

Zeoliittien käyttö kriittisten raaka-aineiden talteenotossa

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

6.4.2023

Mikko Samulinen

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa perehdytään sähkö- ja elektroniikkalaitteissa käytettäviin kriittisiin raaka-aineisiin. Niistä tarkemmin käsitellään puolijohdeissa hyödynnettävää piitä, galliumia, germaniumia ja indiumia, kondensaattoreissa käytettävää tantaalia ja kestopagneeteissa käytettäviä harvinaisia maametalleja. Erityistä huomiota kiinnitetään raaka-aineiden esiintyvyyteen, tuotantoon ja kierrätykseen. Sähkö- ja elektroniikkaromun (SER) kierrätyksessä keskitytään fysikaaliseen esikäsittelyyn ja hydrometallurgisiin talteenottomenetelmiin. Talteenottomenetelmistä esitellään neste-neste-uutto, elektrolyysi ja ioninvaihto, joista viimeisenä mainittu nostetaan tarkempaan käsittelyyn. Tässä yhteydessä esitellään orgaanisia ioninvaihtomateriaaleja, niiden rakenteita, luokittelua ja käyttöä kriittisten raaka-aineiden talteenotossa. Vaihtoehtona orgaanisille ioninvaihtomateriaaleille esitellään zeoliitit, joiden ominaisuuksiin ioninvaihtimina ja sorbenttimateriaaleina perehdytään seikkaperäisesti. Lisäksi esitellään zeoliittien käyttöä haitallisten aineiden poistossa sekä kriittisten raaka-aineiden talteenotossa. Lopuksi käydään läpi plasmaemission käyttöä metallianalytiikassa käsittelemällä ICP-OES:n toimintaperiaatetta.

Tutkielman kokeellisessa osassa tehtiin kartoitusta viiden eri zeoliittimateriaalin talteenottokyvyistä ja näistä materiaali Zeolite ZSM-5 havaittiin lähes täysin selektiiviseksi tantaalin suhteen. Näytteenä toimi komponenttijäte, jonka liuotus oli optimoitu tantaalin suhteen. Zeolite ZSM-5 saavutettu suurin tantaalin talteenottoaste, 99,5 %, havaittiin 0,01 M rikkihappotaustassa. Selektiivisyyden kannalta kuitenkin paras happotausta oli 0,5 M rikkihappo. Tällöin tantaalia saatiin talteen 98,4 %. Kyseistä happopitoisuutta käytettiin kontaktiajan vaikutuksen ja Zeolite ZSM-5:n maksimiadsorptiokapasiteetin määrittämisessä. Aikavälillä 5–90 minuuttia talteenoton saanto ZSM-5:llä kasvoi nopeasti ja alkoi tasaantua 120 minuutin jälkeen. ZSM-5:n adsorptiokapasiteetin maksimi tantaalin suhteen oli 10,74 mg g⁻¹. Alustavissa eluointikokeissa havaittiin, että etanoliamiini soveltui tantaalin eluoimiseksi. Sillä onnistuttiin eluoimaan 52 ± 4 % adsorboituneesta tantaalista.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla vuoden 2022 toukokuun ja vuoden 2023 maaliskuun välisenä aikana. Tutkimusprojektin vastaavana ohjaajina toimivat väitöskirjatutkija Jutta Koskinen ja professori Ari Väisänen. Kauhajoen Kulttuurisäätiö on tukenut tämän opinnäytetyön tekemistä apurahalla.

Tutkielman kirjoittamisessa hyödynnettiin alkuaineista ja hydrometallurgisista menetelmistä kirjoitettuja kirjoja. Tieteellisiä julkaisuja haettiin pääasiassa käyttämällä Reaxys-hakukonetta. Hakusanoina käytettiin esimerkiksi *WEEE recycling*, *critical raw materials*, *zeolites*, *metal adsorption* ja *ion exchange*. Kriittisten raaka-aineiden osalta tietolähteinä on hyödynnetty myös Euroopan komission raportteja.

Tahdon osoittaa kiitokseni Jutta Koskiselle erinomaisesta ohjauksesta ja opastuksesta, sekä Ari Väisäselle innostavasta opetuksesta. Kiitän myös Antti Tiihosta hänen antamastaan avusta työn kokeellisen osuuden kanssa. Suuret kiitokset Kauhajoen Kulttuurisäätiölle tämän pro gradu -tutkielman tekemiseen myönnetystä apurahasta. Erityiset kiitokset tahdon osoittaa Fannille rohkaisusta ja tuesta tämän työn tekemiseen. Lisäksi tahdon kiittää ystäviäni ja perhettäni saamastani tuesta.

