiä. Nikkeli liukenee typpihappoon seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti muodostaen nikkelinitraattia:



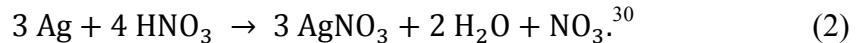
### 2.6.2 Hopea (Ag)

Hopea esiintyy jaksollisessa järjestelmässä atomiluvulla 47 ja sen elektronikonfiguraatio on (Kr)  $4d^{10} 5s^1$ . Hopea kuuluu siirtymäryhmän metalleihin, joka luetaan myös jalometalleihin. Elektronikonfiguraatiosta selviää, että hopean yleisin hapetusaste on +1, koska 5s -kuorella on vain yksi elektroni. Toisaalta 4d -kuori voi toimia valenssi-orbitaalina, jolloin hopea voi esiintyä myös hapetusluvuilla +2 ja +3.



Hopealla on muiden siirtymäryhmän metallien tavoin taipumusta muodostaa komplekseja kovalenttisilla sidoksilla. Hopealla on myös katalyyttisiä ominaisuuksia. Tämä voidaan selittää valenssielektronien energiaerojen pienuudella.

Hopeaa esiintyy maankuoressa arviolta 0,05-0,1 ppm. Tämän lisäksi hopeaa esiintyy vesistöissä, mutta kustannustehokkaasti hopean talteenotto vesistöistä ei ole nykyisillä käytössäolevilla menetelmillä mahdollista. Hopean tärkein ominaisuus teollisuuden kannalta on sen korkea sähkönjohtokyky, ja korkea lämmönjohtokyky. Näiden lisäksi hopealla on kaikista metalleista pienin sähköresistanssi. Hopeaa käytetäänkin korkean sähkönjohtokyvyn ansiosta johdin- ja elektrodimateriaalina. Erityisesti sitä käytetään puolijohdesirujen pintamateriaaleina ja kontaktipintoina, silikonipohjaisissa aurinkokennoissa, lyijykehyksissä, piirilevyissä sekä kapasitoreissa. Suurin käyttökohde hopealle, erityisesti hopeanitraatille, on valokuvaussektori, jossa sitä hyödynnetään muun muassa radiografiassa ja filmeissä. Lisäksi hopea on yleinen korumateriaali. Hopea liukenee erittäin voimakkaasti typpihappoon seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti.

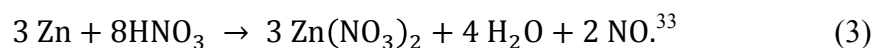


Hopeanitraatti on orgaanisia materiaaleja hapettava yhdiste. Orgaanisen yhdisteen joutuessa kontaktiin hopeanitraatin kanssa, mikä saattaa johtaa yhdisteen palamiseen tai räjähdykseen. Noin 33 % eli noin 22 000 tonnia maailman vuotuisesta teollisuuden hopeantarpeesta koostuu hopeanitraatista. Valokuvateollisuuden lisäksi hopeanitraattia hyödynnetään esimerkiksi sairaanhoidossa ja hampaiden hoidossa. Hopea liukenee myös nopeasti kuumaan, väkevään rikkihappoon. Liukenemisnopeus laimennettuun rikkihappoon riippuu hapen läsnäolosta liuoksessa ja reaktio nopeutuu, jos liuokseen on lisätty vetyperoksidia. Kuningasveteen hopea liukenee voimakkaasti, mutta hopean liukeneminen hidastuu nopeasti hopean muodostaessa liukenematonta hopeakloridia.<sup>31,32</sup>

### 2.6.3 Sinkki (Zn)

Sinkki kuuluu ryhmään numero 12 ja sen järjestysluku on 30. Sinkin kemialliset ominaisuudet muistuttavat magnesiumia. Molemmat näistä alkuaineista esiintyvät useimmiten hapetusluvulla +2 ja näiden metallien ionit ovat kooltaan lähellä toisiaan. Sinkin elektronikonfiguraatio on (Ar)  $3d^{10}4s^2$ , mikä selittää taipumuksen +2 hapetuslukuun. Sinkki voi siten hapettua ja luovuttaa s -kuoren kaksi elektroniaan. Sinkin sulamispiste (403 °C), ja höyrystymispiste (907 °C) ovat muihin siirtymäryhmänmetalleihin verrattuna matalia.

Maankuoressa sinkki on 24. yleisin alku-aine ja sinkillä esiintyy 5 stabiilia isotooppia luonnossa. Valtaosa uudesta sinkistä louhitaan sulfaattipitoisista malmeista, joissa on sinkin lisäksi usein rautaa, lyijyä ja kuparia. Sinkkimetalli saadaan otettua malmista talteen pyrometallurgisesti tai hydrometallurgisesti. Sinkkisulfaatti poltetaan ensin sinkkioksidiksi, jonka jälkeen sinkkioksidia kuumennetaan hiilen kanssa 1200 °C asteeseen. Reaktiossa vapautuva sinkkikaasu kerätään talteen. Vaihtoehtoisesti sinkki voidaan kerätä elektrolyytisesti sinkkisulfaattiliuoksesta. Sinkki liukenee myös suhteellisen tehokkaasti typpihappoliuokseen seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti, muodostaen sinkkinitraattia:



Teollisuudessa sinkki on raudan, kuparin sekä alumiinin ohella erittäin yleinen metalli. Sinkin sähköjohtokyky on hyvä, ja sinkkiä hyödynnetään usein erilaisten metalliseosten valmistuksessa. Esimerkiksi brassin, nikkelihopean, sekä pehmeän juotostinan valmistuksessa hyödynnetään usein sinkkiä. Lisäksi sinkkiä käytetään muun muassa korroosiota ehkäisevänä pinnoitteena. Esimerkiksi sinkillä päällystetty teräs ehkäisee syöpymistä paljon tehokkaammin kuin pelkkä teräspinta. Täten raudan ja teräksen galvanointi sinkillä on yleistä.<sup>34,35</sup>

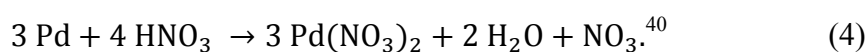
### 2.6.4 Palladium (Pd)

Palladium kuuluu platinaryhmän metalleihin, eli PGM -metalleihin (*Platinum Group Metals*), platinan, rhodiumin, ruteniumin, osmiumin ja iridiumin ohella. PGM -ryhmän metalleilla elektronikonfiguraatiossa esiintyy kaksi valenssiorbitaalia s -kuorella, sekä

sisemmällä d -kuorella. Näiden orbitaalien välinen pieni energiaero aiheuttaa elektronikuorien epäsäännöllisen täyttymisen. Sisemmän d -kuoren 4d - ja 5d -kuoret saattavat ottaa uloimman 5s - tai 6s -kuorien elektronit. Tämä ominaisuus vaihtaa valenssikuoren elektroneja, mahdollistaa platinaryhmän käytettävyyden katalyytteinä. Tämän lisäksi elektronikonfiguraatio mahdollistaa usean erilaisen hapetustilan olemassaolon.

Platinaryhmän metallit ovat sekä fysikaalisilta että kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin samankaltaisia. Näiden alkuaineiden atomikoot eivät poikkea merkittävästi toisistaan. Nämä metallit ovat paramagneettisia parittomien elektroniensa johdosta ja niillä on voimakas taipumus muodostaa komplekseja.

Platinaryhmän metallit ovat taloudellisesti erittäin arvokkaita metalleja. Näitä metalleja ei ainoastaan oteta talteen malmista, vaan niitä pyritään ottamaan talteen myös eri muodoissa olevista teollisuuden jätevirroista. Näiden metallien talteenotto prosessit on sisällytetty puolivalmiiden, tai valmiiden tuotteiden myyntisopimuksissa, jolloin materiaalit eivät esiinny raaka-ainemarkkinoilla. Platinaryhmän metallien vähäinen esiintymispitoisuus jätteessä aiheuttaa haasteita niiden kustannustehokkaaseen talteenottoon. Esimerkiksi elektroniikassa platinaryhmän metalleja sisältävä jäte on hajaantunut pieniin pitoisuuksiin komponenttien välillä, jolloin elektroniikkajätettä tulee käsitellä kokonaisuudessaan.<sup>36</sup> Siten näiden metallien, erityisesti platinan ja palladiumin, talteenottoa on tutkittu laajasti.<sup>3,37-40</sup> Näiden talteenottoon on kehitetty eri menetelmiä, esimerkiksi erilaisia ioninvaihtokuituja ja liotinuuttomenetelmiä. Platinaryhmän metallit liukenevat hapettaviin happoihin, kuten typpihappoon, tai vetykloridiin huoneolosuhteissa, mutta lämpötilaa kasvattamalla liukenemista voidaan nopeuttaa. Liuosmuodossa näitä metalleja voidaan ottaa talteen eri menetelmin, tai liuosta voidaan käyttää katalyyttien valmistukseen, tai eri kompleksien muodostamiseen. Seuraavassa reaktioyhtälössä on esitetty palladiumin liukenemisreaktio typpihappoon, jossa palladium esiintyy nitraattina Pd<sup>2+</sup> -muodossa.<sup>36</sup>



Elektroniikkalaitteissa ja komponenteissa platinaryhmän metallit ja niiden seokset ovat tärkeässä roolissa. Yleisesti nämä metallit toimivat pinnoitemateriaaleina johdinten ja vastusten poluissa, joiden avulla sähköpiiri voidaan muodostaa. Yleisimpiä sähköpiirejä

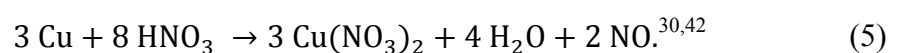
ovat piirilevyt, sekä paksu- ja ohutkalvopiirit. Platinaryhmän metalleja hyödynnetään myös jauhemaisessa muodossa kapasitoreissa ja vastuksissa. Palladiumia, tai sen seosta hopean kanssa, hyödynnetään erityisesti monikerroksisten kapasitorien sisäelektrodien valmistuksessa. Palladium parantaa hopean kykyä vastustaa ioninmuutosta. Palladiumia käytetään platinan ohella myös laajalti hammaslääketieteessä sekä katalyysaattoreiden valmistuksessa.<sup>36</sup>

### 2.6.5 Kupari (Cu)

Kuparin atomiluku on 29 ja se kuuluu ryhmään 11, eli samaan ryhmään kuin kulta ja hopea. Ryhmän 11 alkuaineilla on s – orbitaali täyttyneen d – kuoren yläpuolella. Tämä aiheuttaa kuparille ominaiset fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Kuparin elektronikonfiguraatio on [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>.

Kupari on erinomainen sähkön- ja lämmönjohdemateriaali. Lisäksi se on metallina hyvin muovautuva ja sitkeä materiaali. Kuparin korroosiokestävyys on yksi kuparin ominaisuuksista, joka tekee siitä laajalti käytetyn materiaalin erilaisissa sovelluksissa. Suurin osa kuparista käytetään metallisessa muodossa kupari-metallina, tai kupari-metalliseoksena. Yleisimmät metalliseokset joihin kuparia käytetään, ovat brassi ja pronssi.

Kupari liukenee tehokkaasti hapettaviin happoihin, kuten typpihappoon sekä kuumaan rikkihappoon. Vetykloridi, sekä laimea rikkihappo ovat heikompia kuparin liuottajia, sillä ne ovat ei- hapettavia happoja. Tämä voidaan perustella kuparin standardielektronipotentiaalilla, jonka mukaisesti kupari on stabiili pelkistävässä liuotimissa.<sup>41</sup> Kuparin liukenemisreaktio typpihappoon:



Kuparia voidaan kierrättää useita kertoja ilman, että metalli menettää kemiallisia tai fysikaalisia ominaisuuksiaan. Kuparista valmistetuilla tuotteilla on pitkä käyttöikä; esimerkiksi kuparilangan käyttöikä on yli 30 vuotta. Kuparin kierrättäminen sekundäärisistä lähteistä, kuten käytetyistä kaapeleista ja piirilevyistä, riippuu kierrätettävän materiaalin kuparipitoisuudesta, sen kokojakaumasta sekä

koostumuksesta. Useat sekundääriset raaka-aineet vaativat esikäsittelyä ennen kuparin talteenottoa. Kuparin talteenoton kannattavuus määräytyy siten esikäsittelyn kustannusten, talteenotto-prosessin tuottavuuden sekä kuparin markkinahinnan perusteella.

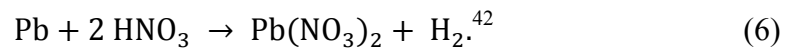
Kuparia esiintyy yli 200 mineraalissa, joista 20 ovat kaivosteollisuuden kannalta merkittäviä kuparin raaka-aineita. Vuonna 2012 maailman kaivosten kuparivarantojen arvioitiin riittävän vuoteen 2040 asti, jos tuotannon määrän pysyy suhteellisen vakaana.<sup>41</sup> Kuparivarantojen riittävyttä on kuitenkin vaikea arvioida, kun otetaan huomioon lisääntyneen kierrätyksen ja uusiokäytön vaikutukset. Lisäksi kuparivarantoihin vaikuttaa voimakkaasti kuparin kysynnän voimakkuus. Kuparia esiintyy maankuoressa noin  $10^{14}$  tonnia. Yleisin menetelmä kuparimalmien jalostuksessa on rikkihappoliuotus, jonka jälkeen kupari otetaan talteen käyttäen liuotinuuttomenetelmiä tai elektrolyysiä. Rikkihapon lisäksi käytetään ammoniakki- sekä vetykloridiliuotuksia, mutta selvästi pienemmässä mittakaavassa. Yleisimpiä käytettyjä uuttoliuoksia kuparin talteenottoon ovat muun muassa erilaiset aldoksiimit ja ketoksiimit, kuten BASF:n valmistamat LIX -liuottimet.<sup>41</sup>

#### 2.6.6 Lyijy (Pb)

Lyijy esiintyy jaksollisessa järjestelmässä atomiluvulla 82 ja se kuuluu 14. ryhmään. Elektronikonfiguraatio  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ , suosii hapetuslukuja +2 ja +4. Lyijy, kuten myös lyijyoksidi, reagoi sekä happojen että emäksien kanssa. Lisäksi lyijy muodostaa kovalenttisia sidoksia eri yhdisteiden kanssa. Amfoteerisuus ja kovalenttinen sitoutumisominaisuus kuvastavat lyijyn heikkoa metalliluonnetta.

Lyijyn tiheys on erittäin suuri, ja sen sulamispiste on suhteellisen matala,  $327,46\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lyijy on venyvä materiaali, joka ei hapetu herkästi. Nämä ominaisuudet tekevät lyijystä erityisen hyödyllisen materiaalin esimerkiksi pattereissa, luodeissa ja säteilysuojissa. Nykyään lyijyn käyttö useissa eri sovelluksissa on kielletty, johtuen lyijyn korkeasta toksisuudesta. Lyijy on hermomyrky, joka kerääntyy pehmeisiin kudoksiin ja luihin, tuhoten hermoratoja ja aiheuttaen aivovaurioita. Aikaisemmin lyijyä käytettiin yleisesti juotomateriaalien raaka-aineena. muun muassa elektroniikkalaitteissa.

Lyijyn esiintyvyys maaperässä on suhteellisen runsasta, minkä lisäksi lyijyn markkinahinta on melko matala. Lyijy esiintyy useimmiten liittyneenä rikkiin. Maailman lyijyvarantojen arvioidaan olevan yli 1,4 miljardia tonnia. Taloudellisesti kannattavien lyijyesiintymien määrä on noin 70 miljoonaa tonnia.<sup>43</sup> Primäärisen- ja sekundäärisen lyijyn teolliset talteenotto-prosessit ovat käytännössä identtiset. Ensimmäisessä vaiheessa lyijyn kanssa sitoutunut rikki poistetaan joko polttamalla, tai käyttäen emäksiä. Muodostunut lyijyoksidi puhdistetaan joko koksikäyttöisellä masuunilla, tai elektrolysoimalla liuotettu lyijyoksidi. Tärkein sekundäärisen lyijyn lähde on lyijyä sisältävät patterit.<sup>43</sup> Lyijy liukenee typpihappoon seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti, muodostaen lyijynitraattia:



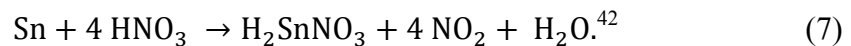
#### 2.6.7 Tina (Sn)

Tina kuuluu jaksollisen järjestelmän 14. ryhmään ja sen atomiluku on 50. Yleisimmin tina esiintyy +2 tai +4 hapetusluvuilla ionimuodossa. Hapetusluvut selittyvät tinan elektronikonfiguraatiolla  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4 4d^{10} 5s^2 5p^2$ , sillä tina voi luovuttaa joko kaksi 5. kuoren p – orbitaalien elektroneistaan, tai kaikki neljä 5. kuoren elektroniaan. Huoneenlämmössä tina on stabiili yhdiste, mutta kosteuden kasvaessa yli 80 %, se hapettuu nopeasti di- tai tetravalentiksi. Tina sijoittuu nikkelin ja lyijyn väliin elektronkemiallisessa sarjassa. Sen normaalelektrodipotentiaali on -0,136 V.

Tinalla on suhteellisen korkea atomimassa ja puolestaan mineraalit joissa tinaa esiintyy, omaavat korkean tiheyden. Tinan pitoisuudet ovat keskittyneet muutamalle alueelle maailmassa, joista sitä otetaan talteen. Kaivosteollisuudessa tyypillisesti tinan talteenotossa epäpuhtauksina esiintyy: Fe, Bi, Tl ja Sb. Tina muodostaa yli 500 °C lämpötiloissa oksidikerroksen, reagoidessaan ilman hapen kanssa.

Tinaa voidaan ottaa talteen tinaa sisältävistä mineraaleista kuumentamalla niitä hiilen läsnä ollessa, jolloin happi poistuu mineraalista. Reaktiossa jäljelle jää metallista tinaa. Epäpuhtautena mineraalissa esiintyy pääasiassa rautaa, joka voidaan poistaa mineraalista kuumentamisen avulla. Tällöin rauta muodostaa rautaoksidia.

Tina on amfoteerinen yhdiste, joka reagoi sekä vahvojen happojen että emäksien kanssa. Tina reagoi voimakkaasti typpihapon kanssa, silloin kun hapon konsentraatio on yli 35 %, mutta reaktio voi totaalisesti passivoitua hapon konsentraation noustessa yli 80 %. Tina ei reagoi kiehuvan typpihapon kanssa. Vetykloridiin tina liukenee voimakkaasti jo hyvin matalissa konsentraatioissa, 0,05 %. Rikkihappo ei varsinaisesti liuota tinää, ellei liuotukseen käytetyn hapon konsentraatio ole yli 80 %.<sup>44</sup> Tinan reaktio typpihapon kanssa on esitetty seuraavassa reaktioyhtälössä:



Tina muodostaa reaktiossa kiinteää metastannihappoa, joka saostuu ulos liuksesta, kun typpihapon konsentraatio on yli 50 %. Hapon konsentraation ollessa alle tämän, tina pysyy liuksessa tinanitraattina ( $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ).<sup>42</sup>

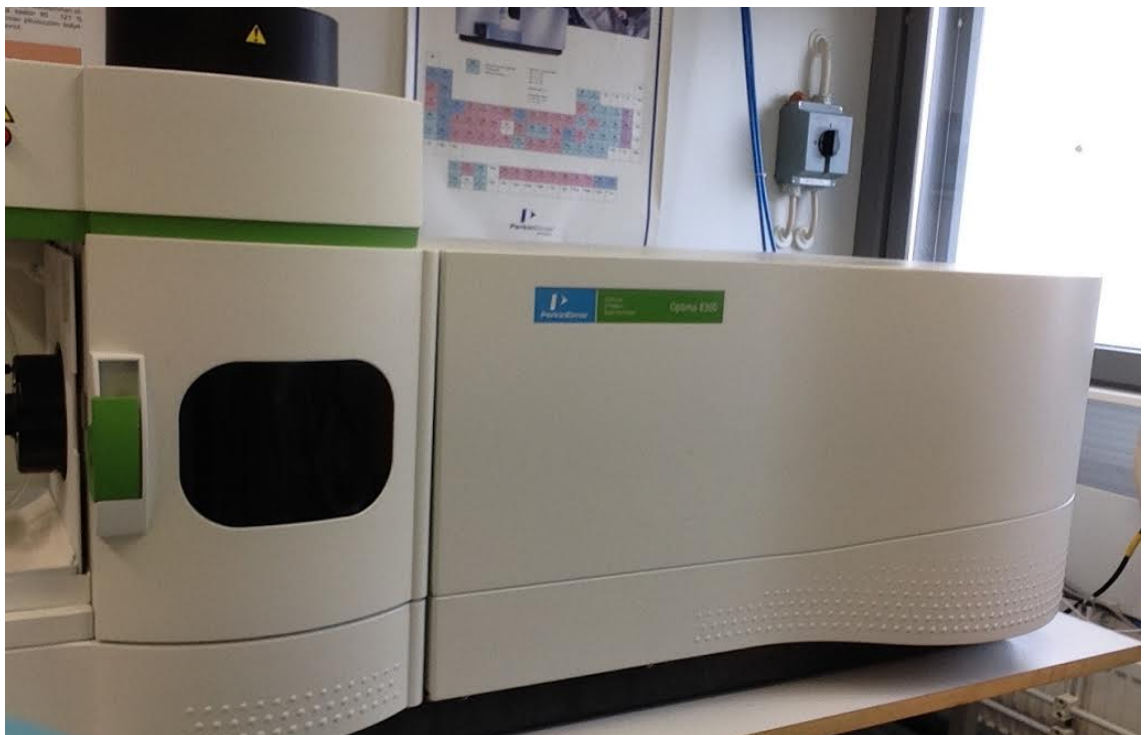
Käyttökohteina tinalle ovat erityisesti juotostina, jota hyödynnetään esimerkiksi piirilevyissä komponenttien juottamisessa. Tämän lisäksi tinää voidaan käyttää esimerkiksi sinkin, lyijyn ja teräksen pinnoittamiseen, sillä tina toimii hyvänä korroosion estäjänä.<sup>44</sup>

### 3. Elektroniikkajätteen analysointi ICP-OES -laitteistolla

#### 3.1 Yleistä

Elektroniikkajätteen analysointi on erittäin haastavaa, sillä elektroniikkajäte on hyvin heterogeeninen käsite ja metallien pitoisuudet jätteessä voivat vaihdella merkittävästi. Tämän lisäksi esiintyvien metallien pitoisuudet ovat usein suuria. Tämä vaikeuttaa jätefraktion tarkkaa analysointia, mutta mittaaminen on välttämätöntä jätteen kierrätysmenetelmien seurannan kannalta. Analysoinnin avulla saadaan tietoa sekä alkuperäisen jätteen että käsittelyn jälkeisen fraktion metallipitoisuuksista. Elektroniikkajätteen liuosmuodossa olevien näytteiden analysointiin on käytetty useimmiten atomiabsorptiospektroskopiaa (AAS), sekä induktiivisesti kytketty plasma – optista emissiospektroskopiaa (ICP-OES). Kiinteille näytteille käytetyin menetelmä on röntgenfluoresenssi (XRF). Tässä työssä tarkastellaan erityisesti ICP-OES -menetelmää, ja sen soveltuvuutta elektroniikkajätteen analysoinnissa.

Induktiivisesti kytkettyä plasma – optista emissiospektrometriaa, eli ICP-OES -tekniikkaa hyödynnetään laajasti analyysimenetelmänä erilaisten liuosten analysoinnissa, sekä laaduntarkkailussa (kuva 6). Menetelmän erityisenä etuna on, että laite mittaa useita alkuaineita samanaikaisesti, jolloin mittausaika lyhenee selvästi verrattuna muihin yleisesti käytössä oleviin analyysimenetelmiin. Tämän lisäksi ICP-OES määritettävät määrittärajat ovat alhaiset valtaosalle alkuaineista, noin 1-100 µg/L. Menetelmä perustuu induktiivisesti kytkettyyn plasmaan, jota ylläpidetään elektromagneettisen kentän avulla. Plasma koostuu pääasiassa ionisoidusta argonkaasusta. Argonin ohella plasman muodostukseen voidaan käyttää myös muita jalokaasuja, sekä esimerkiksi typpi- tai happikaasua. Argonin käytön etuna on sen verrattain edullinen hinta, sekä argonkaasun ominaisuus ionisoitua suhteellisen helposti. Lisäksi argon on inerttikaasu, joten se ei kontaminoi mittauksia.<sup>83</sup>



Kuva 6: Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES -mittauslaitteisto.

### 3.2 Laitteiston rakenne

Yleisesti ottaen ICP-OES -laitteiston rakenne voidaan jakaa signaalin tuottavaan, sekä signaalin lukevaan osaan. ICP-OES -laite koostuu näytteensyöttösystemistä, plasmasta, spektrometristä, detektorista sekä datankäsittelysystemistä. Näytteensyöttösystemi ja plasma muodostavat signaalin tuottavan osan, kun taas spektrometri, detektori ja



datankäsittelysystemi muodostavat signaalin lukevan osan. Näyteliuos on muutettava aerosoliksi, jotta se voidaan syöttää plasmaan. Useimmiten liuoksen muuttamiseen hienojakoiseksi aerosoliksi käytetään pneumaattista sumutinta. Sumutin suihkuttaa näyteliuoksen sumutinkammioon.<sup>83</sup> Sumutin muuttaa liuoksen aerosoliksi, jonka argonkaasu kuljettaa soihdun päässä olevalle argon-plasmalle. Kuuma plasma virittää sille saapuneet atomit sekä ionit, ja spektrometrille kulkeutuu muodostuva säteily. Tämä säteily havaitaan detektorilla, josta informaatio lopulta kulkeutuu datankäsittelysystemiin ja tällöin muodostuu spektri. Näyteliuoksessa olevat alkuaineet havaitaan sekä kvalitatiivisesti että kvantitatiivisesti, virittyneiden alkuaineiden ja ionien emission aallonpituuksien sekä intensiteettien perusteella. Kun ICP-OES -laitteistolla mitataan alkuaineiden kvantitatiivisuutta, valmistetaan kalibrointi liuokset tunnetuilla pitoisuuksilla. Mittauksessa määritetyn kalibrointisuoran emission intensiteettejä verrataan analysoitavan näyteliuoksen intensiteetteihin.

Sumuttimena elektroniikkajätteen analysoinnissa voidaan käyttää syklonisia Gemcone -sumuttimia (kuva 7). Näillä sumuttimilla saavutetaan suurin herkkyys, eikä sumutin tukkeudu korkeissakaan suolapitoisuuksissa tai orgaanisia yhdisteitä käytettäessä, jolloin se mahdollistaa hyvin heterogeenisen elektroniikkajätteen analysoinnin.

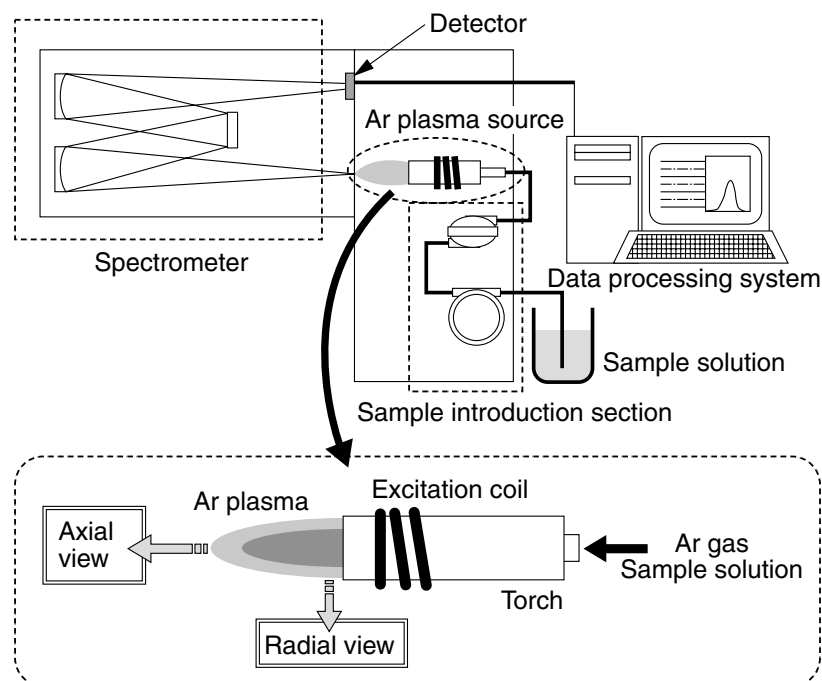


Kuva 7: Gemcone –sumutin.

Aksiaalinen mittaus kuvastaa tilannetta, jossa näytettä tarkastellaan plasman suuntaisesti (vaakaplasma), kun taas radiaalinen mittaus on kohtisuorassa plasman tulosuuntaa nähden (pystyplasma) (kuva 8). Radiaaliseen mittaukseen ei vaikuta yhtä voimakkaasti

muiden alkuaineiden vaikutus, eli näytetaustan vaikutus, kuin aksiaaliseen mittaukseen. Samalla radiaalisen mittauksen herkkyys on heikompi. Pystyplasma mahdollistaa korkean suolapitoisuuden omaavien näytteen analysoinnin, sillä se ei tukkeudu herkästi. Tämän lisäksi mittausta voidaan pystyplasmassa optimoida virittymisen mukaisesti, muuttamalla käytettyä havainnointikohtaa. Mitattavien alkuaineiden ionisoitumiseen vaikuttaa erityisesti plasman lämpötila. Tämän lisäksi taustanhäiriöt esiintyvät yleensä tietyillä lämpötila-alueilla. Siten muokkaamalla mittauskohtaa plasman eri lämpötila-alueiden mukaan, voidaan löytää optimaalisin mittauskohta analyysille.<sup>84</sup>

Aksiaalista mittausta voidaan käyttää vain vaakaplasman omaavilla laitteilla. Näytteistä mitatut signaalit ovat voimakkaampia kuin radiaalisessa mittauksessa, mutta samalla taustan häiriö kasvaa. Mitattavien näytteen signaalit kasvavat kuitenkin suhteessa voimakkaammin kuin tausta, jolloin saavutetaan parempi herkkyys. Näin ollen signaalin ja taustan suhde on parempi. Aksiaalisen mittauksen ongelmana on matriisihäiriöiden määrä, jotka muodostuvat plasmassa höyrystyneistä liuenneista aineista sekä helposti ionisoituvista yhdisteistä. Nämä yhdisteet häiritsevät mitattavien alkuaineiden mittausta.



Kuva 8: ICP-OES laitteiston toimintaperiaate.<sup>84</sup>

### 3.3 Häiriöt

Spektroskopisista analyysimenetelmistä ICP-OES -analyysimenetelmällä on verrattain vähän häiriöitä. Analyysissä käytetty argon-kaasu on inertti, ja käytetty korkea lämpötila ehkäisee kemiallisia häiriöitä. Argon-plasma palaa korkealla lämpötilalla, jotta suurin osa atomeista sekä ioneista hajoaa emissiosäteilyksi. Verrattuna liekkifotometriin menetelmiin, joissa käytetty liekki saattaa reagoida kemiallisesti huomattavasti enemmän kuin plasma, ICP-OES on herkempi menetelmä. Tästä hyvänä esimerkkinä on alumiinin häiriö kalsiumin mittauksessa liekki AAS -menetelmää käytettäessä. ICP-OES menetelmällä vastaavaa häiriötä ei havaita, vaikka alumiinin pitoisuus olisi verrattain korkea.<sup>83</sup>

ICP-OES häiriöidenlähteet voidaan jakaa neljään eri kategoriaan: sumuttuneen näytemäärän muutoksista johtuviin fysikaalisiin häiriöihin, heikosta atomisoituvien yhdisteiden muodostamiin kemiallisiin häiriöihin, emissioon ja absorptio spektrien päällekkäisyydestä johtuviin spektraalisiin häiriöihin, sekä ionisoitumistasapainotilan muutoksista johtuviin ionisoitumihäiriöihin.<sup>84</sup>

ICP-OES -menetelmään vaikuttaa edellä mainituista neljästä kategoriasta eniten fysikaaliset sekä spektraaliset häiriöt. Spektraaliset häiriöt, eli taustanhäiriöt, johtuvat useimmiten plasman luonteesta, koska plasma kykenee virittämään lähes kaikki alkuaineet, jotka syötetään plasmalle. Tuotettu emissiospektri on tällöin erittäin viivarikas. Häiriöitä ovat leventynyt viiva, peittämä, jatkuva emissio mittausaallonpituudella, tai spektrometrissä sironnut valo. Tällöin spektreillä hallitsee erityisesti kompleksiset, sekä korkean pitoisuuden omaavat yhdisteet, jotka saattavat häiritä muiden alkuaineiden spektrejä.<sup>83</sup> Ratkaisuna spektraalisille häiriöille on esimerkiksi korkeamman resoluution omaava spektrometri, tai standardien taustan säätäminen enemmän mitattavia näytteitä vastaaviksi. Lisäksi valitsemalla useita mitattavia aallonpitoisuuksia halutulle alkuaineelle poistamalla epäedulliset aallonpituudet, voidaan saada tarkempi kuva häiriöstä, ja siten auttaa spektraalisten häiriöiden minimoimisessa.

Näytteensyötöstä aiheutuvat häiriöt esiintyvät, kun sumuttuneessa näytemäärässä tapahtuu muutoksia mittauksen aikana. Häiriöt johtuvat siten pääasiallisesti käytetystä näytetaustasta. Näitä fysikaalisia muutoksia, jotka vaikuttavat näytteen sumuttumisen määrään, voivat olla muun muassa muutoksen mitattavan yhdisteen viskositeetissa,

pintajännityksessä tai tiheydessä. Mineraalihappojen suuret pitoisuudet muuttavat analyysiliuoksen ominaisuuksia ja siten aiheuttavat näytteensyötön häiriöitä. Näytteen syötönhäiriöitä voidaan kompensoida käyttämällä sisäistä standardointia.<sup>85</sup>

Yksi tunnetuimmista kemiallisista häiriöistä ICP-OES -menetelmällä on niin sanottu helposti ionisoituvien alkuaineiden efekti, eli EIE (*Easily Ionized Element*). Nämä ovat alkuaineita, joiden ionisoitumispotentiaalit ovat pieniä. Esimerkki EIE – alkuaineista ovat alkalimetallit, kuten natrium (Na). Suurina pitoisuuksina nämä metallit saattavat kasvattaa tai madaltaa emissiosignaalia riippuen analyytistä. EIE -efektiä voidaan minimoida laimentamalla näytteitä, jolloin EIE -efektin vaikutus on mitätön. Toinen keino minimoida matriisihäiriöiden vaikutusta, on poistaa plasman viileämpi häntäosa.<sup>83,84</sup>

### 3.4 ICP-OES laitteiston soveltuvuus elektroniikkajätteen analysointiin

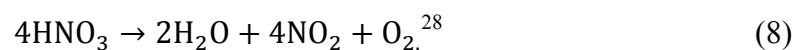
Metallien pitoisuudet ovat elektroniikkajätteessä suhteellisen korkeita, jolloin niiden mittaustarkkuus ICP-OES -menetelmällä on riittävä. ICP-OES -menetelmästä erittäin tehokkaan menetelmän elektroniikkajätteen analysointiin tekee usean alkuaineen samanaikainen mittaus. Usean alkuaineen esiintymän näytteissä saattaa vääristää mitattuja pitoisuuksia, mutta valitsemalla parhaat mittausaallonpituudet saadaan luotettavat tulokset pienellä virhearvolla. Verrattuna esimerkiksi atomiabsorptiomenetelmiin, joilla voidaan mitata vain yhtä alkuainetta kerrallaan ja käytetty mittausaika on selvästi pidempi kuin ICP-OES -laitteistolla. Negatiivisena puolena ICP -laitteistoissa on niiden korkea markkinahinta verrattuna esimerkiksi atomiabsorptio laitteistoihin, mutta ICP-OES -laitteiston tehokkuus ja tarkkuus selittävät korkeamman hinnan. ICP-OES -laitteisto käyttää jalokaasua, yleisesti argonia, plasman muodostamiseen jolloin tästä muodostuu jatkuvia kustannuksia mittauksille. Kaiken kaikkiaan voidaan todeta ICP-OES -laitteiston soveltuvan elektroniikkajätteen analysointiin hyvin. Elektroniikkajätteen tutkimusta käsittelevien artikkeleiden mukaan nykypäivänä käytetyin analyysilaitteisto on juurikin ICP-OES.<sup>10,86,87</sup>

## 4. Metallien talteenotto

### 4.1 Typpihappoliuotus

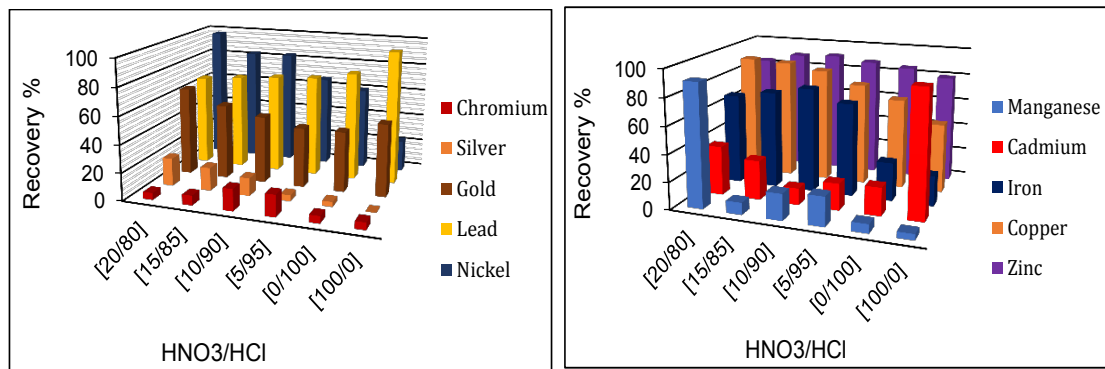
Typpihappo (HNO<sub>3</sub>) on voimakkaasti hapettava happo, joka kykenee liuottamaan suurimman osan perusmetalleista ja jalometalleista. Elektroniikkajätteen kierrätyksessä sen etuna on sen selektiivisyys erityisesti hopeaa, kuparia, tinaa ja lyijyä kohtaan, verrattuna esimerkiksi vetykloridiin, rikkihappoon, tai vetybromidiin. Viimeksi mainitut hapot saattavat muodostaa saostumista, mikä haittaa mahdollista jätteen jalostusprosessia. Lisäksi typpihappo on hinnaltaan suhteellisen halpaa, ja se on helposti regeneroitava happo, joka voidaan käyttää uudelleen.<sup>33,45</sup>

Typpihappoa valmistetaan teollisesti erityisesti Ostwaldin -prosessilla.<sup>28</sup> Tässä prosessissa ammoniakkia poltetaan katalyytin avulla, jolloin muodostuu typpimonoksidia, joka edelleen reagoi ilman hapen kanssa muodostaen typpidioksidia. Seuraavassa vaiheessa typpidioksidi reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu typpihappoa absorptioreaktiolla.<sup>28</sup> Typpihappoa hyödynnetään teollisuudessa erityisesti lannoitteiden, sekä ammoniumnitraatin valmistuksessa. Ammoniumnitraattia voidaan muodostaa lisäämällä typpihappoliuokseen ammoniakkia. Typpihappo hajoaa lämmitettäessä seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Reaktiossa muodostunut typpidioksidi värjää liuoksen keltaiseksi tai punaiseksi korkeissa konsentraatioissa. Vedetön typpihappo on väritön neste, joka kiehuu 83–87 °C asteessa.

S. Patel *et al.*<sup>46</sup> tutkivat hapettavien happojen, typpihapon ja vetykloridin, sekä näiden seoksien tehokkuutta metallien liuotuksessa piirilevyjätteestä. He havaitsivat typpihapon ja vetykloridihapon suhteen 1:9 HNO<sub>3</sub> ja HCl olevan tehokkain metallipitoisuuksien maksimoinnissa happoliuoksessa. Toisaalta heidän liuotusaikansa oli vain 15 min huoneenlämpötilassa. S. Patel *et al.*<sup>46</sup> eivät havainneet lämpötilalla (25 °C–80 °C), tai ajalla (6 min–12 min) olevan merkittävää vaikutusta metallien liukoisuudessa. Käyttäessään ainoastaan typpihappoa liuottimena, he havaitsivat kadmium- ja lyijypitoisuuksien saavuttavan korkeimmat saannot. Muiden metallien pitoisuudet olivat pienemmät, kuin käytettäessä typpihappoa yhdessä vetykloridihapon kanssa (kuva 9).<sup>46</sup>

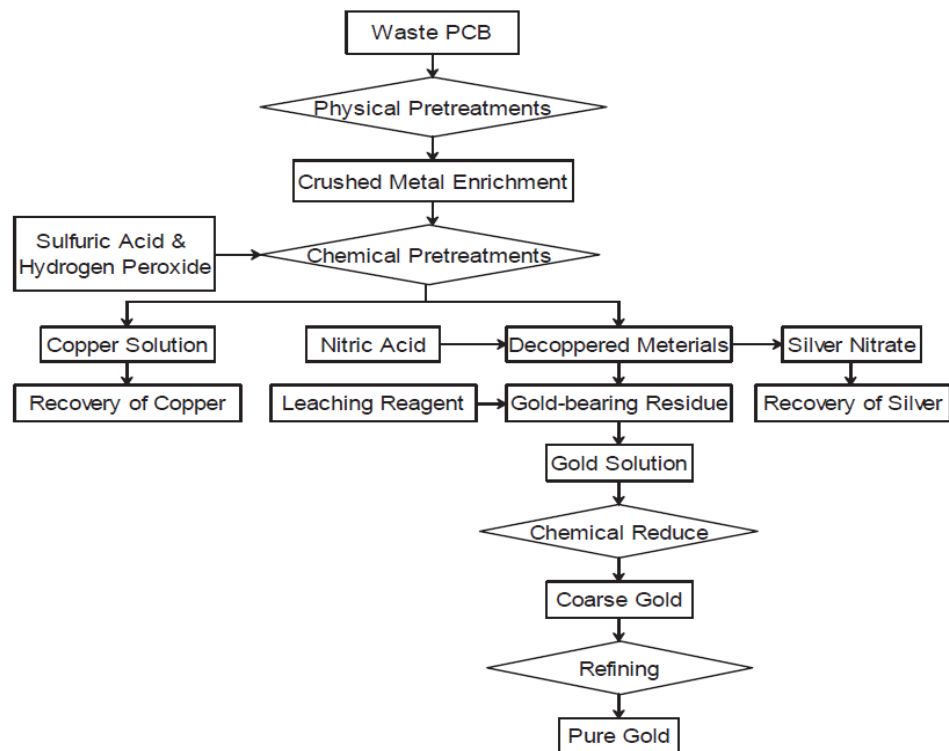


Kuva 9: Eri metallien liukoisuus PCB-jätteestä typpihappoon ja vetykoridihappoon sekä näiden erilaisiin seoksiin.<sup>46</sup>

Mecucci *et al.*<sup>45</sup> tutkivat kuparin, lyijyn ja tinan talteenottoa PCB – jätteestä. Metallien liuotukseen piirilevystä he käyttivät 1- 6 M typpihappoa. He testasivat liuotusta kahdessa eri lämpötilassa: 23 °C sekä 80 °C. He käyttivät murskattua piirilevyjätettä minimoidakseen eksotermisen liuotusreaktion vaikutukset, sekä ehkäistäkseen liiallisten typpioksidihöyryjen, sekä vedyn vapautumisen. Mecucci *et al.*<sup>45</sup> havaitsivat tinan muodostavan saostumaa yli 4 M konsentraatiossa. Muodostuva saostuma oli metastannihappoa ( $H_2SnO_3$ ).<sup>45</sup>

M. Kumar *et al.*<sup>47</sup> tutkivat metallien, erityisesti kuparin, liuotusta piirilevyjätteestä käyttäen rikkihappoa ja typpihappoa. He havaitsivat 5 h liuotuksen 4 M typpihapossa 90 °C asteessa, 800 rpm sekoituksella liuottavan tehokkaimmin kuparia. He onnistuivat liuottamaan 96 % kuparista typpihappoon.<sup>47</sup>

J. Y. Liu *et al.*<sup>48</sup> tutkivat piirilevymurskan sisältämien metallien liuottamista typpihapolla eri konsentraatioissa. Heidän käyttämänsä murskatunpiirilevyjätteen käsittelyprosessi hyödynsi hydrometallurgisia menetelmiä sekä erilaisia metallien talteenottomenetelmiä (kuva 10). He havaitsivat ettei kupari liennut tehokkaasti, jos typpihapon konsentraatio oli alle 2,73 mol/l. Sinkin ja raudan osalta metallien liukeneminen ei ollut tehokasta, jos typpihapon konsentraatio oli alle 3,30 mol/l. Kuparin, raudan ja sinkin liukenemisprosentit nousivat 50 %, 80 % ja 93 %, kun typpihapon konsentraatio oli 4,55 mol/l.<sup>48</sup>



Kuva 10: Piirilevyjätteen käsittelyn prosessikaavio<sup>48</sup>

#### 4.2 Hydrometallurgiset talteenottomenetelmät

Pyrometallurgisesti metallien talteenotto elektroniikkajätteestä on mahdollista vain osittain. Useimmiten hydrometallurgiset sekä elektrokemialliset prosessit ovat välttämättömiä metallien talteenotolle. Hydrometallurgiset prosessit sisältävät sarjan happouuttoa, joissa kiinteästä materiaalista liuotetaan metalleja, minkä jälkeen liuksista erotellaan ja puhdistetaan halutut metallit erilaisilla tekniikoilla. Näitä tekniikoita ovat mm. ioninvaihtoreaktiot, epäpuhtauksien saostus sekä neste-neste uutto.<sup>2</sup>

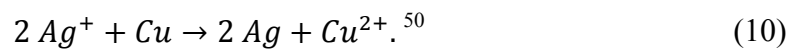
#### 4.3 Sementointi

Sementointi on saostusreaktion yksi osamuoto, jossa haluttu metalli saostetaan elektropositiivisemmän metallin avulla. On tärkeää käyttää metalleja, joita jo löytyy kyseisestä liuksesta, jolloin kontaminoitumisen riski pienenee. Tätä tekniikka hyödynnetään useissa hydrometallurgisissa jätteenkäsittelymenetelmissä. Esimerkiksi

alla olevassa reaktioyhtälössä on esitetty, miten kupari – ioni saostetaan toisen metallin avulla:



Elektroniikkajätteen talteenotossa esimerkiksi hopea voidaan sementoida metallisen kuparin tai sinkin pintaan typpihappoliuoksesta. Tällöin liuoksessa ionimuodossa olevat hopea-ionit pelkistyvät esimerkiksi kuparisauvan pinnalle, ja samalla kuparia liukenee typpihappoon seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Sementoitumisen tehokkuuteen vaikuttavat kuitenkin useat tekijät, kuten näyteliuoksen pH, lämpötila, pitoisuus, kiinteän sementointipinnan pinta-ala, muiden saostumista häiritsevien ionien pitoisuus, sekä aika. Typpihappoliuoksen voimakkaan hapetusluonteen vuoksi sementointireaktio on erittäin haastavaa. Tämän lisäksi elektroniikkajätteessä esiintyy useita alkuaineita, joten sementointimenetelmää häiritsevät useat eri alkuaineet. Sen vuoksi sen toteuttaminen tehokkaasti voi osoittautua haastavaksi.

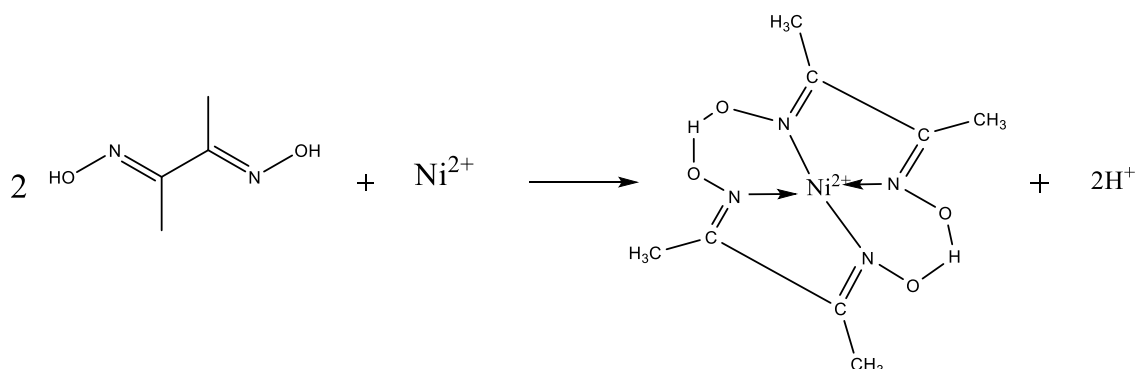
Lee *et al.*<sup>51</sup> tutkivat lyijyn, tinan ja kuparin talteenottoa typpihappoon liuotetusta piirilevyjätteestä. Osana tutkimusta he käyttivät kiinteää rautajauhetta lyijyn sementoimiseksi liuoksesta, josta oli poistettu typpihappo tributyylifosfaattia käyttäen. Tällöin lyijy oli muodossa Pb(OH)<sub>2</sub>. Tämän lisäksi kupari ja tina oli poistettu liuoksesta eri menetelmin. Lee *et al.*<sup>51</sup> saavuttivat 95 % saannon lyijylle, kun liuoksen pH oli 2 ja liuoksen lämpötila 70 °C. Koska vedyn pelkistymispotentialiaali on korkeampi kuin lyijyn, vaikuttaa liuoksen pH voimakkaasti lyijyn pelkistymiseen. Lee *et al.*<sup>51</sup> minimoivat typpihapon hapettavaa luonnetta käyttämällä 6,0 g/l natriumpyrosulfiittia. He havaitsivat natriumpyrosulfiitin pitoisuuteen vaikuttavan liuoksen lämpötilaa voimakkaammin lyijyn sementoitumiseen. Sementoituneen lyijyn puhtausaste oli 99 %.<sup>51</sup>



#### 4.4 Saostusmenetelmät

Saostus on hyvin perinteinen menetelmä metallien talteenotossa ja määrittelyssä. Esimerkiksi hopea voidaan saostaa nitraattiliuoksesta natriumkloridin (NaCl) avulla, jolloin hopea saostuu niukkaliukoisena hopeakloridina ulos liuoksesta. N. Naseri Joda *et al.*<sup>52</sup> tutkivat hopean ja kuparin talteenottoa PC-piirilevymurskasta. Piirilevymurskan he liuottivat 2 M typpihapolla. N. Naseri Joda *et al.*<sup>52</sup> tutkivat muun muassa natriumkloridin (NaCl) käyttöä hopean talteenottoon. Tutkimuksessa N. Naseri Joda *et al.*<sup>52</sup> käyttivät 50 % massaylimäärää natriumkloridia. Liuoksessa oleva hopea saostettiin ulos liuoksesta hopeakloridina (AgCl). Hopean kanssa kersaostui lyijykloridia (PbCl<sub>2</sub>), sekä elohopeakloridia (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Pesemällä saostumaa 0,5 M typpihapolla, epäpuhtaudet poistuivat ja lopputuloksena oli puhdasta hopeakloridia. Eri käsittelyjen jälkeen tutkimuksessa metallisen hopean saanto oli yli 82 %.<sup>52</sup>

Nikkelin erotukseen saostamalla on käytetty erityisesti dimetyyliyglyksiimia (DMG) (kuva 11). Elektronikkajätteen käsittelyssä käytetään kuitenkin usein voimakkaita happoja, jolloin liuoksen pH on hyvin matala. DMG ei toimi nikkelin erottamiseen alle 1,2 pH:ssa. Liuoksen pH:n on oltava vähintään 3,5, jotta kaikki nikkeli voidaan saostaa. Lisäksi hapettavien happojen käyttö heikentää DMG tehokkuutta ja voimakkaat hapot tuhoavat orgaanisen oksiimin. DMG:tä on käytetty nikkelin saostamisen lisäksi myös palladiumille. Perinteisesti DMG:tä on hyödynnetty nikkelin määritysanalyseissä ja esimerkiksi nikkeliallergian todentamisessa.<sup>53</sup>



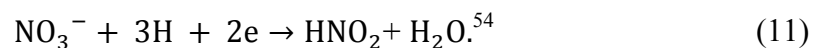
Kuva 11: Nikkeli-DMG kompleksin muodostusmisreaktio.

Kiertotaloudellisesti ajateltuna, jos elektronikkajätteenkäsittelyssä käytetyt hapot halutaan saada kiertoon, ei liuokseen ole kannattavaa lisätä vaikeasti poistettavia alkuaineita, kuten natriumia, vaikka hopean saostaminen olisikin tehokas keino.

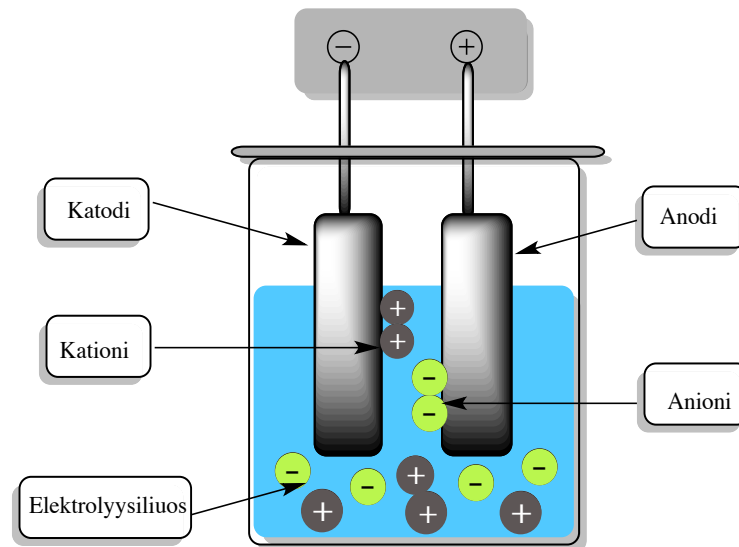
#### 4.5 Elektrolyysi

Elektrolyysi perustuu prosessiin, jossa sähkövirtaa johdetaan näyteliuokseen, jolloin yhdiste joko vastaanottaa, tai luovuttaa elektroneja. Tällöin tapahtuu kemiallinen reaktio, jossa yhdiste hapettuu tai pelkistyy. Ionien pelkistymispotentiaali määrittää, hapettuuko, vai pelkistyykö yhdiste prosessissa käytetyllä sähkövirralla. Elektrolyysiprosessi suoritetaan yleisesti ottaen elektronisessa kennossa, jossa negatiivinen elektrodi (katodi) vetää puoleensa positiivisia ioneja, kationeja, kun taas positiivinen elektrodi (anodi) vetää puoleensa negatiivisesti varautuneita ioneja, anioneja (kuva 12).

Typpihappoliuoksessa elektrolyysiä on tutkittu selvästi vähemmän verrattuna esimerkiksi rikkihappoliuokseen. Keikki *et al.*<sup>54</sup> tutkivat kuparin talteenottoa ruostumattomille teräslevyille kuparinitratista. He havaitsivat typpihapon nitraatti-ionien pelkistyvän typpihapokkeeksi, jolloin kuparin talteenotto saattaa heikentyä. Erityisesti matalassa pH:ssa tämä ilmiö korostuu. Myös nitraatti-ionin NO<sub>3</sub>-pelkistymisreaktio on korkeammalla standardipotentiaalilla, kuin kupari-ionin (Cu(II)) pelkistyminen. Kupari-ioneilla on myös havaittu olevan katalyyttinen efekti nitraatti-ionien pelkistymisreaktiossa.<sup>55</sup> Alla on esitetty nitraatti-ionien pelkistymisreaktio typpihapokkeeksi:



Meccuci *et al.*<sup>45</sup> tutkivat kuparin ja lyijyn elektrolyyttistä talteenottoa typpihappoliuoksesta. He havaitsivat kuparin elektrolyyttisen talteenoton saantoon vaikuttavan H<sup>+</sup> ja NO<sub>3</sub>-ionien pitoisuuteen siten, että matala nitraatti-ioninen pitoisuus kasvattaa kuparin pelkistymistä. Näin ollen voimakasta happotaustaa on hyvä käsitellä ennen elektrolyysiä. He havaitsivat myös lyijy-ionien Pb(II) hapettuvan anodille, muodostaen lyijy(II)oksidia, jolloin lyijyn talteenotto kuparin kanssa samanaikaisesti on mahdollista.<sup>45</sup>



Kuva 12: Elektrolyysilaitteisto.

#### 4.6 Biometallurgiset talteenottomenetelmät

Biometallurgiset menetelmät pohjautuvat hydrometallurgisiin kierrätysmenetelmiin, sillä molempien menetelmien pohjana on metallien liuotus. Biometallurgiassa, liuotinreagenssien sijaan, menetelmä hyödyntää mikro-organismien luonnostaan tuottamia kemikaaleja, kuten orgaanisia ja epäorgaanisia happoja, syanidia, tai sulfaatteja. Mikro-organismien käsittelyn jälkeen metalli-ionit muodostavat komplekseja, tai saostuvat, jolloin ne voidaan erottaa liuoksesta ja sen jälkeen jatkokäsitellä. Hydrometallurgiaan, tai pyrometallurgiaan verrattuna biometallurgian etuna on selvästi pienempi jäteveden määrä. Lisäksi biometallurgia ei tarvitse suuria määriä myrkyllisiä kemikaaleja, jolloin ympäristörasite on pienempi. Osa tutkituista bakteereista pystyy käyttämään ravinnokseen bromattuja palonestoaineita, jotka ovat ympäristölle myrkyllisiä yhdisteitä.<sup>9</sup>

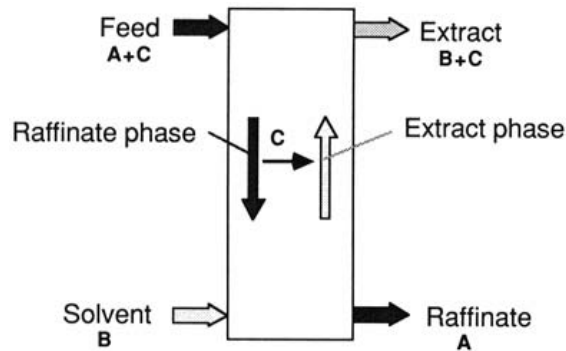
Ilyas *et al.*<sup>56</sup> tutkivat kolonnitestein bakteerien käyttöä metallien talteenotossa elektroniikkajätteestä. Bakteerit, joita Ilyas *et al.*<sup>56</sup> käyttivät tutkimuksessa, olivat muun muassa: *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* – lajiketta. Sinkin, alumiinin, kuparin ja nikkelin osalta talteenotto prosentit olivat: 80 %, 64 %, 86 % ja 74 %. Myös lyijy ja tina poistuivat liuoksesta, mutta biosorption aikana ne saostuivat ulos liuoksesta. Tutkituissa näyteliuoksissa elektroniikkajätteen osuus oli 10 g/L, josta noin 30 % oli metalleja.<sup>56</sup>

Yang *et al.*<sup>57</sup> tutkivat kuparin biometallurgista liuotusta piirilevyjätteestä, ja eri tekijöiden vaikutusta sen tehokkuuteen. Tutkitut bakteerit olivat *Acidithiobacillus ferrooxidans* – lajiketta ja näyteliuos koostui 100 ml mineraalisuoloja, johon lisättiin 1,5 g murskattua piirilevyä. Tekijät, jotka vaikuttivat merkittävästi liuotustehokkuuteen olivat liuoksen pH, Fe<sup>3+</sup> – ionien pitoisuus liuoksessa, sekä alkuperäisen bakteerikannan määrä liuoksessa. Rauta-ionit toimivat bakteerien energianlähteenä, joten niiden vaikutus kuparin biometallurgisen liuottamisen kannalta on merkittävä. Kuparin liukenemistehokkuus oli parhaimmillaan, Fe<sup>3+</sup> – ionien määrän ollessa yli 6,5 g/L, pH:ssa 1,5 ja bakteerikannan ollessa 100 % suurempi kuin alkuperäinen bakteerikanta. Yli 99 % kuparista liukeni piirilevymurskasta liuokseen 48 h liuotuksella.<sup>57</sup>

## 5. Uuttoprosessit typpihappoliuoksessa

### 5.1 Neste-neste uutto

LLE (liquid-liquid extraction), eli neste-neste uutto, on laajalti käytetty menetelmä metallien erotuksessa. Siinä hyödynnetään kahta tai useampaa toisiinsa liukenematonta faasia, usein orgaanista faasia ja vesifaasia. Menetelmä perustuu siten poolisuuseroihin, jolloin poolittomat yhdisteet liukenevat poolittomiin liuottimiin, ja vastaavasti pooliset yhdisteet liukenevat poolisiin liuottimiin. Haluttu metalli siirretään vesifaasista orgaaniseen faasiin, sopivaa orgaanista liuotinta käyttäen. Kahteen toisiinsa liukenemattomaan nesteeseen lisätään kolmas komponentti, joka asettuu dynaamiseen tasapainoon kahden liuottimen välille. Yleisesti neste-neste uutossa on käytössä vähintään kolme komponenttia (kuva 13). Pääkomponentit ovat: nestefaasi (kuvassa A), siirtyvä yhdiste (kuvassa C) ja orgaaninen faasi (kuvassa B). Uuttoliuos on liuotin, joka on lisätty prosessiin siirtyvän yhdisteen C siirtämiseksi orgaaniseen faasiin. Raffinaatti on uuton jälkeinen vesifaasi, joka sisältää epäpuhtauksia. Uuttovaiheen jälkeinen vaihe on pesu (scrubbing), jossa orgaanista faasia pestään tuoreella vesifaasilla. Tämän jälkeen metalli halutaan siirtää uuteen vesiliuokseen, jolloin metallin ja uuttoaineen välinen sidos katkaistaan. Tämä vaihe on nimeltään takaisinuuhto (back-extraction). Kun metalli on saatu siirrettyä uuteen vesifaasiin, voidaan uuttoaine hyödyntää uudelleen. Lopputuloksena muodostuu kaksi vesiliuosta, raffinaatti, joka sisältää valtaosan epäpuhtauksista, sekä toinen vesiliuos, jossa on haluttu metalli.<sup>58</sup>



Kuva 13: Neste-neste uuton toimintaperiaate, jossa A kuvastaa nestefaasia, B on orgaaninen faasi ja C kuvastaa siirtyvää yhdistettä faasien välillä.<sup>58</sup>

Faasien välistä jakautumista kuvataan jakautumissuhteella D:

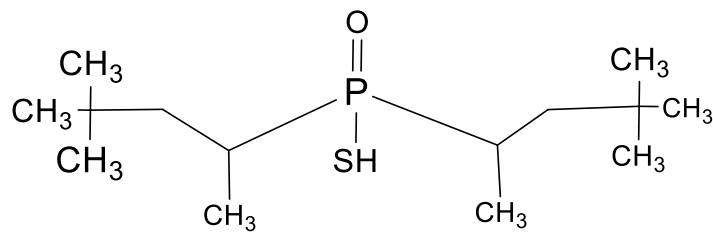
$$D = \frac{[C]_{org}}{[C]_{aq}}, \quad (13)$$

jossa  $[C]_{org}$  kuvaa liuotettavan aineen pitoisuutta orgaanisessa faasissa ja  $[C]_{aq}$  puolestaan kuvaa liuotettavan aineen pitoisuutta vesifaasissa. Liuottimien ominaisuuksiin perustuen liuotettavan aineen jakautumiseen eri faasien välillä voidaan vaikuttaa. Jakautumiseen vaikuttaa erityisesti käytetyn liuottimen kyky muodostaa vetysidoksia, sekä liuottimen polaarisuus. Käytetyille uuttoaaineille haluttuja ominaisuuksia ovat: selektiivisyys ja kyky erottaa haluttua metallia tietyssä pH:ssa, riittävän nopea reaktioaika uutossa, pesuissa ja takaisinuurossa, kemiallinen kestävyys uuttoprosessin aikana sekä uuttoaineen liukoisuus ainoastaan orgaaniseen faasiin.<sup>59</sup>

Nitraattiliuoksissa käytettyjä metallien erottamiseen tarkoitettuja liuottimia on runsaasti, mutta teollisuudessa ja tutkimuksessa yleisimmin käytetyt liuottimet voidaan jakaa kahteen luokkaan: fosforihappojohdannaiset, hydroksi-oksiimit ja amiiniyhdisteet. Tributyylifosfaatti (TBP), Cyanex<sup>®</sup> 921, Cyanex<sup>®</sup> 302, Cyanex<sup>®</sup> 301, Cyanex<sup>®</sup> 270, LIX 63, Versatic 10. Seuraavassa osiossa on esiteltynä erilaisia uuttoliuottimia, joilla olisi potentiaalia tiettyjen metallien talteenotossa elektroniikkajätteestä. Pääpainona on liuottimien toimivuus nitraattiliuoksissa happamissa olosuhteissa. Esitetyillä uuttoliuottimilla on potentiaalia erottaa nitraattiliuoksista aiemmin esitetyjä metalleja: hopeaa, nikkeliä, sinkkiä, tinaa, lyijyä, kuparia tai palladiumia.

### 5.1.1 Fosforihappojohdannaiset uuttoreagenssit

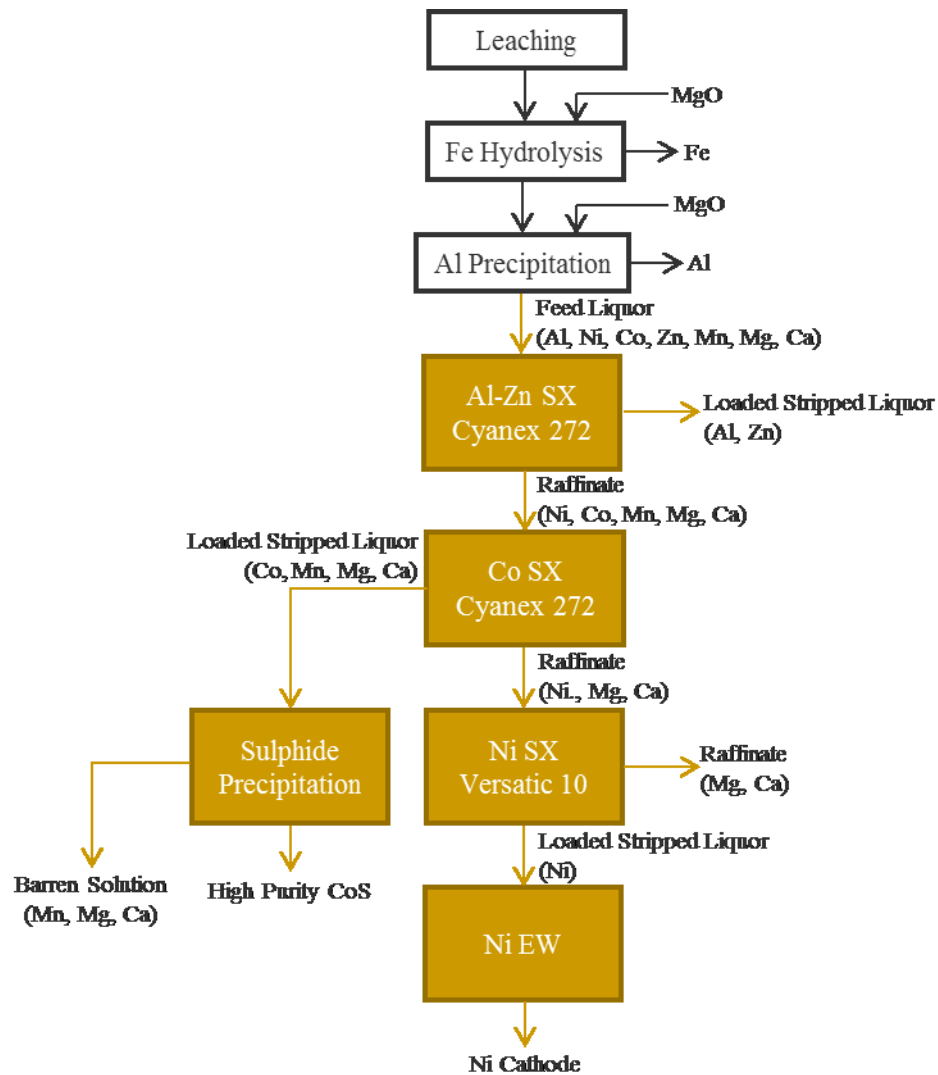
Cyanex<sup>®</sup>-yhdisteet ovat Cytec Solvay Group:n valmistamia kaupallisia uuttoliuoksia. Dialkyylifosfiinihappo (bis(2,44 – trimetyylipentyyli)fosfiinihappo) eli Cyanex<sup>®</sup> 272 on erityisesti suunniteltu kobolttin erottamiseen nikkelistä, mutta sille on havaittu käyttökohteita usean metallin erottamisessa tietyssä pH:ssa (kuva 14).<sup>60</sup> Esimerkiksi Provazi *et al.*<sup>61</sup> käyttivät dialkyylifosfiinihappoa sinkin erottamiseksi rikkihapossa liuotetuista pattereista pH:ssa 2,5. He onnistuivat erottamaan 99 % sinkistä.<sup>61</sup>



Kuva 14: Cyanex<sup>®</sup> 272 eli dialkyylifosfiinihapon rakennekaava.

M. Z. Mubarak *et al.*<sup>62</sup> hyödynsivät Cyanex<sup>®</sup> 272 kobolttin erotamiseen nikkelistä typpihappoliuoksesta. He saivat yli 99 % kobolttia erotettua, mutta samalla noin 10 % nikkelistä erottui. Käyttämällä Cyanex<sup>®</sup> 272 yhdessä Versatic-10 reagenssin kanssa he onnistuivat pudottamaan nikkelin erottumisen 1,5 %. Cyanex<sup>®</sup> 272 reagenssia hyödynnetään kaupallisesti yli 13:sta nikkeli-koboltti jalostamossa.<sup>62</sup>

Z. Tanlega *et al.*<sup>63</sup> käyttivät Cyanex<sup>®</sup> 272 puhdistamaan nikkeliä ja kobolttia sisältävä typpihappoliuos alumiinista ja sinkistä (kuva 15).

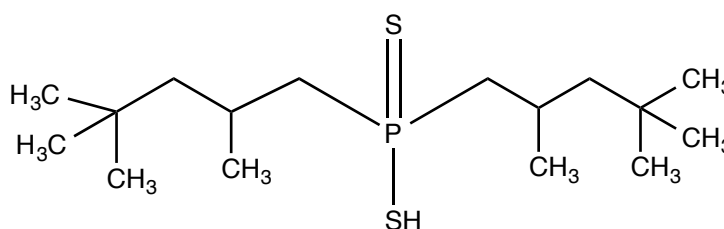


Kuva 15: Z. Tanlega *et al.*<sup>63</sup> suunnittelema nikkelin talteenottoketju, käyttäen Cyanex<sup>®</sup> 272 ja Versatic 10 liuottimia.<sup>63</sup>

Z. Tanlega *et al.*<sup>63</sup> prosessissa typpihappoliuoksen sisältämä alumiini, sinkki sekä koboltti saadaan poistettua Cyanex<sup>®</sup> 272 liuottimella, jonka jälkeen nikkeli saadaan erikseen magnesiumista ja kalsiumista Versatic 10 liuotinta käyttäen. Lopulta nikkeli saadaan talteen elektrolyysin avulla. He valmistivat metalleista synteettisen näytteen ja havaitsivat että pH:ssa 1,2 Cyanex<sup>®</sup> 272 liuottimella (20 %) lämpötilassa 45 °C, sinkin ja alumiinin erottaminen liuksesta onnistui täydellisesti ja koboltin osuus jäi hyvin pieneksi.<sup>63</sup>

Cyanex<sup>®</sup> 301 eli Bis(2,44- trimetyylipentyyli)ditiiofosfiinihappoa on tarkoitettu ensisijaisesti nikkelin (II) erottamiseen vesiliuoksista ja sitä voidaan hyödyntää paljon laajemmalla pH alueella verrattuna Cyanex<sup>®</sup> 272 liuottimeen (kuva 16). Tämän lisäksi Cyanex<sup>®</sup> 301 on paremmin kierrätettävissä johtuen sen pienemmästä liukoisuudesta

vesifaasiin. R. Singh *et al.*<sup>64</sup> tutkivat Cyanex<sup>®</sup> 301 käyttöä nikkelin (II) erottamisessa käytetyistä katalyyteistä ja galvanointihaudejäämistä. He havaitsivat Cyanex<sup>®</sup> 301:n toluenissa erottavan sekä nikkeliä (II) että kuparia (II) tehokkaasti typpihappoliuoksesta. 6 M vetykloridihapon avulla he onnistuivat pesemään epäpuhtautena olevat koboltin(II), sinkin(II) ja raudan(III) pois vesifaasiin. Edelleen he erottivat orgaanisesta faasista nikkelin 5 % ammoniumkloridin avulla vesifaasiin, jolloin kupari jäi orgaaniseen faasiin. Singh *et al.*<sup>64</sup> saavuttivat yli 90 % talteenottoasteen nikkelille.<sup>64</sup>



Kuva 16: Cyanex<sup>®</sup> 301 eli bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)ditiofosfiinihappo.

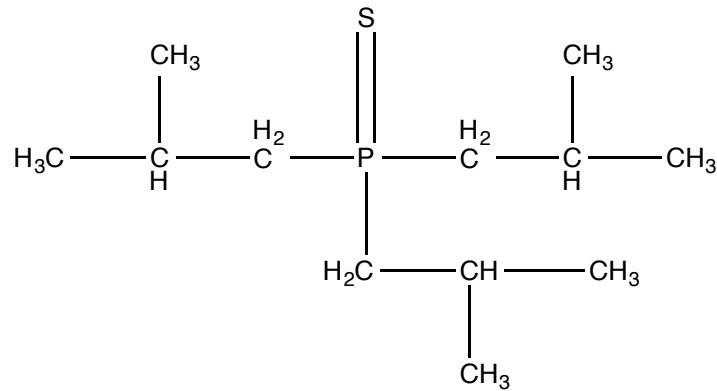
Cyanex<sup>®</sup> 471X eli tri – isobutyylifosfiinisulfidia (TIBPS) on käytetty mm. hopean(I) ja palladiumin(II) talteenottoon nitraattiliuoksista (kuva 17). Kyseinen kemikaali liukenee sekä aromaattisiin että alifaattisiin liuottimiin. Korkean selektiivisyyden, esimerkiksi hopeaa(I) ja palladiumia(II) kohtaan tri-isobutyylifosfiinisulfidille aiheuttaa sen pehmeä Lewis -emäksen ominaisuus. Tällöin se muodostaa vahvoja komplekseja metalli-ionien kanssa, jotka ovat pehmeitä happoja. Nämä metallit voivat luovuttaa *d* - tai *p* -elektroninsa muodostaakseen sidoksia.

Z. Hubicki *et al.*<sup>65</sup> tutkivat hopea(I) talteenottoa nitraattiliuoksesta Cyanex<sup>®</sup> 471X:n avulla. He onnistuivat puhdistamaan liuoksen hopeasta yli 99 % saannolla. Hopean latausasteeksi he saivat 5 g dm<sup>-3</sup>. Hopean lisäksi he mainitsivat 2,5 % Cyanex<sup>®</sup> 471X:n toluenissa soveltuvan myös kuparin(II), sinkin(II), bismutin(III) sekä raudan(III) erottamiseen nitraattiliuoksista. He havaitsivat, että käytettäessä 6 M typpihappoa, Cyanex<sup>®</sup> 471X liuotin alkaa hajota nopeasti.<sup>65</sup>

Kassem *et al.*<sup>66</sup> tutkivat palladiumin talteenottoa 3 M typpihappoliuoksesta liuotinuotolla käyttäen Cyanex<sup>®</sup> 471X liuotinta kloroformissa. Palladiumin pelkistykseen he käyttivät 0,5 M kaliumtiosyanaattia (KSCN). He onnistuivat ottamaan talteen 98 % palladiumista, epäpuhtauksien jäädessä alle 5 %. Lähtöliuoksessa oli



palladium-ionien lisäksi mm. Pt(II), Eu(II), Cu(II), Co(II), Fe(II), Zn(II) sekä Cd(II) -ioneja.<sup>66</sup>

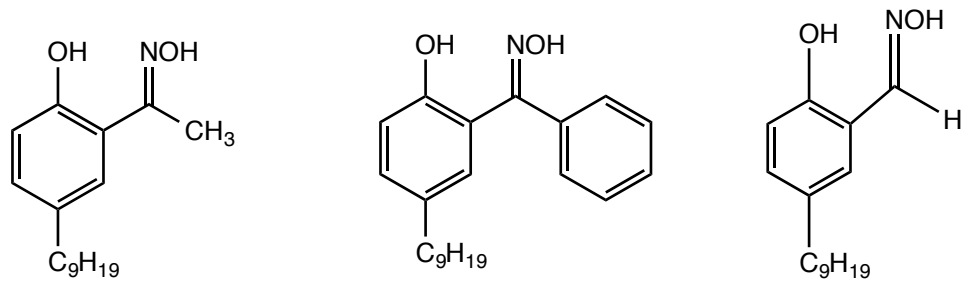


Kuva 17: Cyanex<sup>®</sup> 471X eli tri-isobutyylifosfiinisulfidi.

### 5.1.2 Hydroksi-oksiimi -uuttoreagenssit

LIX<sup>®</sup> -uuttoliuottimet ovat BASF SE:n valmistamia reagensseja, jotka muodostavat veteen liukenemattomia komplekseja metallien kanssa (kuva 18). Niitä käytetään teollisuudessa erityisesti kuparin, nikkelin, molybdeenin, palladiumin ja germaniumin talteenotossa. LIX<sup>®</sup> 65N eli 2-hydroksi-5-nonylibentsofenonioksiimi. LIX<sup>®</sup> 84I eli 2-hydroksi-5-nonyliasetofenonioksiimi on fenolinen ketoksiimi ja LIX<sup>®</sup> 860N eli 5-nonyyli-salisyylialdoksiimi on fenolinen aldoksiimi. LIX<sup>®</sup> 984N on 1:1 seos LIX<sup>®</sup> 84I- ja LIX<sup>®</sup> 860N -liuottimia.<sup>67</sup>

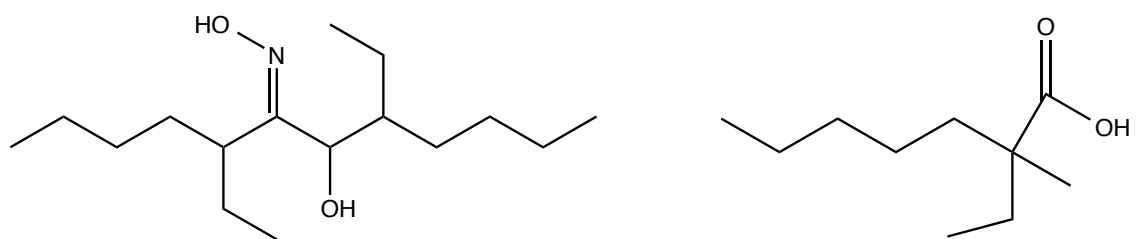
Kinoshita *et al.*<sup>68</sup> tutkivat kuparin talteenottoa elektroniikkajätteestä typpihappoliuoksesaa käyttäen liuotinuuttomenetelmiä. Uuttoliuottimena he käyttivät LIX<sup>®</sup> 984N -uuttoliuotinta kerosiinissa. Heidän mukaansa kupari saadaan onnistuneesti siirrettyä orgaaniseen faasiin pH:ssa 1,5 ja takaisinuuutettua 4 M typpihapolla. Kuparin saanto takaisinuuutossa oli 98 %. Kuparin lisäksi orgaaniseen faasiin siirtyi lähes kaikki nikkeli, mutta se jäi orgaaniseen faasiin takaisinuuuttovaiheessa. Nikkelin saanto oli noin 97 %.<sup>68</sup>



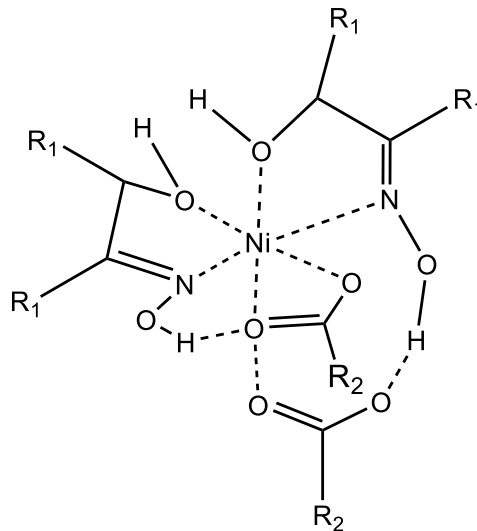
Kuva 18: Vasemmalta oikealle: LIX<sup>®</sup> 84I, LIX<sup>®</sup> 65N ja LIX<sup>®</sup> 860N.

Z. Lazarova *et al.*<sup>67</sup> vertailivat eri LIX<sup>®</sup> -uuttoliuottimia kuparin talteenotossa nitraattiliuoksesta. Käytetyt uuttoliuokset olivat: LIX<sup>®</sup> 984N, LIX<sup>®</sup> 860N, LIX<sup>®</sup> 84I ja LIX<sup>®</sup> 65N. Suurimman jakokertoimen D kuparin pitoisuudelle vesifaasin ja orgaanisen faasin välillä sai LIX<sup>®</sup> 860N, jonka jälkeen jakokerroin pieneni järjestyksessä: LIX<sup>®</sup> 984N > LIX<sup>®</sup> 84I > LIX<sup>®</sup> 65N. He havaitsivat että LIX<sup>®</sup> 860N tai LIX<sup>®</sup> 984N ollessa uuttoliuottimena, kuparin erotus onnistuu myös erittäin matalassa pH:ssa. Tämä ominaisuus tekee niistä potentiaalisia happamille elektroniikkajäteliuoksille.<sup>67</sup>

LIX<sup>®</sup> 63 -liuotinta, eli 6-dodekanoni-5,8-dietyyli-7-hydroksioksiimia, on käytetty erityisesti nikkelin poistoon vesiliuoksista yhdessä erilaisten orgaanisten happojen kanssa (kuva 19). Näistä hapoista yleisimmin käytetty on Versatic 10, eli neodekaanihappo (kuva 20). LIX<sup>®</sup> 63 on käytetty nikkelin erottamisen lisäksi muun muassa koboltin, kuparin ja sinkin erottamisessa.<sup>69</sup>

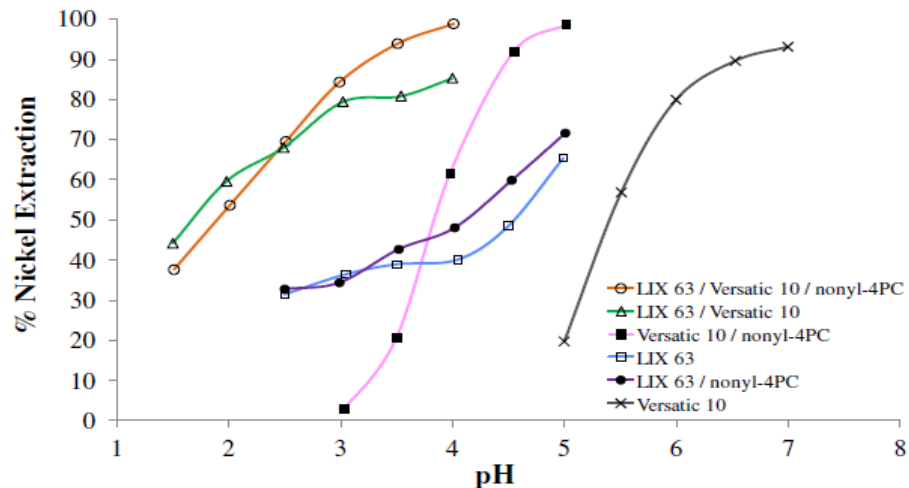


Kuva 19: Vasemmalla LIX<sup>®</sup> 63 ja oikealla Versatic 10 kemialliset rakenteet.<sup>70</sup>



Kuva 20: LIX<sup>®</sup> 63 ja neodekaanihapon muodostama nikkelikompleksi.<sup>70</sup>

LIX<sup>®</sup> 63 ja Versatic 10 yhdistelmälle on tutkittu erilaisia reagensseja kiihdyttämään nikkelin erottumista. Tällaisia yhdisteitä ovat muun muassa tributyylifosfaatti (TBP) ja nonyl-4PC, eli nonyyli- 4-pyridiinikarboksylaatti. M. Hutton-Ashkenny *et al.*<sup>69</sup> tutkivat erilaisten pyridiinijohdannaisien soveltuvuutta nopeuttamaan nikkelin talteenottoa nitraattiliuoksista LIX<sup>®</sup> 63 ja Versatic 10 reagenssien yhdistelmällä kerosiinissa, orgaanisen faasin ja vesifaasin suhteen ollessa 1:1. He havaitsivat että käytettäessä nonyyli-4PC -reagenssia reaktion kiihdyttäjänä, voidaan nikkeliä erottaa tehokkaammin matalassa pH:ssa kuin esimerkiksi käytettäessä TBP:tä. He totesivat myös näiden kolmen reagenssin systeemin: LIX<sup>®</sup> 63, Versatic 10 ja nonyyli-4PC, toimivan tehokkaimmin yhdessä matalassa pH:ssa verrattuna muihin kombinaatioihin. M. Hutton-Ashkenny *et al.*<sup>69</sup> onnistuivat siirtämään noin 60 % nikkelistä ja 4,7 % koboltista orgaaniseen faasiin ja takaisinuoittamaan 93 % nikkelistä rikkihapon avulla 2 minuutissa pH:n ollessa 2. Tehokkainta nikkelin erottaminen oli pH:ssa 4,5, jolloin nikkelin erottuminen oli lähes 100 % ja epäpuhtauksien määrä orgaanisessa faasissa oli pieni. Ilman nonyyli-4PC lisäystä nikkelin takaisinuoitto on melko hidaski reaktio, vaikka nikkeli siirtyykin orgaaniseen faasiin suhteellisen nopeasti (kuva 21).<sup>69</sup>



Kuva 21: LIX<sup>®</sup> 63, Versatic 10 ja nonyyli-4PC -reagenssien erilaisten kombinaatioiden nikkelin erottamistehokkuus suhteessa liuoksen pH:hon.<sup>69</sup>

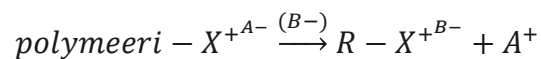
## 6. Ioninvaihtomenetelmät

Ioninvaihto perustuu kahden tai useamman aineen erilaisten ionien vaihtamiseen eri faaseissa olevien aineiden välillä. Tietyn varauksiset ionit, joko kationit, tai anionit, adsorboituvat kiinteään ioninvaihtajamateriaaliin liuoksesta. Nämä ionit korvautuvat liuoksessa ioninvaihtajamateriaalin samanvarauksisilla ioneilla stoikiometrisessä suhteessa. Ionienvaihtoa voi tapahtua, kunnes liuoksessa olevien ionien pitoisuus ja liukenemattoman faasin affiniteetti ovat samassa suhteessa liuosfaasiin. Ioninvaihtaja voi olla joko suola, happo, tai emäs, joka on kiinteässä olomuodossa. Ioninvaihtajien kemialliset reaktiot voidaan jakaa kolmeen pääkategoriaan: korvausreaktioon (substitution), erotusreaktioon (separation) ja poistamisreaktioon (removal).

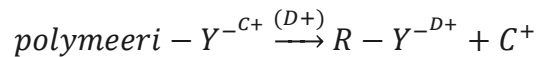
Korvausreaktiossa liuoksesta voidaan korvata arvokas ioni, esimerkiksi hopea (Ag(I)), ioninvaihtomateriaalin arvottomalla ionilla. Samaa tekniikkaa voidaan hyödyntää myös toksisten aineiden korvaamisessa ei-toksisilla aineilla. Erotusreaktiossa useita erilaisia ioneja liikkuu kolonnissa, jolloin kolonniin asetetut ioninvaihtohartsit erottavat korkeimman affiniteetin mukaisessa järjestyksessä ioneja hartsiin. Poistamisreaktiossa kationihartsien ja anionihartsien kombinaatiolla voidaan liuoksesta poistaa kaikki ionit ja korvata ne vesimolekyyleillä. Kationihartsi luovuttaa  $H^+$  -ionin ja anionihartsi puolestaan  $OH^-$  -ionin liuokseen, jolloin ne voivat muodostaa vesimolekyylin  $H_2O$ . Tätä kutsutaan demineralisoinniksi.<sup>71</sup>

Ioninvaihtohartsit kuvastaa linkittyneitä polymeeriverkkoja, jotka ovat liukenemattomassa muodossa. Ioninvaihtajaksi kutsutaan materiaaleja, joihin on kiinnitetty ioneja reversiibelisti. Ioninvaihtopolymeereihin on kiinnittyneenä ioneja elektrostaattisesti ja kun hartsi joutuu kosketuksiin liuoksen kanssa, joka sisältää samalla varauksella olevia ioneja, ioninvaihto tapahtuu (kuva 22). Ioninvaihtohartsien yksi hyvä ominaisuus on niiden liukenemattomuus useimpiin happoihin, emäksiin tai liuottimiin, jolloin hartsit voidaan helposti suodattaa liuoksesta kontaktin jälkeen. Kationinvaihtohartsissa vaihdettavat ionit ovat varaukseltaan positiivisia, kun taas anioninvaihtohartsissa ionit ovat negatiivisia. Suuremman varauksen omaava ioni korvaa pienemmän varauksen omaavan ionin, tai vastaavasti suuremman ionisäteen omaava ioni korvaa pienemmän ionisäteen ionin (kuva 23).<sup>72</sup>

#### Anioninvaihtohartsit

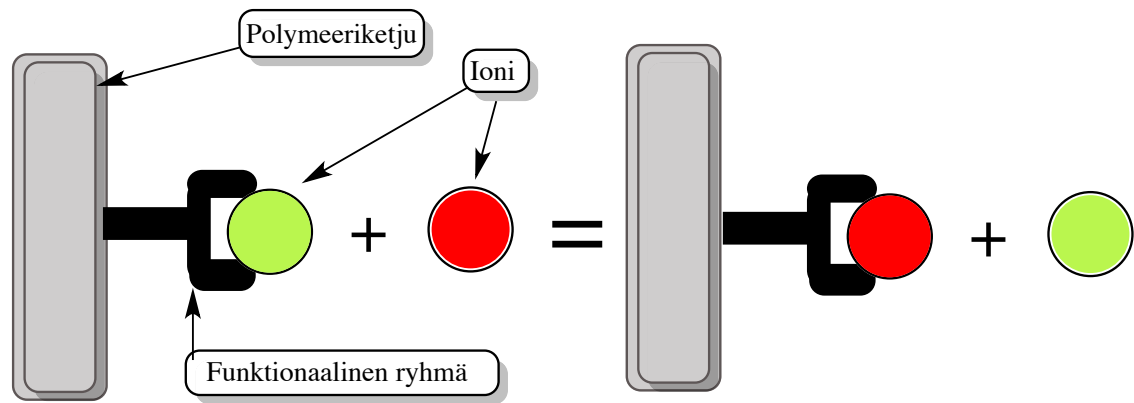


#### Kationinvaihtohartsit



Kuva 22: Anionin- sekä kationinvaihtohartsin toimintaperiaate.

Kationinvaihtoa menetelmänä hyödynnetään usein tilanteissa, jossa liuosfaasissa olevien metallien pitoisuudet ovat pienet. Esimerkkinä tällaiselle käyttökohteelle on toksisten aineiden poistaminen talousvedestä. Tällaisissa tilanteissa saostusmenetelmät eivät ole soveliaita käyttökustannusten, eikä ympäristöystävällisyyden kannalta. Menetelmän tehokkuus perustuu ioninvaihtomateriaalien selektiivisyyteen ja nopeuteen. Niiden avulla voidaan tuottaa erittäin puhtaita tuotteita suhteellisen nopeasti ja yksinkertaisesti. Tämän vuoksi niiden yleisin käyttökohde on ultrapuhdasta veden tuottaminen. Ioninvaihtomateriaalit ovat usein myös erittäin stabiileja sekä fysikaalisesti että kemiallisesti, jolloin ne eivät kontaminoi liuoksia. Täten niitä voidaan hyödyntää myös lääke-, sekä elintarviketeollisuudessa. Ioninvaihtomateriaalit soveltuvat myös jatkuvakäyttöiseen prosessiin, kuten kolonniin ja kromatografisiin erotuksiin. Hartsit voidaan regeneroida ja siten käyttää uudelleen useita kertoja.<sup>73</sup>

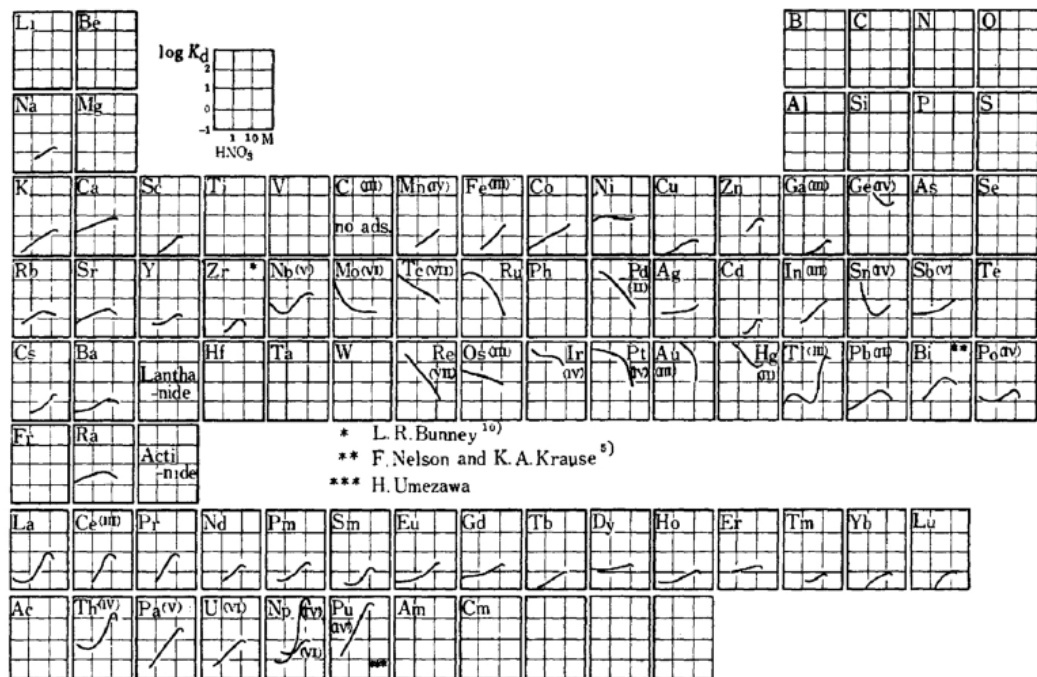


Kuva 23: Ioninvaihtohartsin toimintaperiaatteen kaaviokuva.

Seuraavissa kappaleissa on esitelty tutkimuksia potentiaalisille ioninvaihtomateriaaleille, joita olisi mahdollista hyödyntää elektroniikkajätteen käsittelyssä. Kyseisiä ioninvaihtomateriaaleja on hyödynnetty metallien talteenotossa ja puhdistuksessa typpihappoliuoksesta. Typpihappoliuosta selvästi käytetympiä happotaustoja ioninvaihtomateriaaleille ovat rikkihappo-, sekä vetykloridiliuokset. Tämä voidaan selittää typpihapon voimakkaalla hapettavalla ominaisuudella, jolloin orgaanisia ioninvaihtohartseja käytettäessä saattaa muodostua runsaasti kaasua. Tämän vuoksi olosuhteet mahdollistavat voimakkaan eksotermisen reaktion ja siten räjähdyksen. Ioninvaihtomateriaalit on jaettu anioni-, kationi-, sekä muihin ioninvaihtomateriaaleihin. Pääpainona on niiden tehokkuus happamissa nitraattiliuoksissa.<sup>74</sup>

### 6.1 Anioninvaihtomateriaalit

F. Ichikawa *et al.*<sup>75</sup> tutkivat anioninvaihtohartsin käyttöä typpihapossa usean eri alkuaineen synteettisen näytteen kanssa eri typpihapon konsentraatioilla, 0,1 – 14,5 M. Valittu hartsi oli Dowex™ 1, X8 100 – 200 verkko, joka on vahvasti emäksinen anioninvaihtaja. He havaitsivat alkali- ja maa-alkalimetallien adsorpoituvan hyvin heikosti. Siirtymäryhmän metalleista nikkeli(II), sinkki(II) ja tina(IV) sitoutuivat hartsiin, ja jalometalleista kaikki adsorpoituivat voimakkaasti matalissa typpihappokonsentraatioissa, mutta desorpoituivat korkeimmissa konsentraatioissa (> 4 M) (kuva 24).<sup>75</sup> Johtuen anioninvaihtomateriaalien heikosta toimivuudesta typpihapossa, niiden tarkastelu on tämän tutkielman osalta jätetty vähemmälle.



Kuva 24: Alkuaineiden  $K_d$ -arvot Dowex 1 – anioninvaihto hartsille typpihapossa konsentraatioissa 0,1 - 14,5 M.<sup>75</sup>

## 6.2 Kationinvaihtomateriaalit

Kationinvaihtomateriaalien funktionaaliset ryhmät koostuvat yleisimmin sulfoni-, karboksyyli-, fosfiini-, tai fosfonihapporyhmistä. Kationinvaihtajat suosivat korkealla varauksella olevia ioneja, jotka vuorovaikuttavat voimakkaasti ioninvaihtomateriaalissa käytetyn funktionaalisen ryhmän kanssa. Lisäksi kationinvaihtomateriaalit suosivat pienikokoisia ioneja.

Alyüz ja Veli<sup>76</sup> tutkivat Dowex<sup>TM</sup> HCR S/S -kationinvaihtajahartsin natrium-muodon käyttöä nikkelin ja sinkin talteenotossa. Dowex<sup>TM</sup> HCR S/S -hartsi koostuu styreenipolymeerirungosta, johon on ristiinsilloitettu divinyylibentseeni. Divinyylibentseeniin on liitetty ioninvaihtolustana toimiva sulfonihapporyhmä. Alyüz ja Veli<sup>76</sup> testasivat hartsia kyseisten metallien talteenotossa syteettisesti valmistetusta nitraattiliuoksesta. He havaitsivat ioninvaihtotapahtuman olevan riippuvainen liuoksen pH:sta. Optimaaliseksi pH:ksi nikkelin ja sinkin talteenotossa he havaitsivat pH:t 4 ja 6. Lisäksi he havaitsivat nikkeli-ionien saavuttavat tasapainon ioninvaihtoreaktiossa nopeammin (90 min) verrattuna sinkin reaktioon (120 min). Optimaallisilla olosuhteilla he saivat yli 98 % sinkistä ja nikkelistä talteen.<sup>76</sup>

S. M. Badu *et al.*<sup>34</sup> tutkivat sinkin talteenottoa sinkkipitoisista jätevesistä Amberlite IR-120 -kationinvaihtohartsia käyttäen. Amberlite IR-120 -hartsi on luonteeltaan voimakas happo, joka toimii laajalla pH alueella. Tutkimuksen perusteella he totesivat, että 20 g kuitua pystyy käsittelemään 10,5 l liuosta, jossa sinkkiä on 250 mg/l. He onnistuivat saamaan 98,2 % sinkistä talteen hartsin avulla. Kolonnin virtausnopeus oli 27 ml/min.<sup>34</sup>

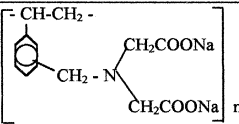
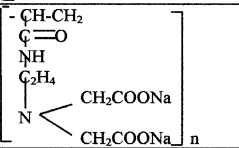
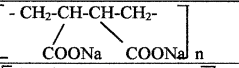
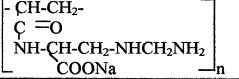
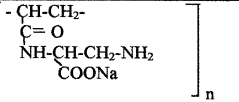
### 6.3 Muut ioninvaihtomateriaalit

D. Kołodzyńska *et al.*<sup>77</sup> tutkivat Dowex™ M4195 kelatoivan ioninvaihtohartsin käyttöä kupari(II)-ionien selektiivisessä talteenotossa happoliuoksesta. Dowex™ ioninvaihtohartsit ovat Dow Chemicalsin valmistamia anionin- tai kationinvaihtomateriaaleja. Dowex™ -materiaaleja on useita erilaisia ja nämä eroavat toisistaan funktionaalisten ryhmien osalta, sekä hartsien kokojakauman perusteella. Dowex™ M4195 hartsin lisäksi Kołodzyńska *et al.*<sup>77</sup> käyttivät tutkimuksessa Lewatit® MonoPlus TP 220 -hartsia. Molemmista näistä hartseista on sama funktionaalinen ryhmä: bis-(2-pyridyylimetyyli)amiini. Tällä ryhmällä on kolme typpiä, jotka voivat luovuttaa vapaita elektroneja. Lisäksi kaksi näistä typpiä on tertiäärisiä amiineja, sillä ne ovat kiinnittyneet aromaattiseen pyridyyliryhmään. Aromaattisten ryhmien elektroneja vetävän vaikutuksen johdosta happovakion pKa-arvot ovat pieniä, ja siten typpiä eivät protonoidu matalassakaan pH:ssa. Nämä typpiä muodostavat kaksihampaisen kompleksin metalli-ionin kanssa. Siten bis-(2-pyridyylimetyyli)amiini -ryhmän omaavia hartseja voidaan hyödyntää metallien talteenotossa happamassakin pH:ssa.<sup>77</sup>

Selektiiviseen metallien talteenottoon happoliuoksesta Wolowicz ja Huicki<sup>78</sup> käyttivät Lewatit® MonoPlus TP-220 kelatoivaa ioninvaihtohartsia ja vertasivat sitä saman funktionaalisen ryhmän, bis-pikolyliamiini, omaavaan Dowex™ M4195 -hartsiin. Metallit, joihin Wolowicz ja Huicki<sup>78</sup> keskittyivät olivat: palladium, platina, kulta, kupari, sinkki, nikkeli ja koboltti. He havaitsivat esimerkiksi 0,1 M HCl – 0,9 M HNO<sub>3</sub> metalli-liuoksessa hartsien suosivan perusmetalleja seuraavassa järjestyksessä: Cu(II) > Co(II) > Ni(II) > Zn(II). Jalometallit adsorpoituivat kuituihin erittäin tehokkaasti.<sup>78</sup>



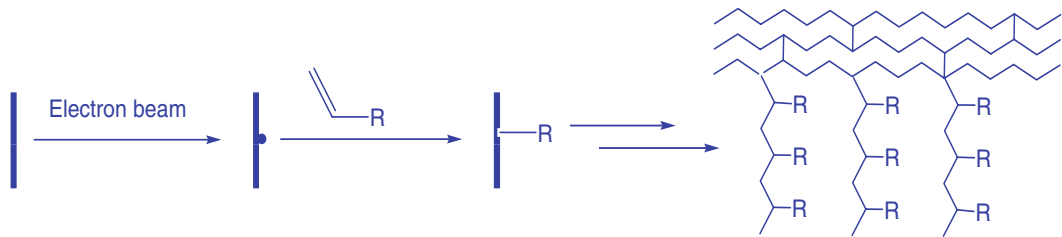
O.N.Konova *et al.*<sup>79</sup> tutkivat amfoteeristen aminokarboksyyli-ioninvaihtajien käyttöä nikkelin talteenotossa nitraattiliuoksista. Käytetyt materiaalit olivat AMF-1T, AMF-2T, AMF-2M, ANKB-35, sekä yksi karboksylikationinvaihtaja KB-2T (kuva 25). He käyttivät adsorptio-desorptio tekniikkaa ja havaitsivat AMF-2T ioninvaihtajan olevan selektiivisin nikkeli(II)-ioneille. Kaikki tutkimuksen ioninvaihtajat olivat TOKEM:n valmistamia. O.N.Konova *et al.*<sup>79</sup> selvittivät optimaalisten olosuhteiden nikkelin talteenotolle olevan pH 3,5–5,5.<sup>79</sup>

Trade name	Ion exchanger type	Physical structure of matrix; cross-linking agent	Functional group	Static exchange capacity in Na <sup>+</sup> -form (mmol/g)	Specific swelling volume in Na <sup>+</sup> -form (cm <sup>3</sup> /g)	Exchange capacity in Ni <sup>2+</sup> -form (pH=4.5) (mmol/g) in the solution	
1	2	3	4	5	6	A	B
ANKB-35	AC	MP, DVB		3.9	2.8	3.9	2.3
AMF-2T	AC	MN, TVEPE		7.9	5.6	5.8	3.1
KB-2T	C	MN, TVEPE		12.1	4.9	5.3	1.3
AMF-1T	AC	MN, TVEPE		7.4	5.1	5.1	2.7
AMF-2T	AC	MN, TVEPE		4.8	3.9	4.1	2.3

MP = macroporous; MN = macronetwork; AC = aminocarboxylic; C = carboxylic; DVB = divinylbenzene; TVEPE = tetra vinyl-ester of pentaerythritol; DVEDEG = divinyl-ester of diethyleneglycol.  
Solutions: A = Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; B = Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

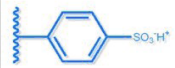
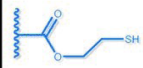
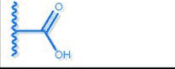
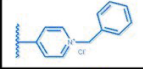
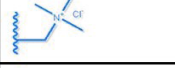
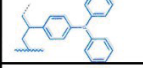

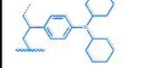
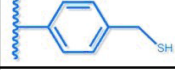
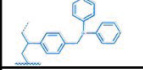
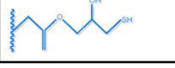
Kuva 25: O.N.Konova *et al.*<sup>79</sup> tutkimuksessa käyttämien ioninvaihtomateriaalien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.<sup>79</sup>

Smopex<sup>®</sup> -kuidut ovat Johnson Matthey:n valmistamia funktionaalisia orgaanisia polymeerikuituja, joita hyödynnetään metallisieppareina sekä vesi- että orgaanisista faaseista.<sup>80</sup> Smopex<sup>®</sup> -kuidut valmistetaan kiinnittämällä polypropyleenikuituihin funktionaalisia ryhmiä elektronisäteilytysprosessilla. Valmistusprosessissa polyolefiinin rakenteeseen lisätään funktionaalisia vinyyli-, tai styryylimonomeerejä elektronisäteilytyksen avulla (kuva 26).<sup>81</sup>



Kuva 26: Smopex<sup>®</sup> -kuitujen valmistusprosessi.<sup>81</sup>

Phillips *et al.*<sup>39</sup> tutkivat metallisieppareiden käyttöä palladium katalyyttien talteenotossa. Ensimmäisessä testissä heidän tutkimana liuoksena oli tolueni, jossa palladiumin pitoisuus oli 100 ppm. Orgaanisesta liuoksesta johtuen he valitsivat hydroksooppiset Smopex<sup>®</sup> -metallisieparit: Smopex<sup>®</sup>-111 ja Smopex<sup>®</sup>-234. Smopex<sup>®</sup>-111 siepparimateriaali omaa funktionaalisen tioli -ryhmän, kun taas Smopex<sup>®</sup>-234 funktionaalisen merkaptoetyyliakrylaatti -ryhmän (kuva 27). Tunnin kontaktiajalla 60 °C:ssa Smopex<sup>®</sup>-111 kuiduilla liuoksesta oli poistunut palladiumista yli 98 % ja Smopex<sup>®</sup>-234 kuidulla yli 95 %. Toisessa testissä liuoksena heillä oli tetrahydrofuraani ja palladiumin pitoisuus 30 mg l<sup>-1</sup>. Liuos sisälsi sekä Pd(II)-ioneja, että Pd(0)-ioneja. He käyttivät samaa tunnin kontaktiaikaa ja 60 °C lämpötilaa. Käyttäen Smopex<sup>®</sup>-105 anioninvaihto kuitua he onnistuivat talteenottamaan 85 % palladiumista, jonka jälkeen he käyttivät samaan liuokseen Smopex<sup>®</sup>-101 kationinvaihtokuitua, jolla he ottivat talteen jäljellä olevan 15 % palladiumista.<sup>39</sup>

Smopex	Functionality	Smopex	Functionality
101	 Benzyl sulphonic acid	234	 Mercapto ethylacrylate
102	 Carboxylic acid	269	 Benzyl chloride
103	 Trimethyl amine	301	 Triphenyl phosphine
105	 Vinyl pyridine	302	 Di-cyclohexyl phenyl phosphine
111	 Thiol	303	 benzyl diphenyl phosphine
112	 Hydroxyl thiol		

Kuva 27: Erilaisten Smopex<sup>®</sup> -kuitujen funtionaalisia ryhmiä 80

Osassa tutkimuksissa on yhdistelty ioninvaihtomateriaaleja sekä uuttoliuoksia, jolloin näiden kombinaatiolla on saavutettu paremmat saannot, kuin käyttämällä ainoastaan toista menetelmää. Esimerkiksi D. Berdous *et al.*<sup>82</sup> tutkivat Amberlite XAD-4 -kuitujen esikäsitteilyä kolmella eri orgaanisella liuottimella kuparin (II), lyijyn (II) sekä hopean(I) talteenotossa typpihaposta. Käytetyt orgaaniset liuottimet olivat D2EHPA, TOT sekä difenyyliotiorea. He havaitsivat D2EHPA toimivan parhaiten yhdessä Amberlite XAD-4 -kuitujen kanssa tutkitun kolmen metallin talteenotossa.<sup>82</sup>

## KOKEELLINEN OSA

### 7. Työn tarkoitus

Tässä työssä pyrittiin ottamaan talteen elektroniikkajättemurskan typpihappoliuotuksen sisältävät metallit mahdollisimman selektiivisesti ja tehokkaasti. Pääprioriteettina oli taloudellisesti arvokkaiden metallien, kuten palladiumin ja hopean sekä kuparin talteenottaminen. Näiden metallien poistamisen jälkeen haluttiin liuos puhdistaa jäljellä olevista metalleista mahdollisimman tehokkaasti, jotta liuos voisi kierrä uudelleenkäyttöön elektroniikkajätteen liuotusprosessissa.

### 8. Käytetyt laitteet, menetelmät ja reagenssit

Työssä käytettiin vaakana Denver Instruments APX-200 (punnitusalue: 1,0 mg - 200 g). Piirilevymurskan tuhkituksessa käytettiin Carbolite:n CWF1300 uunia (lämpötila-alue: 20-1300 °C). ICP-OES -mittaukset suoritettiin Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES spektrometrillä, jossa sumuttimena oli GemCone -sumutin. Sumutinkammio oli sykloninen. Työssä mitattiin jalometalleja sekä perusmetalleja. Kyseiset metallit olivat: nikkeli, alumiini, kromi, sinkki, lyijy, kulta, palladium, platina, tina, hopea, rauta ja kupari. Spektrien käsittelyssä hyödynnettiin Syngistix -ohjelmistoa. Kalibroitiliuosten valmistuksessa käytettiin Perkin Elmer Atomic Spectroscopy Standard -perusliuoksia 1000 mg l<sup>-1</sup>. Hopean osalta kalibroitiliuos valmistettiin itse liuottamalla 0,787 g hopeanitraattia 1000 ml 1 % (v/v) -typpihappoliuosta. Liuos valmistettiin itse 500 mg l<sup>-1</sup> hopeaperusliuksesta huonon säilyvyyden vuoksi.

Testeissä käytetty ultrapuhdas vesi puhdistettiin ELGA Purelab Ultra -laitteella. Laite hyödyntää käänteistä osmoosia sekä ultraviolettivaloa veden puhdistamisprosessissa. Veden resistanssi oli 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>. Taulukossa 7 on esitetty työssä käytetyt reagenssit, niiden puhtausasteet sekä valmistajat. Taulukossa 8 on esitetty kokeissa käytettyjen eri ioninvaihtomateriaalien ja metallisieppareiden funktionaaliset ryhmät, runkomateriaali sekä mahdollinen runkopolymeeri.

Työssä käytettyjä menetelmiä olivat erilaiset ioninvaihtomateriaalit sekä elektrolyysi. Osassa ioninvaihtomateriaalien kokeita käytettiin hartsien ravisteluun GFL 3016 -laitetta. Käytetty elektrolyysilaitteisto oli SBS EG- Serie B. Elektrolyysit suoritettiin

magneettisekoituksella ilman lämmitystä. Virran suuruudeksi oli asetettu 0-10 V. Käytetyt verkko- ja spiraalielektrodit olivat platinaelektrodeita. Verkkoelektrodi toimi katodina ja spiraalielektrodi anodina.

Taulukko 7: Työssä käytetyt reagenssit sekä niiden puhtausasteet ja niiden valmistajat

Reagenssi	Kemiallinen kaava	Puhtausaste	Valmistaja
Natriumhydroksidi	NaOH	≥97 %	Sigma Aldrich
Rikkihappo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95–97 %	Sigma-Aldrich
Typpihappo	HNO <sub>3</sub>	≥ 65 %	Honeywell Fluka
Urea	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	99,5 %	Merck
Vetykloridi	HCl	≥ 37 %	Sigma-Aldrich

Taulukko 8: Työssä käytetyt erilaiset ioninvaihtohartsit sekä -kuidut, niiden ionimuodot, funktionaaliset ryhmät, sekä tyyppi

Kauppanimi	Funktionaalinen ryhmä	Runkomateriaali	Runkopolymeeri
Smopex <sup>®</sup> -112v	Hydroksitioli	Polymeeri kuitu	Polypropyleeni
FS1A-silica	Tioli	Silika	-
FP5403	Rikkiligandi	Polymeeri hartsi	Polystyreeni
FP5502	Rikkiligandi	Polymeeri hartsi	Polystyreeni
FP5503	Tertiäärinen amiini	Polymeeri hartsi	Polystyreeni
Si-Cysteine	Kysteiini	Silika	-
Si-DMT	2,4,6-trimerkaptotriatsiini	Silika	-
Si-Imidazole	Imidatsoli	Silika	-
Si-TAAcOH	Triamiinitetraetikkahappo	Silika	-
Si-TAAcONa	Triamiinitetraetikkahapon natrium suola	Silika	-
Si-Thiol	Tioli	Silika	-
Si-Thiourea	Tiourea	Silika	-
Si-Triamine	Triamiini	Silika	-
Amberlite IR-120 (H <sup>+</sup> )	Sulfonihappo	Polymeeri hartsi	(geelimäinen) Styreeni- divinyylibentseeni
Amberlite IRA-400 (Cl <sup>-</sup> )	Kvaternäärinen ammonium-ioni	Polymeeri hartsi	(geelimäinen) Styreeni- divinyylibentseeni
Dowex <sup>™</sup> M4195 (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	Bis-pikolyamiini	Polymeeri hartsi	Styreeni- divinyylibentseeni
Dowex <sup>™</sup> 50Wx8 (H <sup>+</sup> )	Sulfonihappo	Polymeeri hartsi	Styreeni- divinyylibentseeni
Lewatit <sup>®</sup> TP207 (Na <sup>+</sup> )	Iminodiasetaatti	Polymeeri hartsi	Styreeni- divinyylibentseeni

### 8.1 Näytteet ja niiden analysointi

Näytteinä käytettiin elinkaarensa päähän tulleiden matkapuhelinten piirilevymurskaa. Kuvassa 28 on näytepussin C sisältämää piirilevymurskaa, jota käytettiin kaikissa työn testeissä. Näytepussin C arvokkaidenmetallien pitoisuudet olivat aiemmissa tutkimuksissa todettu korkeimmiksi, joten tämä valittiin työn näytemateriaaliksi. Näytteiden käsittely tehtiin kaikille näytteille yhdenmukaisesti käsittelemällä piirilevymurskaa ensin termisesti, jonka jälkeen tuhkaa käsiteltiin kolmivaiheisessa

liuotusprosessissa. Typpihappoliuotus oli liuotusprosessin toinen vaihe, jonka vuoksi työni näytteet ja testien liuos ovat tästä fraktiosta. Typpihappoliuokselle suoritettiin erilaisten ioninvaihtomateriaalien testit sekä elektrolyysi. Eri näytteiden käsittelyvaiheista otettiin näytteet, joista valmistettiin sopivat laimennokset ICP-OES -mittauksia varten. Kaikille näytteille tehtiin kaksikymmenkertainen laimennos.



Kuva 28: Näytepussin C piirilevymurskaa posliiniupokkaassa.

Näytteiden mittauksissa käytettiin ICP-OES -laitteistoa. Taulukossa 9 on esitetty mittauksissa käytetyt laiteparametrit. Taulukossa 10 on esitetty mitattujen alkuaineiden mittausaallonpituudet, mittaussuunta sekä kalibraatioalue ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

Taulukko 9: ICP-OES -mittauksissa käytetyt laiteparametrit Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES -spektrometrissä

Parametri	Arvo
Argon – kaasun virtausnopeus	$8 \text{ l min}^{-1}$
Sumutinkaasu virtausnopeus	$0,6 \text{ l min}^{-1}$
Apukaasun virtausnopeus	$0,2 \text{ l min}^{-1}$
Näytteen syöttönopeus	$1,5 \text{ ml min}^{-1}$
RF-teho	1500 W

Taulukko 10: Mitattujen alkuaineiden kalibraatioalueet, mittausaallonpituudet, totetamis- ja määrittäysrajat sekä mittaussuunnat

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Kalibraatioalue (mg l <sup>-1</sup> )	Mittaussuunnat	R	LOD (mg l <sup>-1</sup> )	LOQ (mg l <sup>-1</sup> )
Au	267,595	0,1 - 10	Aksiaalinen	1,00000	0,02	0,04
Pd	340,458	0,1 - 10	Aksiaalinen	1,00000	0,01	0,04
Pt	265,945	0,1 - 10	Aksiaalinen	1,00000	0,02	0,07
Sn	283,998	0,1 - 10	Aksiaalinen	0,99992	0,04	0,26
Ag	338,289	0,1 - 10	Aksiaalinen	0,99998	0,03	0,12
Ni	221,648	0,5 - 50	Radiaalinen	0,99999	0,10	0,46
Al	396,153	0,5 - 50	Radiaalinen	1,00000	0,04	0,21
Cr	267,716	0,5 - 50	Aksiaalinen	0,99995	0,24	1,09
Pb	217,000	0,5 - 50	Aksiaalinen	0,99997	0,17	0,86
Zn	213,857	0,5 - 50	Radiaalinen	0,99999	0,10	0,43
Fe	238,204	0,5 - 50	Radiaalinen	0,99999	0,14	0,51
Cu	327,393	1 - 100	Radiaalinen	1,00000	0,09	0,47

## 8.2 Laskuissa käytetyt kaavat

Työssä ilmoitetut pitoisuudet on laskettu keskiarvoina  $\bar{x}$  yhtälöstä (13) ja mittausepävarmuus on esitetty standardipoikkeamana  $s$  yhtälön (14) mukaisesti

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (13)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (14)$$

joissa  $x_i$  on yksittäinen mittaustulos ja  $n$  on rinnakkaisnäytteiden lukumäärä.

Ioninvaihtomateriaaleille, elektrolyysille sekä saostusreaktioille laskettiin saantoprosentit vertailemalla liuotusprosessissa saatuja tyypihappoliuoksen



metallipitoisuuksia käsittelyn jälkeisen näytteen sisältämiin metallipitoisuuksiin. Saantoprosentti laskettiin kaavasta:

$$Saantoprosentti = \frac{c_{6M HNO_3} - c_{näyte}}{c_{6M HNO_3}} \times 100, \quad (13)$$

jossa  $c_{6M HNO_3}$  on liuotusprosessissa saatu typpihappoliuoksen konsentraatio ja  $c_{näyte}$  on käsittelyn jälkeisen näyteliuoksen konsentraatio.

### 8.3 Liuotusprosessi

Näytepussin C piirilevymurskaa tuhkistettiin posliiniupokkaissa 950 °C lämpötilassa 4 h. Tuhkistuksen jälkeen upokkaiden annettiin jäähtyä yön yli huoneenlämmössä. Tämän jälkeen tuhka homogenisoitiin huumareessa mahdollisimman hienojakoiseksi. Liuotusprosessin ensimmäisessä vaiheessa suoritettiin liuotusten optimointi, jossa tuhkistetusta näytteestä punnittiin 4 rinnakkaista 1 g näytettä. Punnitun näytteen ja käytetyn hapon suhde oli liuotussarjan jokaisessa vaiheessa 1:10, eli 1 g näytettä ja 10 ml käytettyä happoa. Nämä näytteet liuotettiin ensin 4 tuntia 4 M rikkihapolla, jonka jälkeen liuos suodatettiin. Jäljellejäänyt kiinteä materiaali liuotettiin 4 tuntia 6 M typpihapossa. Liuotuksen jälkeen kiinteä aines suodatettiin pois liuoksesta. Kiinteä materiaali jatkoi liuotuksen viimeiseen vaiheeseen, jossa sitä käsiteltiin 4 h kuningasvedessä (3:1 HCl ja HNO<sub>3</sub>). Liuotukset suoritettiin huoneenlämmössä magneettisekoituksella. Suodattamiseen käytettiin Whatman 41 – suodatinpaperia. Työssä käytetty typpihappoliuos on kolmivaiheisen liuotusprosessin toisen liuotuksen jälkeinen suodos. Kuvassa 29 on tuhkistetun piirilevymurskan typpihappoliuotus. Taulukossa 10 on esitetty optimointien jälkeisen piirilevymurskan typpihappoliuotuksesta mitatut metallien pitoisuudet yksikössä mg kg<sup>-1</sup>. Näytemäärä oli 30 g ja käytetyn 6 M typpihapon määrä oli 300 ml. Liuotusaika oli 4 tuntia. Tulokset on esitetty kahden eri liuotuskerran keskiarvona. Mittausten välinen hajonta on esitetty pitoisuuden perässä. Tuloksista voidaan havaita piirilevymurskan olevan erittäin heterogeeninen fraktio, mutta saadut tulokset ovat suurusluokaltaan samoja kuin optimoinnissa saadut tulokset.



Kuva 29: Tuhkistetun piirilevymurskan typpihappoliuotus magneettisekoituksella.

Taulukko 11: Piirilevymurskan typpihappoliuotuksen metallipitoisuudet. Ilmoitetut tulokset ovat kahden 30 g:n liuotuksen keskiarvo yksikössä  $\text{mg kg}^{-1}$ . Liuotusaika oli 4 h ja käytetty happo oli 6 M  $\text{HNO}_3$ .

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Typpihappoliuotus $\text{mg kg}^{-1}$
Alumiini (Al)	396,153	$6\,300 \pm 400$
Hopea (Ag)	328,068	$2\,200 \pm 300$
Kromi (Cr)	267,716	$33 \pm 2$
Kulta (Au)	267,595	$11 \pm 3$
Kupari (Cu)	327,393	$220\,000 \pm 20\,000$
Lyijy (Pb)	220,353	$1\,720 \pm 150$
Nikkeli (Ni)	221,648	$6900 \pm 1100$
Palladium (Pd)	340,458	$100 \pm 10$
Platina (Pt)	269,945	$5,0 \pm 0,2$
Rauta (Fe)	238,204	$5\,400 \pm 500$
Sinkki (Zn)	213,857	$9\,830 \pm 20$
Tina (Sn)	283,998	$1\,100 \pm 300$

Taulukon 11 perusteella todettiin typpihappoliuoksen sisältävän runsaasti kuparia. Tämän lisäksi typpihappoliuoksessa oli merkittävät pitoisuudet prosessin kannalta merkittäviä metalleja, kuten hopeaa, palladiumia, nikkeliä sekä sinkkiä. Näiden tulosten perusteella typpihappoliuoksen käsittelyssä keskityttiin erityisesti hopean, palladiumin ja kupari selektiiviseen talteenottoon. Seuraavassa vaiheessa liuos haluttiin tyhjentää lopuista metalleista, jotta happo voitaisiin uudelleenkäyttää liuotusprosesseissa. Toissijaisena tavoitteena oli saada loputkin metallit selektiivisesti talteen, mutta pääprioriteettina oli typpihappoliuoksen puhdistaminen metalleista. Seuraavassa kappaleessa on esitelty käytetyt menetelmät eri metallien talteenottamiseksi.

## 9. Työssä suoritettut testit

### 9.1 Smopex-112v - ja FS1A -kuitutestit

Ensimmäiseksi typpihappoliuoksesta haluttiin poistaa taloudellisesti arvokkaimmat metallit selektiivisesti: palladium ja hopea. Palladiumin ja hopean talteenottamiseksi työssä kokeiltiin erilaisia Smopex<sup>®</sup> -kuituja. Nämä kuidut ovat Johnson Matthey:n valmistamia polypropyleenikuituja. Smopex<sup>®</sup>-112v -kuidun funktionaalisenä ryhmänä on hydroksitioli-ryhmä, kun taas FS1A -silican funktionaalinen ryhmä on tioli-ryhmä. Kuvassa 24 on esitetty eri Smopex<sup>®</sup> -kuitujen funktionaalisia ryhmiä. Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella suoritettujen aikaisempien tutkimusten perusteella on todettu että Smopex<sup>®</sup> -kuidut toimivat palladiumin ja hopean poistoon, ainakin synteettisille näytteille. Tämän johdosta niitä päätettiin kokeilla samaan tarkoitukseen myös työssä käytetylle typpihappoliuokselle.

Erilaisia Smopex<sup>®</sup> -kuituja testattiin ensin 5 % latausasteella, jotta saatiin selville kuidun mahdollinen toimivuus typpihappoliuoksessa. Aiemmissa Jyväskylän yliopistossa tehdyissä Smopex<sup>®</sup> -testeissä oli havaittu Smopex<sup>®</sup> 112v -kuidun ja FS1A -silican toimivan tehokkaimmin palladiumin ja hopean talteenottoon typpihappoliuoksesta. Smopex<sup>®</sup>-112v -kuitujen annettiin vaikuttaa näyteliuoksen kanssa 60 min lämpötilassa 40 °C. Smopex<sup>®</sup>-112 v -kuitua ja testiliuosta lämmitettiin kokeen aikana lämpölevyllä. FS1A -silican parhaat olosuhteet oli aiemmin todettu olevan 100 minuutin vaikutusaika huoneenlämmössä. Smopex<sup>®</sup>-112v -kuidun havaittiin toimivan tehokkaimmin sekä selektiivisimmin palladiumin että hopean poistoon 6 M

typpihappoliuoksesta. Kumpaakin kuitua punnittiin 40 mg dekanterilasiin ja lisättiin 50 ml typpihaponäyteliuosta. Seoksia sekoitettiin magneettisekoittajalla kokeiden aikana. Taulukossa 12 on esitetty kokeissa saadut tulokset.

Taulukko 12: Smopex<sup>®</sup>-112v ja FS1A-silica kuitujen saantoprosentit hopean ja palladiumin talteenotossa 6 M typpihappoliuoksesta. Punnitun kuidun määrä oli 50 mg ja typpihaponäyteliuoksen määrä oli 40 ml.

Näyte	Ag (mg)	Poistunut Ag (%)	Pd (mg)	Poistunut Pd (%)	Sn (mg)	Poistunut Sn (mg)
6 M HNO <sub>3</sub>	2,397	-	0,398	-	4,539	-
Smopex <sup>®</sup> -112v	1,057	56 %	0,322	19 %	3,310	27 %
FS1A-silica	6,235	-	0,337	15 %	3,800	16 %

Taulukon 12 tulosten perusteella päädyttiin kokeilemaan Smopex<sup>®</sup>-112v -kuituja jatkotutkimuksissa. Punnittiin 50 mg kuituja ja lisättiin 20 ml liuosta ja toistettiin aiemmin mainitut koejärjestelyt. Kokeen tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13: Smopex<sup>®</sup>-112v -kuitujen hopean ja palladiumin saantoprosentit käytettäessä 50 mg kuituja 20 ml liuosta.

Näyte	Ag (mg)	Poistunut Ag (%)	Pd (mg)	Poistunut Pd (%)	Sn (mg)	Poistunut Sn (mg)
6 M HNO <sub>3</sub>	10,295	-	0,495	-	7,608	-
Smopex <sup>®</sup> -112v	4,063	61 %	0,180	64 %	7,580	-

Taulukosta 13 havaitaan Smopex<sup>®</sup>-112v -kuitujen palladiumin ja hopean sitomiskyvyn tehostuneen aiempiin mittauksiin verrattuna. Kuitu oli myös erittäin selektiivinen näitä metalleja kohtaan ja esimerkiksi sitoutuneen tinan määrä oli 0,03 mg. Verrattuna esimerkiksi aiempaan Smopex<sup>®</sup>-112v -kuidulla tehtyyn testiin (taulukko 12), josta käy ilmi kuitujen toimivan selektiivisesti palladiumin ja hopean talteenotossa typpihappoliuoksesta, mutta kuitujen käyttö vaatii lisätutkimuksia.



Kuva 30: Suodatetut Smopex<sup>®</sup>-112v -kuidut kahden tunnin 6 M typpihappoliuoskäsittelyn jälkeen. Kuitujen havaitaan muuttaneen värinsä keltaiseksi alkuperäisestä vaaleanharmaasta.

## 9.2 Quadrapure -testit

Palladiumin ja hopean talteenottoon kokeiltiin myös kolmea erilaista Quadrapure<sup>®</sup> -hartsia: FP5502, FP5503 sekä FP5403. Quadrapure<sup>®</sup> -hartsit ovat Johnson Matthey:n valmistamia polymeeripohjaisia kollektorimateriaaleja, joihin on kiinnitetty erilaisia funktionaalisia ryhmiä.

Kaikkien kolmen kollektorin toimivuutta testattiin samalla tavalla. Aluksi 100 mg hartsia punnittiin 100 ml:n erlenmeyrastiaan, jonne lisättiin 20 ml 6 M typpihappo näyteliuosta. Hartseja ravisteltiin ravistelulaitteella 2 h huoneenlämmössä, jonka jälkeen hartsit suodatettiin erikseen suodatinpaperilla (Whatman 41). Suodoksesta otettiin näyte 0,5 ml, joka laimennettiin 10 ml:n ja mitattiin ICP-OES -laitteella (taulukko 14). Mittauksissa parhaiten toimivaksi kollektoriksi palladiumin ja hopean poistoon osoittautui FP5403, jonka olosuhteita alettiin optimoida.

Taulukko 14: Quadrapure<sup>®</sup> -kokeiden poistuneen hopean ja palladiumin prosentuaaliset osuudet, sekä näiden metallien määrä liuoksissa (mg). Käytetyn hartsin määrä oli 100 mg 20 ml:ssä näyteliuosta.

Näyte	Ag (mg)	Poistunut Ag (%)	Pd (mg)	Poistunut Pd (%)	Sn (mg)	Poistunut Sn (%)
6 M HNO <sub>3</sub>	6,85	-	0,55	-	7,54	-
FP5403	0,15	97,78 %	0,17	69,22 %	6,58	12,77 %
FP5502	6,33	7,57 %	0,12	76,98 %	5,29	29,85 %
FP5503	9,87	-	0,43	19,50 %	5,90	21,67 %

Kokeiden aikana FP5403 -hartsi meni välittömästi typpihappoliuoksen lisäämisen jälkeen sameaksi, lähes maitomaiseksi. FP5502 -hartsit muuttuivat liuoksen lisäämisen jälkeen tummiksi, mutta vaalenivat kahden tunnin käsittelyn aikana, kun taas FP5503 -hartseilla ei havaittu näkyvää muutosta.

Taulukosta 14 voidaan havaita FP5403 -hartsin sitoneen hopeaa ja palladiumia selvästi tehokkaimmin. FP5403 -hartsi oli myös suhteellisen selektiivinen näitä metalleja kohtaan, muiden metallien sitoutumisen jäädessä alle viiden prosentin, pois lukien tina ja kromi, joita sitoutui hartsiin noin 14 %. Yhteensä tinaa ja kromia sitoutui kuituihin noin 1 mg. FP5503 -hartsin saannot olivat matalat, joten sitä ei käytetty jatkotutkimuksissa. Taulukosta 14 voidaan todeta, että FP5502 -hartsi oli tehokkain palladiumin talteenotossa, mutta ongelmaksi muodostui muiden metallien sitoutuminen palladiumin ohella, joten myöskään sitä ei käytetty jatkotutkimuksissa.

Jatkotutkimuksia varten valittiin FP5403 -hartsi. Suoritettiin koe, jolla selvitettiin hartsin määrän vaikutusta palladiumin ja hopean sitoutumisen selektiivisyyteen. Punnittiin FP5403 -hartsia viiteen erlenmeyerastiaan eri määrät. Punnitut määrät olivat: 50 mg, 60 mg, 70 mg, 80 mg, 90 mg ja 110 mg. Jokaiseen astiaan lisättiin 20 ml liuotusprosessissa saatua 6 M typpihappoliuosta ja annettiin hartsi vaikuttaa kaksi tuntia ravistelulaitteella samalla ravistaen. Kokeen tulokset on esitetty taulukossa 15.

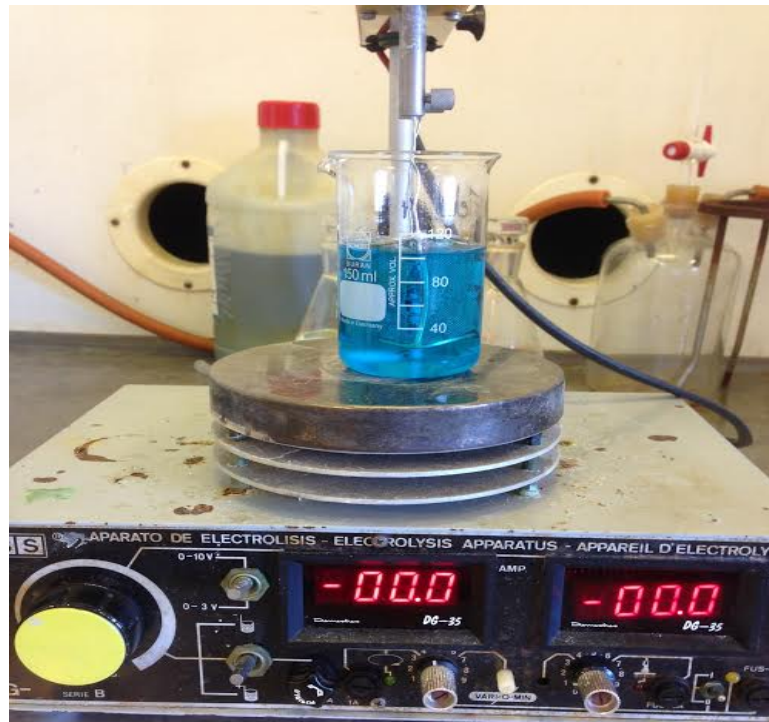
Taulukko 15: FP5403 -hartsin palladiumin ja hopean sitomistehokkuus viidelle näytteelle, joissa eri määrät kuitua ja 20 ml liuosta.

FP5403 -hartsin massa (mg)	Ag (mg)	Poistunut Ag (%)	Pd (mg)	Poistunut Pd (%)
50	6,87	88,34	0,24	57,94
60	7,49	96,29	0,26	62,75
70	7,61	97,82	0,24	59,80
80	7,61	97,80	0,24	57,84
90	7,35	94,46	0,27	64,90
110	7,55	97,07	0,26	63,14

Taulukon 15 tuloksista voidaan havaita, että hartsin määrän ollessa yli 50 mg hopean saannot nousevat yli 94 %. Palladiumin osalta 90 mg hartsia sitoo tehokkaimmin metallia saannon ollessa noin 65 %. Saantojen erot ovat kuitenkin suhteellisen pieniä käytettäessä 60-110 mg hartsia 20 ml näyteliuosta.

### 9.3 Kuparin elektrolyysi

Typpihappoliuotuksen analysoinnissa havaittiin liuoksen sisältävän suuren pitoisuuden kuparia, joten tutkimuksessa päätettiin testata kuparin talteenottoa typpihappoliuoksesta käyttäen elektrolyysilaitteistoa. Käytetty laitteisto oli SBS EG- Serie B - elektrolyysilaitteisto. Kuvassa 31 on esitetty työssä käytetty elektrolyysilaitteisto ja tilanne ennen varsinaisen elektrolyysin aloittamista.



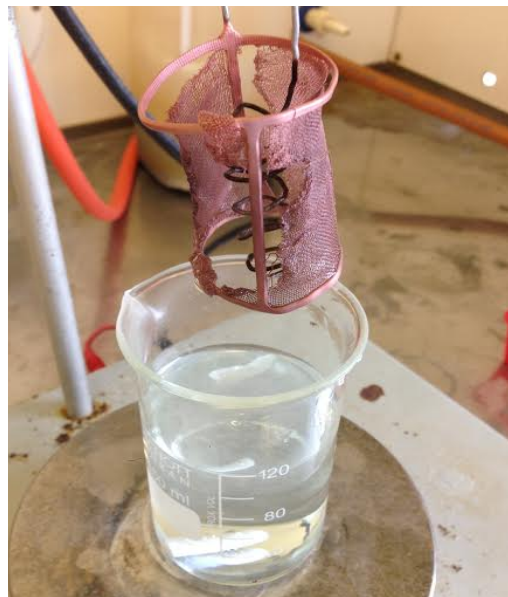
Kuva 31: Työssä käytetty elektrolyysilaitteisto.

Ennen varsinaisen elektrolyysin käynnistämistä käytetyt platinaelektrodit liekitettiin ensin bunsen-liekillä mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseksi. Typpihappoliuosta mitattiin 100 ml 150 ml dekanterilasiin. Elektrodit asetettiin liuokseen ja laitteiston jännite säädettiin 2,8 V (taulukko 16). Elektrolyysin aikana käytettiin magneettisekoitusta. Liuoksesta otettiin 30 min välein näytteitä ja elektrolyysi lopetettiin 2 h jälkeen, kun havaittiin liuoksen värin muuttuneen kirkkaaksi, eikä kuparin pelkistymistä enää varsinaisesti havaittu. Elektrodit huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä. Verkkoelektrodi pestiin 30 % typpihappoliuoksella. Spiraalielektrodille kertynyt musta kerrostuma ei liuennut 30 % typpihappoon, joten sitä käsiteltiin pienellä määrällä väkevää vetykloridia. Näytteet mitattiin ICP-OES -laitteistolla (taulukko 17). Elektrodille pelkistyneestä kuparista laskettiin myös puhtausaste (taulukko 18).

Kuparin havaittiin välittömästi pelkistyvät verkkoelektrodin pinnalle. Elektrolyysin aikana havaittiin liuoksen lämpötilan nousevan ja samalla virran arvo kasvoi. Liuoksen lämpötilan noustessa yli 30 °C kuparin havaittiin liukenevan takaisin liuokseen ja spiraalielektrodilla havaittiin voimakasta reagoitua. Samalla virran arvo kasvoi nopeasti. Tästä pääteltiin typpihaposta muodostuvan typpihapoketta, joka puolestaan katalysoi kuparin liukenemistä takaisin liuokseen. Lämpötilan noustessa typpihapokkeen muodostumisreaktio kiihtyi. Typpihapokkeen tuhoamiseksi liuokseen



lisättiin ylimäärä ureaa. Samalla liuoksen lämpötilaa pidettiin jäähauteen avulla alle 30 °C:ssa. Tällöin yli 99 % kuparista pelkistyi verkkoelektrodin pinnalle, virran pysyessä alle 5,0 A (taulukko 19). Ilman jäähaudetta kuparin elektrolyysi typpihapossa vaatii enemmän ureaa, sillä liuoksen lämmitessä nopeammin typpihapokkeen muodostuminen on tehokkaampaa ja siten kuparin takaisinliukeneminen tehostuu. Mittauksissa havaittiin lyijyn pelkistyvän samalla spiraalielektrodin pinnalle, muodostaen mustan kerrostuman. Kuvasta 32 voidaan havaita lyijyn muodostama kerrostuma spiraalielektrodille sekä verkkoelektrodille pelkistynyt kupari.



Kuva 32: Elektrolyysin jälkeinen liuos ja pelkistynyt kupari verkkoelektrodilla ja pelkistynyt lyijy spiraalielektrodilla.

Taulukko 16: Virran ja jännitteen suuruudet eri vaiheissa kuparin elektrolyysiä. Kokeessa käytettiin 100 ml 6 M typpihapponäyteliuosta. Liuosta jäähdytettiin jäähauteella ja liuokseen lisättiin alussa 2,5 g ureaa.

Aika (min)	Virta (A)	Jännite (V)
0	3,6	2,8
30	4,1	2,8
60	4,0	2,8
90	3,8	2,8
120	3,1	2,8

Taulukko 17: Typpihapponäyteliuoksen elektrolyysikoe. Taulukossa on esitetty elektrolyysissä näyteliuoksen metallien määrät elektrolyysin erivaiheissa ja metallien saantoprosentit 2 h elektrolyysin jälkeen. Liukseen lisättiin 2,0 g ureaa kokeen alussa ja lämpötila pidettiin 10-25 °C asteessa.

Aika	Pb (mg)	Pd (mg)	Ag (mg)	Sn (mg)	Cu (mg)
0 min	15,256	0,739	6,428	6,802	2310,69
30 min	15,886	0,505	0,861	8,234	1357,26
60 min	16,091	0,249	0,033	7,118	358,69
90 min	14,799	0,196	0,580	8,339	142,70
120 min	11,719	0,151	0,044	6,001	6,69
Saantoprosentti	23,18 %	79,62 %	99,31 %	11,78 %	99,71 %

Taulukko 18: Elektrolyysissä katodille pelkistyneen kuparin puhtausaste, kun typpihappoliuosta elektrolysoitiin 2 h 2,8 V jännitteellä. Lämpötila elektrolyysissä pidettiin 10-25 °C ja ureaa lisättiin yhteensä 2,0 g elektrolyysin aikana.

Kuparin saantoprosentti (%)	Pelkistyneen kuparin määrä (mg)	Kuparin puhtausaste (%)	Epäpuhtaudet
99,71	2304,00	99,66	Ag (0,28 %), Sn (0,03 %), Pd (0,03 %)

Taulukko 19: Elektrolysoidun liuoksen mitatut metallien määrät ja saantoprosentit näyteliuksesta sekä elektrodien pesuliuksista. Koko elektrolyysin ajan (150 min) näyteliuos oli jäissä ja ureaa lisättiin yhteensä 2,5 g kokeen aikana.

Näyte	Pb (mg)	Pd (mg)	Ag (mg)	Cu (mg)
6 M HNO <sub>3</sub> näyteliuos	15,26	2,52	30,92	2765,75
Verkkoelektrodin pesuliuos	-	2,09	35,84	2389,79
Spiraalelektrodin pesuliuos	60,75	0,06	0,20	2,50
150 min elektrolysoitu 6 M HNO <sub>3</sub>	25,75	0,16	0,49	5,65
Saantoprosentti elektrodilla	70,23 % (spiraalilla)	93,58 %	98,43 %	99,80 %

Taulukon 19 tuloksista voidaan havaita, että kuparin ohella sekä palladiumin että hopean pelkistyvän verkkoelektrodille, jolloin näiden metallien talteenotto ennen kuparin elektrolyysiä on kannattavaa. Lisäksi spiraalelektrodin pesuliuksesta voidaan havaita, että lyijy pelkistyi anodille, jolloin myös lyijyn talteenotto on mahdollista samanaikaisesti kuparin ohella. Näyteliuos oli koko elektrolyysin ajan jäissä, mikä mahdollisesti aiheutti kuparin ohella myös muiden alkuaineiden, kuten nikkelin, sinkin ja raudan pelkistymisen verkkoelektrodille. Tämä voidaan ehkäistä säätämällä elektrolyysiliuoksen lämpötilaa lämpötilavälille 10-25 °C.

9.4 Dowex™ M4195, Dowex™ 50 W x 8, Lewatit® TP207, Amberlite IRA-400, Amberlite IR - 120 – ioninvaihtohartsit

#### 9.4.1 Ioninvaihtohartsien ominaisuudet

Kuparin, hopean ja palladiumin erottamisen jälkeen kokeiltiin erilaisia ioninvaihtohartseja. Erityisen kiinnostuksen kohteena oli nikkelin talteenotto. Nikkelin lisäksi hartsien avulla haluttiin puhdistaa näyteliuos myös lopuista jäljellä olevista metalleista. Työssä testatut ioninvaihtohartsit olivat Dowex™ M4195, Dowex™ 50Wx8, Lewatit® TP207, Amberlite IRA-400 sekä Amberlite IR -120.

Dowex™ -hartsit ovat Dow Chemicals:n valmistamia huokoisia ioninvaihtomateriaaleja, joiden runkona on yleisesti styreeni-divinyylibentseeni, johon on liitetty erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Dowex™ M4195 on kelatoiva ioninvaihtohartsi, joka on suunniteltu erityisesti kuparin, nikkelin sekä koboltin talteenottoon vesiliuoksista, ja sitä on suunniteltu käytettäväksi happamissa olosuhteissa. Funktionaalisena ryhmänä Dowex™ M4195 -hartsissa on bis-pikolyyliamiini. Dowex™ 50Wx8 -ioninvaihtohartsi on voimakkaasti hapan kationinvaihtohartsi, jonka funktionaalinen ryhmä on sulfonihappo.

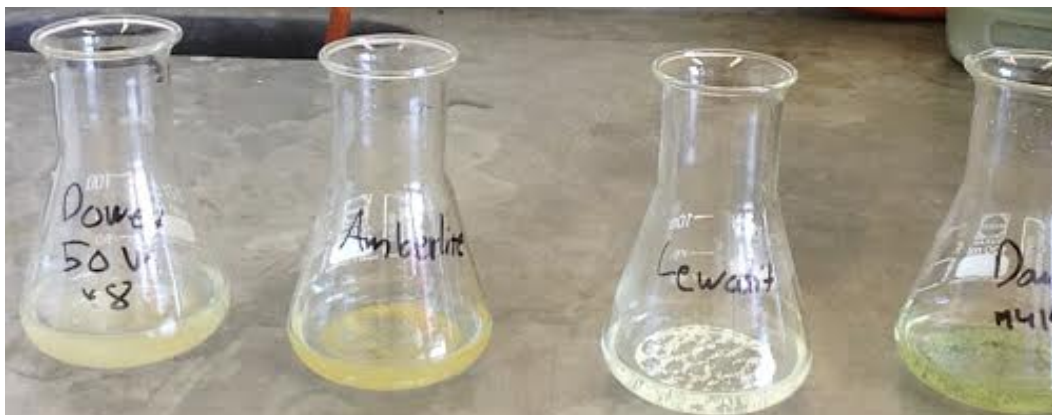
Lewatit® TP207 -hartsi on lievästi hapan kationinvaihtohartsi. Lewatit® -hartsit ovat Lanxess:n valmistamia. Funktionaalisena ryhmänä hartsilla on kelatoiva iminodiasetaatti-ryhmä. Hartsi on suunniteltu erottamaan lievästi happamista liuoksista erityisesti kupari, vanadiini, uraani, lyijy, nikkeli ja sinkki. Lewatit® TP207 -hartsin runko on huokoinen styreeni-divinyylibentseeni.

Amberlite -hartsit ovat Dow Chemical:n valmistamia. Runkona Amberlite -hartseilla on geelimäinen ja huokoinen styreeni-divinyylibentseeni. Amberlite IRA-400 on voimakkaasti emäksinen, geelimäinen anioninvaihtohartsi, jonka funktionaalinen ryhmä on kvaternäärinen ammoniumioni. Sen sijaan Amberlite IR-120 H<sup>+</sup> -hartsi on hapan kationinvaihtohartsi, jonka funktionaalinen ryhmä on sulfonihappo. Taulukossa 20 on esitetty työssä käytettyjen ioninvaihtohartsien tyyppi, funktionaalinen ryhmä sekä alkuperäinen ionimuoto.

#### 9.4.2 Ioninvaihtohartsikokeet

Ensimmäisenä testattiin eri ionimuotojen vaikutusta metallien talteenotossa. Näyteliuoksena käytettiin typpihappoliuosta. Testatut ionimuodot olivat: OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sekä Cl<sup>-</sup>. Lisäksi kokeiltiin käsittelemättömän kuidun tehokkuutta elektrolysoidussa typpihappoliuoksessa. Ionimuotojen muuttamiseen käytettiin seuraavia happoja tai emäksiä: 0,1 M NaOH, 0,1 M HNO<sub>3</sub>, 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M HCl.

Aluksi tehtiin kokeilu viidellä eri hartsilla käyttäen eri ionimuotoja. Kaikkien ioninvaihtomateriaalien testit suoritettiin samalla tavalla. Ensin käsiteltiin kuituja ultrapuhtaassa vedessä vähintään 30 minuuttia (kuva 33). Ylimääräinen vesi dekantoiitiin pois. Tämän jälkeen suoritettiin ionimuodon vaihto. Esimerkiksi muuttaessa hartsille  $\text{OH}^-$  -muoto, sekoitettiin kuituja 0,1 M NaOH liuoksessa vähintään 30 min, jonka jälkeen kuidut suodatettiin ja huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä. Kokeissa lisättiin 100 mg hartsia 20 ml:n liuosta ja sekoitettiin 2 h. Tämän jälkeen seos suodatettiin käyttäen Whatmann 41 -suodatinpaperia. Suodoksesta otettiin näyte mittauksia varten (taulukko 20).



Kuva 33: Dowex™ 50Wx8, Amberlite IR-400, Lewatit® TP207 sekä Dowex™ M4195 - ioninvaihtohartsit elektrolysoidussa typpihappoliuoksessa.

Taulukko 20: Kokeissa käytettyjen ioninvaihtohartsien eri ionimuodot, sekä niillä saadut nikkelin ja sinkkin saantoprosentit näyteliuoksesta. Testeissä käytetyn hartsin määrä oli 200-800 mg ja liuoksen määrä 10-30 ml elektrolysoitua näyteliuosta.

Hartsin kaupp nimi	Happo-/ emäskäsittely	Näyteliuoksen ja hartsin määrä	Ni saanto	Zn saanto
Dowex™ M 4195	—	30 ml / 500 mg	-	-
Dowex™ M 4195	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 ml / 250 mg	0,62 %	-
Dowex™ M 4195	HCl	30 ml / 250 mg	0,92 %	0,98%
Dowex™ M 4195	NaOH + HNO <sub>3</sub>	20 ml / 200 mg	15,66 %	14,86 %
Dowex™ M 4195	NaOH	10 ml / 200 mg	20,98 %	16,49 %
Lewatit® TP207	-	30 ml / 500 mg	-	-
Lewatit® TP207	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 ml / 250 mg	-	-
Lewatit® TP207	HCl	30 ml / 250 mg	12,63 %	10,61 %
Lewatit® TP207	NaOH + HNO <sub>3</sub>	20 ml / 200 mg	13,22 %	12,74 %
Dowex™ 50Wx8	NaOH + HNO <sub>3</sub>	20 ml / 200 mg	37,09 %	31,96 %
Dowex™ 50Wx8	NaOH + HNO <sub>3</sub>	10 ml / 200 mg	8,30 %	4,00 %
Dowex™ 50Wx8	NaOH	20 ml / 800 mg	8,04 %	8,31 %
Amberlite IR-120	NaOH + HNO <sub>3</sub>	20 ml / 200 mg	25,50 %	11,19 %
Amberlite IR-120	NaOH	20 ml / 800 mg	-	-
Amberlite IRA-400	NaOH + HNO <sub>3</sub>	20 ml / 200 mg	14,64 %	9,84 %

Tehokkaimmaksi ioninvaihtohartsiksi metallien talteenotolle typpihappoliuoksesta osoittautui Dowex™ M4195 OH<sup>-</sup>-muoto. Kokeessa tehtiin kolmella rinnakkaisella näytteellä testi. Näyteliuoksena kokeessa oli 6 M elektrolysoitu typpihappoliuos. Kokeissa käytettiin 200 mg hartsia 10 ml elektrolysoitua typpihappoliuosta. Au, Pd, Pt, Ag ja Cr pitoisuudet olivat merkityksettömän pieniä (< 0,005 mg), joten niitä ei ole merkitty taulukkoon (taulukko 21). Näytteitä sekoitettiin kaksi tuntia magneettisekoittajilla, jonka jälkeen näytteet suodatettiin Whatmann 41 -suodatinpaperilla ja suodoksesta otettiin näyte mittauksia varten. Testin tulokset on esitetty taulukossa 21.

Taulukko 21: Dowex™ M4195 -hartsin OH<sup>-</sup> -ionimuodon kolmen rinnakkaismittauksen sitoutuneiden metallien määrä sekä saantoprosentit.

Alkuaine	Sitoutuneen metallin määrä (mg)	Saantoprosentti
Ni	2,574	20,98 %
Al	1,117	17,88 %
Pb	0,460	17,88 %
Zn	1,990	16,49 %
Sn	0,680	20,90 %
Fe	1,368	22,13 %
Cu	0,112	19,85 %

Taulukosta 21 havaitaan, että 20 ml:ä typpihappo näyteliuosta vaatisi yli 5 käsittelykertaa 200 mg Dowex™ M4195 OH<sup>-</sup> -hartseilla, jotta liuoksesta saataisiin poistettua kaikki jäljellä olevat metallit.

#### 9.4.3 Kolonnitestit Dowex™ M4195 -hartsilla

Hartsikokeissa havaittiin Dowex™ M4195 -hartsien toimivan tehokkaimmin metallien poistamisessa typpihappoliuoksesta OH<sup>-</sup> -muodossa. Ensimmäisessä kolonnitestissä lisättiin 5 g, 30 min ultrapuhtaassa vedessä käsiteltyä Dowex™ M4195 -hartsia, 50 ml:n byrettiin. Hartsien ionimuoto muutettiin päästämällä byretistä läpi 40 ml 0,1 M NaOH

liuosta, jolloin havaittiin hartsien värin muuttuvan vihertävänkeltaisesta ruskeaksi. Hydroksidikäsittelyn jälkeen byretti huuhdottiin 50 ml:llä ultrapuhdasta vettä. Byretistä päästettiin läpi 20 ml elektrolysoitua typpihapponäyteliuosta nopeudella 1 ml / 5 min. Sama liuos päästettiin byretistä läpi 5 kertaa ja lopullinen liuos mitattiin. Taulukossa 22 on esitetty byrettikokeilun tulokset.

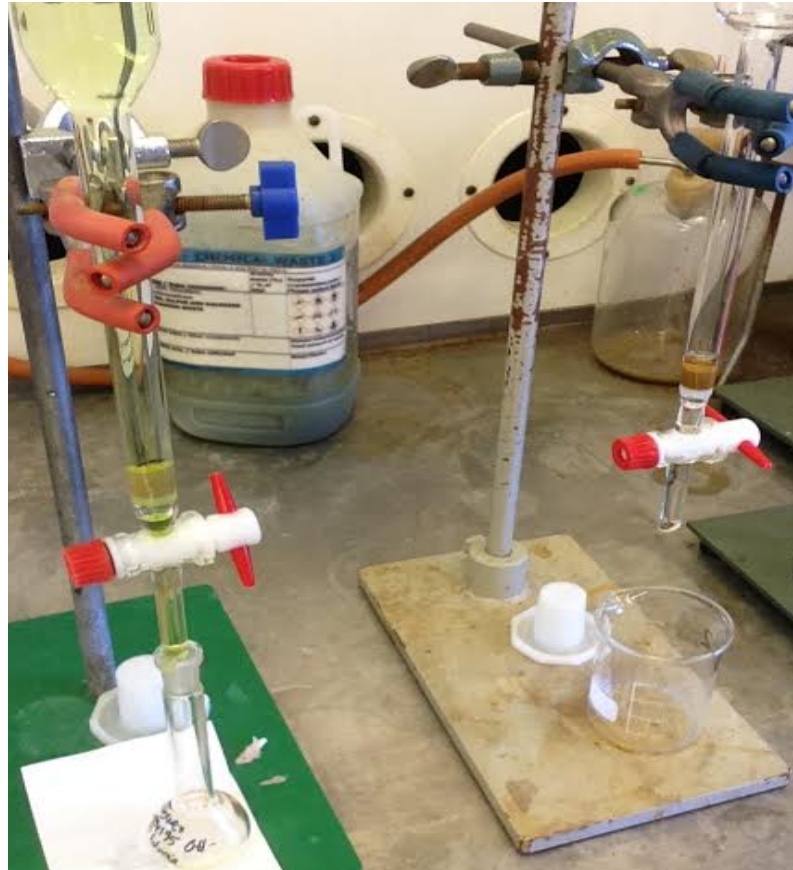
Taulukko 22: Dowex™ M4195 -hartsilla tehty byrettikokeilu OH<sup>-</sup> -ionimuodolla. Byrettiin lisättiin 5 g hartsia ja 20 ml:ä näyteliuosta päästettiin byretistä läpi 5 kertaa.

Alkuaine	Metallien määrä alussa (mg)	Metallien määrä lopussa (mg)	Saantoprosentti yhteensä
Ni	14,07	0,58	95,86 %
Al	13,53	5,60	58,59 %
Zn	22,24	8,74	60,72 %
Sn	1,43	0,12	91,58 %
Fe	11,54	4,52	60,88 %

Toisessa kokeessa rakennettiin viisi ioninvaihtokolonnia ja jokaiseen lisättiin 500 mg Dowex™ M4195 -hartsia, joille tehtiin ensin 30 minuutin ultrapuhdas vesikäsitely. Tämän jälkeen hartsit siirrettiin kolonneihin ja niistä päästettiin läpi 20 ml 0,1 M NaOH-liuosta. Hartsien havaittiin muuttavan väriä alkuperäisestä vihertävänkeltaisesta ruskeaksi. Hydroksidikäsittelyn jälkeen kolonnit huuhdeltiin 20 ml ultrapuhdasta vettä. Tämän jälkeen kuiduista päästettiin läpi 20 ml elektrolysoitua 6 M typpihapponäyteliuosta nopeudella 1 ml / 5 min. Sama liuos päästettiin kaikista kolmesta ioninvaihtokolonniasta läpi ja lopullinen liuos mitattiin ICP-OES -laitteistolla



(taulukko 23). Hartsien havaittiin muuttavan värinsä vihertäväksi. Samalla lähes väritön typpihappoliuos värjäytyi vihertäväksi. Kuvassa 34 voidaan havaita liuoksen sekä kuitujen värinmuutos kolonnissa. Oikeanpuoleisessa kolonnissa on hydroksidimuodossa olevat hartsit, joista ei ole päästetty läpi näyteliuosta.



Kuva 34: Vasemmalla elektrolysoitua 6 M typpihappoliuosta päästetään 0,1 M natriumhydroksidilla käsiteltyjen Dowex™ M4195 -hartsien läpi. Oikealla näkyvässä kolonnissa on natriumhydroksidilla käsitellyt hartsit.

Taulukko 23: Kolonnitesti Dowex™ M4195 -hartsilla OH<sup>-</sup> -muodossa. Viiteen kolonniin lisättiin 500 mg hartsia ja päästettiin 20 ml elektrolysoitua typpihapponäyteliuosta hartsien läpi. Taulukossa on esitetty eri metallien saantoprosentit sekä hartsiin sitoutunut määrä viidennen kolonnin jälkeisestä liuksesta.

Alkuaine	Saanto yhteensä	Sitoutuneen metallin määrä yhteensä (mg)
Ni	33,16 %	6,27
Al	33,28 %	5,54
Pb	45,20 %	2,15
Zn	30,69 %	6,72
Sn	44,21 %	1,33
Fe	28,17 %	3,138
Cu	101,82 %	1,496

Taulukon 23 tuloksista voidaan todeta, että viiden kolonnin testi Dowex™ M4195 -hartsilla OH<sup>-</sup> -muodolla ei ollut onnistunut ja saannot jäivät keskimäärin vain 30 %. Jatkotutkimuksia ajatellen kolonneihin pitäisi löytää hartsia, joka sitoisi metalleja tehokkaammin tai vaihtoehtoisesti käyttää Dowex™ M4195 -hartseja sekoittamalla niitä näyteliuoksessa ja vaihtamalla välissä aina uudet hartsit, sillä edellisillä kokeilla saatiin metalleja sidottua keskimäärin 20 % käyttämällä 200 mg hartsia 10 ml:ä liuosta kohti (taulukko 21).

### 9.5 SiliaMetS<sup>®</sup> -metallisiepparikokeet

Edellisten kokeiden lisäksi suoritettiin koe uudentyyppisillä metallisieppareilla metallien talteenottamiseksi. SiliaMetS<sup>®</sup> -metallisiepparit ovat SiliCycle:n valmistamia silikageelipohjaisia metallisieppareita, joihin on liitetty erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Kokeessa käytettiin kahdeksaa erilaista SiliaMetS<sup>®</sup> -metallisiepparia typpihaponäyteliuokseen. Kaikkien metallisiepparien kohdalla käsittely suoritettiin samalla tavalla. Punnittiin 100 mg siepparia erlenmeyerastiaan ja lisättiin 20 ml alkuperäistä typpihaponäyteliuosta. Kuituja ravisteltiin ravistelulaitteella 2 tuntia, jonka jälkeen siepparit suodatettiin Whatman-41 suodatinpaperilla (kuva 35). Verrattiin mitatun suodoksen metallipitoisuuksia alkuperäisen typpihaponäyteliuoksen metallipitoisuuksiin. Taulukossa 24 on esitetty kokeessa saadut tulokset.



Kuva 35: SiliaMetS<sup>®</sup> -metallisiepparit ravistelulaitteessa.

Taulukko 24: SiliaMetS<sup>®</sup> -metallisieppareilla saadut saantoprosentit käytettäessä 100 mg siepparia 20 ml:n typpihapponäyteliuosta.

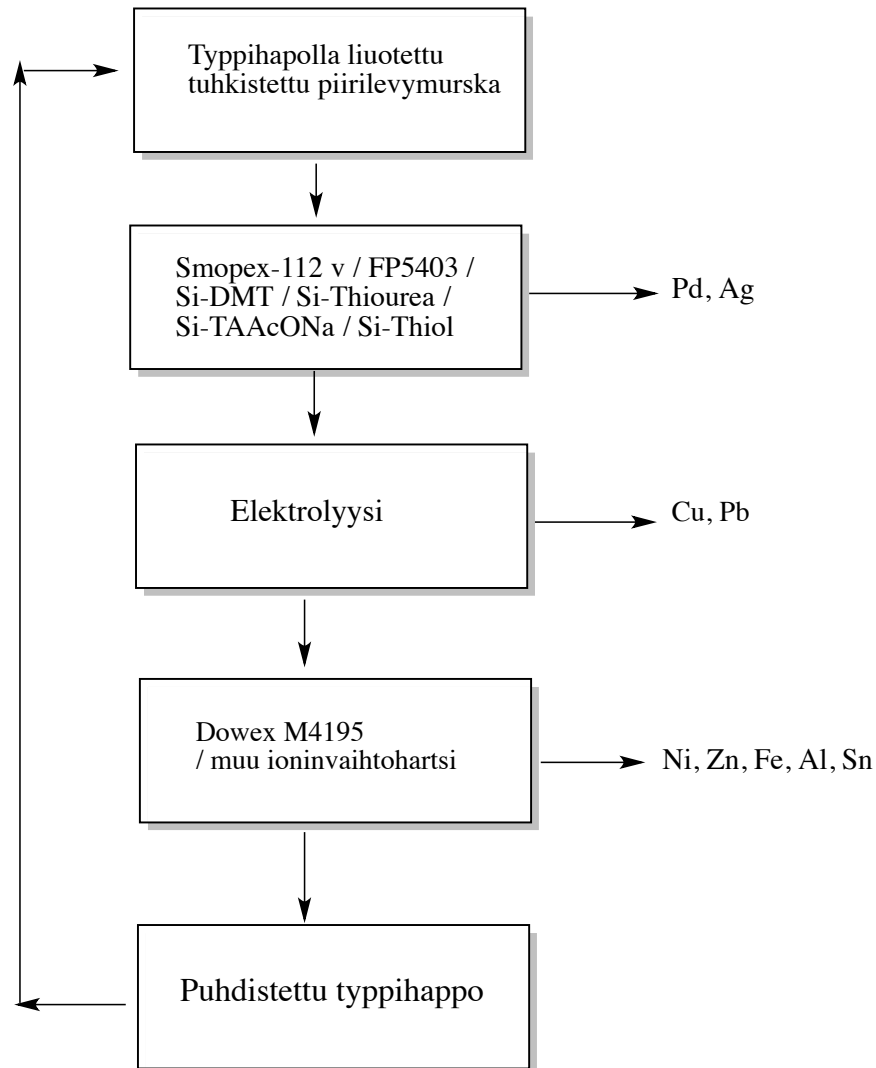
Näyte	Ni (%)	Al (%)	Cr (%)	Pb (%)	Zn (%)	Pd (%)	Sn (%)	Ag (%)	Fe (%)	Cu (%)
Si-Thiol	1,66	1,36	1,59	0,27	1,51	72,03	4,84	-	-	-
Si-Thiourea	-	-	1,59	-	-	72,35	-	40,71	-	-
Si-DMT	0,73	0,59	4,37	1,51	0,34	72,67	4,20	31,51	-	1,40
Si-Cysteine	-	-	5,56	2,01	-	38,25	5,13	1,30	-	0,54
Si-TAAcOH	-	-	-	-	-	66,93	3,51	24,29	-	-
Si-TAAcONa	-	-	-	-	-	62,39	-	-	-	-
Si-Triamine	1,25	0,46	4,37	1,75	0,49	9,16	2,07	-	-	0,81
Si-Imidazole	0,68	0,53	3,57	1,03	0,37	27,57	3,07	5,72	-	0,25

Si-Cysteine ja Si-DMT muuttivat liuksen värin heti typpihappoliuksen lisäämisen jälkeen vihertäväksi alkuperäisestä vaaleansinisestä. Si-Cysteine oli ainoa metallisieppareista, joka oli väriltään ruskea. Muut sieppareista olivat väriltään off-white. Suodoksista havaittiin Si-Cysteine:n, Si-DMT:n, Si-Thiol:n ja Si-Thiourea:n muodostavan keltaista saostumaa suodatuksen yhteydessä. Taulukon 24 tuloksista voidaan havaita, että Si-DMT ja Si-Thiourea sitovat tehokkaimmin palladiumia ja hopeaa typpihapponäyteliuksesta. Palladiumin saannot ovat kummallakin noin 72 %, kun taas Si-Thiourea sitoo hopeaa noin 41 % ja Si-DMT noin 32 %. Si-TAAcONa soveltuu erityisesti palladiumin selektiiviseen talteenottoon, sillä se satoi ainoastaan palladiumia noin 62 %. Muiden metallien sitoutuminen on hyvin heikkoa. Mainitut siepparit ovat siten suhteellisen selektiivisiä hopealle ja palladiumille.

## 10. Työn tulosten analysointi

Typpihapolla liuotettu piirilevymurskaa käsiteltiin kuvan 36 mukaisin menetelmin. Smopex<sup>®</sup>-112v -kuiduilla palladiumin ja hopean saannot olivat 64 % ja 69 %, käytettäessä 50 mg kuitua 20 ml:n näyteliuosta. Quadrapure<sup>®</sup> FP5403 -hartsin osalta palladiumin ja hopean saannot olivat 69,22 % ja 97,78 %, käytettäessä 100 mg kuitua 20 ml:n näyteliuosta. SiliaMetS<sup>®</sup> -metallisieppareista tehokkaimmin hopeaa ja palladiumia sitoivat: Si-DMT ja Si-Thiourea. Si-DMT saannot hopealle ja palladiumille olivat 72,67 % ja 31,51 %, kun taas Si-Thiourea:lle 72,35 % ja 40,71 %. Palladiumin

selektiiviseen talteenottoon metallisieppareista soveltui erityisesti Si-TAAcONa. Sen palladiumin saantoprosentti oli noin 62 % ja samalla se sitoi ainoastaan palladiumia mitatuista metalleista. SiliaMetS<sup>®</sup> -metallisieppari kokeissa käytetty siepparin määrä oli 100 mg 20 ml:n typpihappo näyteliuosta. Optimoimalla kuitujen määrä suhteessa liuoksen tilavuuteen voitaisiin metallien talteenoton selektiivisyyttä tehostaa ja saantoja kasvattaa.



Kuva 36: Kokeellisessa osassa suunniteltu typpihappoliuoksen käsittelyprosessi.

Palladiumin ja hopean poiston jälkeen typpihaponäyteliuos elektrolysoitiin kuparin ja lyijyn talteenottamiseksi. Kuparin ja lyijyn saannot olivat 99,80 % ja 70,23 %. Kuparin puhtausaste elektrolyysissä oli 99,66 %. Tarvittavan urean tarkan määrän selvittäminen saattaisi tehostaa elektrolyysiä. Lisäksi käyttämällä vesijäähdytysjärjestelmää elektrolyysilaitteiston yhteydessä, voitaisiin kuparin pelkistymisen lämpötila-aluetta tarkentaa, ja siten optimoida elektrolyysiin tarvittavia olosuhteita. Käytetyn jännitteen

suuruutena kokeissa oli 2,8 V. Vesijähdytyksen avulla jännitettä voitaisiin mahdollisesti kasvattaa ilman suurta lämpötilan nousua liuoksessa, ja siten kuparin pelkistymistä voitaisiin nopeuttaa.

Viimeisenä vaiheena oli loppujen metallien poistaminen näyteliuoksesta, jotta happo voitaisiin saada kiertoon ja uudelleenkäyttää piirilevymurskan liuotuksessa. Käyttämällä Dowex™ M4195 – hartsia OH<sup>-</sup> – muodossa 200 mg / 10 ml liuosta saatiin kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvona metallien saannoiksi: Ni 20,98 %, Al 17,88 %, Zn 16,49 %, Sn 20,90 % ja Fe 22,13 %. Tämä tarkoittaa sitä, että kaikkien metallien puhdistaminen 10 ml:n liuoksesta vaatisi yli viisi käsittelykertaa 200 mg hartsia. Dowex™ M4195 – hartsia OH<sup>-</sup> – muodossa kokeiltiin myös kolonnissa, jonne lisättiin hartsia 5 g ja 20 ml elektrolysoitua näyteliuosta päästettiin kolonnista läpi viisi kertaa, jolloin näyteliuoksesta metallien saannot olivat: Ni 96 %, Al 59 %, Zn 61 %, Sn 92 % ja Fe 61 %. Tutkimalla lisää erilaisia hartseja sekä ionimuotoja, voitaisiin metallien talteenottoa todennäköisesti tehostaa.

## 11. Yhteenveto

Elektroniikkajäte on yksi nopeimmin kasvavista jätevirroista maailmassa ja siten erittäin merkittävä ongelma. Arviolta vuodessa muodostuu noin 50 miljoonaa tonnia elektroniikkajätettä koko maailman mittakaavassa.<sup>11</sup> Elektroniikkajäte ja erityisesti piirilevyjäte, sisältää runsaasti arvokkaita metalleja, joiden talteenotto nykypäivänä on erittäin tehontonta. Myös elektroniikkajätteen laajamittainen kierrätys ja uudelleenkäyttö ovat olematonta. Arvokkaiden metallien merkittävät pitoisuudet elektroniikkajätteessä houkuttavat myös yksityisiä tahoja laittomaan kierrätykseen. Lisäksi metallien talteenottomenetelmät ovat usein alkeellisilla erityisesti kehittyvissä maissa, jossa elektroniikkajätteen käsittelystä on muodostunut monelle elinehto. Samalla elektroniikkajätteen valvottoman ja säätelemätön kierrättäminen tai kierrätyksen puute saastuttavat luontoa ja on merkittävä riski ympäristölle. Erityisesti polton yhteydessä vapautuvat palonestoaineet ja muodostuvat toksiinit ovat vaarallisia sekä ihmiselle että ympäristölle. Siten elektroniikkajätteen kierrätyksen tulee olla sekä talouden että ympäristön kannalta kannattavaa.

Typpihappo soveltuu elektroniikkajätteen sisältämien metallien liuottamiseen erityisesti sen selektiivisyyden, regeneroituvuuden sekä edullisen markkinahinnan vuoksi. Typpihappo on selektiivinen erityisesti kuparia, hopeaa, tinaa ja lyijyä kohtaan. Verrattuna muihin käytettyihin happoihin, kuten rikkihappoon, typpihappo ei muodosta samassa määrin metallisaostumia liuotusvaiheessa. Suurin ongelma jonka typpihappo muodostaa on sen voimakas hapettava luonne, joka muodostaa haasteita erilaisissa talteenottomenetelmissä. Happamista typpihappoliuoksista metallien talteenotto on haastavaa. Tehokkaimmat kehitetyt metallien talteenottomenetelmät nykypäivänä ovat: liuotin-liuotinuutto, erilaiset ioninvaihtajamateriaalit, elektrolyysi sekä saostustekniikat.

ICP-OES on hyvä analyysimenetelmä elektroniikkajätteen analysointiin, sillä laitteella voidaan analysoida samanaikaisesti useita alkuaineita ja mittaus on suhteellisen nopea. Metallien pitoisuudet ovat elektroniikkajätteessä usein riittävän korkeat, jolloin ICP-OES -laitteiston herkkyys riittää näytteen analysointiin. Jäte sisältää kuitenkin runsaasti erilaisia alkuaineita, jolloin ne saattavat häiritä mittausta. ICP-OES menetelmää voidaan kuitenkin pitää tehokkaana analyysimenetelmänä verrattuna esimerkiksi muihin yleisesti käytettyihin analyysimenetelmiin, kuten AAS tai XRF.

Työssä saatiin merkittävää tietoa piirilevymurskan typpihappoliuotuksesta, sekä eri menetelmien soveltuvuudesta metallien talteenotossa. Palladium ja hopea onnistuttiin ottamaan talteen typpihappoliuksesta selektiivisesti käyttäen Smopex<sup>®</sup>-112v ja Quadrapure<sup>®</sup> FP5403 -kuituja. Hopean ja palladiumin talteenotto oli suhteellisen tehokasta myös Si-Thiourea ja Si-DMT -metallisieppareita käytettäessä. Kuparin elektrolyysillä saavutettiin 99,66 % puhtausaste sekä 99,80 % saanto. Samalla havaittiin lyijyn pelkistyvän anodille elektrolyysin aikana typpihappoliuoksesta. Työssä havaittiin typpihappoliuksen elektrolyysin vaativan ylimääräisen typpihapokkeen eliminoimisen esimerkiksi urean avulla. Lisäksi havaittiin elektrolyysin lämpötilariippuvuuden olevan olennainen tekijä kuparin tehokkaalle talteenotolle. Erilaisten työssä käytettyjen hartsien osalta saatiin tietoa siitä, mitkä soveltuvat typpihappoliuksen puhdistamiseen, sekä siitä minkälainen ionimuoto oli tehokkain metallien talteenotossa.

Työn tarkoitus oli kehittää metallien talteenottoa typpihapolla liuotetusta piirilevymurskasta. Tässä onnistuttiin suhteellisen hyvin, sillä arvokkaimmat metallit, palladium, hopea sekä kupari, saatiin liuoksesta talteen selektiivisesti ja hyvillä saannoilla. Kuidun ja nesteen suhteen optimoinnilla voidaan jatkotutkimuksien avulla maksimoida metallien talteenoton selektiivisyys sekä tehokkuus. Kuparin elektrolyysiä ja erityisesti vaadittavan urean määrää, sekä lämpötila-aluetta voidaan vielä optimoida. Erityisesti vesikierron käyttäminen elektrolyysin jäähdytykseen auttaisi mahdollisia jatkotutkimuksia lämpötila-alueen optimoinnin osalta. Näyteliuksen viimeinen vaihe, eli liuksen tyhjentäminen metalleista, onnistui kohtalaisen hyvin. Käytetty hartsi ei ollut tehokas, mutta tutkimalla lisää erilaisia hartseja voidaan mahdollisesti löytää tehokkaampia ratkaisuja loppujen metallien talteenotolle.



## 12. Kirjallisuusluettelo

- 1 H. Rimppi, *RoHS II Vaarallisten aineiden käytön rajoittaminen sähkö- ja elektroniikkalaitteissa – mikä muuttuu ?*, Teknologiateollisuus ry, Helsinki, 2011.
- 2 J. Cui and L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *158*, 228–256.
- 3 P. Cyganowski *et al.*, Recovery of precious metals on ion-exchange polymers, *Chemik*, **2013**, *67*, 317–324.
- 4 M. Bigum *et al.*, Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, *207–208*, 8–14.
- 5 K. Parajuly and H. Wenzel, Potential for circular economy in household WEEE management, *J. Clean. Prod.*, **2017**, *151*, 272–285.
- 6 F. Cucchiella *et al.*, Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, *51*, 263–272.
- 7 U. F. Md Ali, *Electrochemical Separation and Purification of Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*, thesis, Imperial College London, Faculty of Engineering, London, 2011, ss. 51-55.
- 8 H. Duan *et al.*, Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns, *J. Environ. Manage.*, **2011**, *92*, 392–399.
- 9 C. Ning *et al.*, Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques, *Top. Curr. Chem.*, **2017**, *375*, 43.
- 10 L. H. Yamane *et al.*, Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Manag.*, **2011**, *31*, 2553–2558.
- 11 M. Kaya, Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *Waste Manag.*, **2016**, *57*, 64–90.
- 12 Y. J. Park and D. J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *164*, 1152–1158.
- 13 D. H. McCoach, *Techniques for Recovering Printed Circuit Boards ( PCBs )*, WRAP (Waste and Resources Action Programme), Oxon, 2014, ss. 7-10.
- 14 M. Goosey and R. Kellner, Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit World*, **2003**, *29*, 33–37.
- 15 R. Widmer *et al.*, Global perspectives on e-waste, *Environ. Impact Assess. Rev.*, **2005**, *25*, 436–458.
- 16 European Union, Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Off. J. Eur. Union*, **2002**, *54*, 88–110.

- 17 European Parliament, Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), *Off. J. Eur. Union*, **2011**, *54*, 88–110.
- 18 European Parliament and The Council Of The European Union, Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Off. J. Eur. Union*, **2012**, *13*, 1–24.
- 19 I. C. Nnorom and O. Osibanjo, Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations, and their poor applications in the developing countries, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2008**, *52*, 843–858.
- 20 J. Cui and E. Forssberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2003**, *99*, 243–263.
- 21 S. Zhang *et al.*, Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE, *Waste Manag.*, **2016**, *65*, 113–127.
- 22 A. Khaliq *et al.*, Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, *Resources*, **2014**, *3*, 152–179.
- 23 London Metal Exchange: Averages, <https://www.lme.com/metals/reports/averages/>, (12.7.2017).
- 24 C. Ning *et al.*, Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques, *Top. Curr. Chem.*, **2017**, *375*, 43.
- 25 K. Željko *et al.*, Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste, Part I: Material characterization and process option selection, *Metallurgija*, **2009**, *15*, 231–243.
- 26 X. Z. Yu *et al.*, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China, affected by recycling of electronic waste using primitive technologies, *Chemosphere*, **2006**, *65*, 1500–1509.
- 27 D. N. Perkins *et al.*, E-waste: A global hazard, *Ann. Glob. Heal.*, **2014**, *80*, 286–295.
- 28 M. Thiemann *et al.*, Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2003**, *24*, ss. 177-223.
- 29 V. Coman *et al.*, Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2013**, *73*, 229–238.
- 30 K. Yoo *et al.*, Recovery of Sn, Ag and Cu from Waste Pb-Free Solder Using Nitric Acid Leaching, *Mater. Trans.*, **2012**, *53*, 2175–2180.
- 31 S. Syed, Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling, *Waste Manag.*, **2016**, *50*, 234–256.
- 32 A. Brumby *et al.*, Silver, Silver Compounds, and Silver Alloys, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2012**, *33*, ss. 16-36.

- 33 J. W. Ahn *et al.*, Nitric Acid Leaching of Base Metals from Waste PDP Electrode Scrap and Recovery of Ruthenium Content from Leached Residues, *Mater. Trans.*, **2011**, *52*, 1063–1069.
- 34 S. et al Shekhar, Recovery of Zinc from Zinc Waste By-adsorption Process, *J. Appl. Sci.*, **2006**, *6*, 955–957.
- 35 A. Papadopoulos *et al.*, Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, *Sep. Purif. Technol.*, **2004**, *39*, 181–188.
- 36 H. Renner *et al.*, Platinum Group Metals and Compounds, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2001**, *29*, ss. 318-334.
- 37 B. P. Charlesworth, Separating the Platinum Group Metals by Liquid-Liquid Extraction, *Platin. Met. Rev.*, **1981**, *25*, 106–112.
- 38 C. Hagelüken, Recycling the Platinum Group Metals: A European Perspective, *Platin. Met. Rev.*, **2012**, *56*, 29–35.
- 39 P. Stephanie and K. Pasi, The use of metal scavengers for recovery of palladium catalyst from solution, *Platin. Met. Rev.*, **2010**, *54*, 69–70.
- 40 S. H. Lee *et al.*, Ion Exchange Characteristics of Palladium from Nitric Acid Solution by Anion Exchangers, *KoreanJ. Chem. Eng.*, **1999**, *16*, 571–575.
- 41 A. Lossin, Copper, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2001**, *10*, 163–222.
- 42 A. Chaurasia *et al.*, Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs, *Int. J. Metall. Eng.*, **2013**, *2*, 243–248.
- 43 M. King *et al.*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005, ss. 98–139.
- 44 G. G. Graf, Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2000**, *37*, ss. 119–126.
- 45 A. Mecucci and K. Scott, Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2002**, *77*, 449–457.
- 46 S. Patel *et al.*, Influence of Oxidizing Agent on Recovery of Metals Including Gold and Silver from Printed Circuit Boards, **2017**, 830–834.
- 47 M. Kumar *et al.*, Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2014**, *13*, 2601–2607.
- 48 Y. Zhang *et al.*, Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards, *Procedia Environ. Sci.*, **2012**, *16*, 560–568.
- 49 V. Soare *et al.*, Innovative approach for the valorization of useful metals from waste electric and electronic equipment (WEEE), *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **2016**, *145*, 22039.
- 50 O. Keleş, An optimization study on the cementation of silver with copper in

- nitrate solutions by Taguchi design, *Hydrometallurgy*, **2009**, *95*, 333–336.
- 51 M. S. Lee *et al.*, Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution, *Hydrometallurgy*, **2003**, *70*, 23–29.
- 52 N. Naseri Joda and F. Rashchi, Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps, *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, *92*, 36–42.
- 53 J. J. Jacobs *et al.*, in *Nickel & Cobalt Extraction Using Organic Compounds*, Elsevier, Hague, 1985, ss. 60–65.
- 54 A. Kekki *et al.*, Copper deposition on stainless steel sheets in copper nitrate solution, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, **2015**, *51*, 247–256.
- 55 I. Mockrin and M. A. Hobin, Recovery of copper from waste nitrate liquors by electrolysis, *US Pat.*, 4,033,838, 1977.
- 56 S. Ilyas *et al.*, Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria, *Hydrometallurgy*, **2007**, *88*, 180–188.
- 57 T. Yang *et al.*, Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy*, **2009**, *97*, 29–32.
- 58 E. Müller *et al.*, Liquid-Liquid Extraction, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2008**, *21*, ss. 250-303.
- 59 T. Note, Solvent extraction equilibria in, **2000**, *13*, 667–672.
- 60 Cytec Industries Inc, CYANEX 272 Extractant, *Constr. Mater.*, **2008**, 16.
- 61 K. Provazi *et al.*, Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques, *Waste Manag.*, **2011**, *31*, 59–64.
- 62 M. Z. Mubarak and L. I. Hanif, Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10, *Procedia Chem.*, **2016**, *19*, 743–750.
- 63 Z. Tanlega and D. Ibana, *Direct Solvent Extraction as Purifying Step for Nitric Acid Leach Solution — Aluminium and Zinc Separation with Cyanex 272*, Kalgoorlie, 2014.
- 64 R. Singh *et al.*, Extraction and Separation of Nickel(H) Using Bis (2,4,4-Trimethylpentyl) Dithiophosphinic Acid (Cyanex 301) and Its Recovery From Spent Catalyst and Electroplating Bath Residue, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1999**, *17*, 367–390.
- 65 Z. Hubicki and H. Hubicka, Studies of extractive removal of silver (I) from nitrate solutions by Cyanex 471 X, *Hydrometallurgy*, **1995**, *37*, 207–219.
- 66 A. T. Kassem *et al.*, Extraction of Palladium from Nitrate Medium by Emulsion Liquid Membrane Containing CYANEX 471X as Carrier, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2017**, *35*, 145–160.

- 67 Z. Lazarova and M. Lazarova, Solvent extraction of copper from nitrate media with chelating lix-reagents: Comparative equilibrium study, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2005**, *23*, 695–711.
- 68 T. Kinoshita *et al.*, Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing, *Hydrometallurgy*, **2003**, *69*, 73–79.
- 69 M. Hutton-Ashkenny *et al.*, The use of pyridine derivatives as accelerators in the solvent extraction of nickel from a nitrate matrix by LIX 63/Versatic 10, *Hydrometallurgy*, **2015**, *153*, 74–82.
- 70 M. D. Hutton-Ashkenny, *Recovery of Nickel and Cobalt from Nitrate-Based Nickel Laterite Leach Solutions Using Direct Solvent Extraction*, thesis, Curtin University, Department of Metallurgical and Minerals Engineerin, Bentley, 2015.
- 71 F. A. T. Dardel, Ion Exchangers, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2012**, 264–322.
- 72 S. D. Alexandratos, Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 388–398.
- 73 D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company, Cambridge, 8th edn., 2010, ss. 635-646.
- 74 H. H. Saito *et al.*, SuperLig 644 Ion Exchange Resin Stability in Nitric Acid at Elevated Temperatures, **2001**, 38.
- 75 F. Ichikawa *et al.*, Distribution of Various Elements between Nitric Acid and Anion Exchange Resin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1961**, *34*, 952–955.
- 76 B. Alyüz and S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *167*, 482–488.
- 77 D. Kołodyńska *et al.*, DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP 220 in Heavy Metal Ions Removal from Acidic Streams, *Sep. Sci. Technol.*, **2014**, *49*, 2003–2015.
- 78 A. Wołowicz and Z. Hubicki, The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions, *Chem. Eng. J.*, **2012**, *197*, 493–508.
- 79 O. N. Kononova *et al.*, Ion exchange recovery of nickel from manganese nitrate solutions, *Hydrometallurgy*, **2000**, *54*, 107–115.
- 80 Johnson Matthey, *Smopex Metal Scavengers User Guide*, Johnson Matthey Public Limited Company, London.
- 81 T. J. Colacot, Palladium Based FibreCat and SMOPEX® as Supported Homogenous Catalyst Systems for Simple to Challenging Carbon-Carbon Coupling Reactions, *Top. Catal.*, **2008**, *48*, 91–98.
- 82 D. Berdous, Recovery of Heavy Metal Using Solvent Impregnated Resin (SIR) Coupled with Donnan Dialysis, *Mater. Sci. Appl.*, **2012**, *3*, 704–712.

- 83 J. B. T. Hou Xiandeng, Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry, *Spectrosc. Lett.*, **2000**, *42*, 58–61.
- 84 Y. Morishige and A. Kimura, Ionization Interference in Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, *SEI Tech. Rev.*, **2008**, *66*, 106–111.
- 85 A. Väisänen, *ICP-OES Workshop luentomateriaali*, Jyväskylän yliopiston kemian laitos, Jyväskylä, 2016.
- 86 M. Oguchi *et al.*, Toxic metals in WEEE: Characterization and substance flow analysis in waste treatment processes, *Sci. Total Environ.*, **2013**, *463–464*, 1124–1132.
- 87 E. Stenvall *et al.*, An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Waste Manag.*, **2013**, *33*, 915–922.