Ulvilassa 6.4.2023

Mikko Samulinen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet	viii
KIRJALLINEN OSA	1
1 Johdanto	1
2 Kriittiset raaka-aineet	2
2.1 Raaka-aineiden kierrätys	3
2.1.1 Puolijohteet.....	5
2.1.1.1 Germanium.....	6
2.1.1.2 Gallium.....	7
2.1.1.3 Indium	8
2.1.1.4 Pii	9
2.1.2 Kondensaattorit	10
2.1.2.1 Tantaali.....	11
2.1.3 Kestomagneetit sähkö- ja elektroniikkalaitteissa	13
2.1.3.1 Harvinaiset maametallit.....	13
3 Metallien talteenotto sähkö- ja elektroniikkaromusta	15
3.1 Elektroniikkaromun esikäsittely.....	15
3.1.1 Fysikaalinen esikäsittely	16
3.1.2 Liuotus.....	17
3.2 Neste-nesteutto	18
3.2.1 Reaktiivinen uutto	19
3.2.2 Neste-nesteuton käyttö SER:n käsittelyssä	20
3.3 Elektrolyysi	21
3.4 Ioninvaihto	21

3.4.1 Ioninvaihtoprosessi.....	22
3.4.2 Ioninvaihtokapasiteetti	24
3.4.3 Ioninvaihtohartsit	24
3.4.3.1 Ioninvaihtohartsien käyttö jalometallien talteenotossa SER:sta	26
3.4.4 Zeoliitit.....	28
3.4.4.1 Zeoliittien rakenne.....	29
3.4.4.2 Zeoliittien käyttö haitallisten aineiden talteenotossa	31
3.4.4.3 Zeoliittien käyttö kriittisten raaka-aineiden talteenotossa.....	32
4 Atomiemissio metallianalytiikassa.....	33
4.1 ICP-OES-laitteisto.....	33
4.1.1 Näytteensyöttö.....	33
4.1.2 Plasmasoihtu.....	34
4.1.3 Optiikka ja ilmaisimet	35
4.2 Mittaaminen ICP-OES:lla	36
4.2.1 Määritettävät alkuaineet	36
4.2.2 Häiriöt.....	36
KOKEELLINEN OSA	38
5 Työn tarkoitus	38
6 Käytetyt laitteet ja reagenssit	38
7 Laskukaavat.....	40
7.1 Analytiikan luotettavuus	40
7.2 Talteenottoasteen määrittäminen.....	40
7.3 Adsorptiokapasiteetin määrittäminen	41
7.4 Eluointi	42
8 Analytiikka	43
8.1 Mittausmetodi.....	43
8.2 Tulosten luotettavuus	44
9 Työn suoritus.....	45

9.1 Zeoliittimateriaalien talteenottokyvyn kartoitus	45
9.1.1 Happotaustan vaikutus talteenottoon	45
9.1.2 Happotaustan pitoisuuden vaikutus talteenottoon.....	47
9.2 Elektroniikkakomponenttinäyte	48
9.2.1 Liuotuksen optimointi	49
9.2.2 Talteenotto komponenttiliuoksista	51
9.2.2.1 Zeoliittimateriaalin kestävyys	53
9.3 Talteenoton optimointi	56
9.3.1 Kontaktaika	57
9.3.2 Kapasiteetti.....	58
9.3.3 Eluointi	61
9.3.3.1 Zeoliittien vesipesut	61
9.3.3.2 EDTA	64
9.3.3.3 Mineraalihapot	65
9.3.3.4 MIBK	65
9.3.3.5 Etanoliamiini	66
9.3.3.6 Eluoinnin yhteenveto.....	67
10 Yhteenveto	67
Kirjallisuusluettelo	69
Liiteluettelo	73

Käytetyt lyhenteet

CCD	<i>Charge Coupled Device,</i> Varauskytketty piiri
CID	<i>Charge Injection Device,</i> Varausinjektiopiiri
CIGS	<i>Copper Indium Gallium Selenide,</i> Kupari-indium-gallium-selenidi
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition,</i> Kemiallinen kaasufaasikasvatus
EDTA	<i>Ethylenediaminetetraacetic acid,</i> Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
HREE	<i>Heavy Rare-Earth Element,</i> Raskas harvinainen maametalli
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer,</i> Induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometri
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycle,</i> Integroitu kaasutuskombiteknikka
IR	<i>Infrared,</i> Infrapuna
ITO	Indiumtinaoksidi
LED	<i>Light-Emitting Diode,</i> Loistediodi
LOD	<i>Limit of Detection,</i>

	Toteamisraja
LOQ	<i>Limit of Quantitation,</i> Määrittäysraja
LREE	<i>Light Rare-Earth Element,</i> Kevyt harvinainen maametalli
MIBK	Metyyli-isobutyryliketoni
NIR	<i>Near-Infrared,</i> Lähi-infrapuna
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development,</i> Taloudellisen yhteistyön ja kehityksen järjestö
PGM	<i>Platinum Group Metal,</i> Platinaryhmän metalli
QC	<i>Quality Control,</i> Laadunvarmistus
RF	<i>Radio Frequency,</i> Radiotaajuus
SER	Sähkö- ja elektroniikkaromu
SLS	<i>Selective Laser Sintering,</i> Selektiivinen lasersintraus (3D-tulostustekniikka)

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Maailmanlaajuinen teknologinen kehitys, liikenteen sähköistyminen sekä uusiutuvien energiamuotojen käytön kasvu ovat kasvattaneet ja tulevat kasvattamaan erilaisten raaka-aineiden käyttöä merkittävästi.^{1,2} Monien raaka-aineiden saatavuudessa esiintyy haasteita, kuten tuotannon vahva keskittyminen.¹ Tilannetta hankaloittaa myös se, että tietyissä sovelluksissa hyödynnetyt raaka-aineet ovat välttämättömiä ja niiden korvaaminen on mahdotonta.³ Tilanne on erityisen haasteellinen Euroopan unionille, sillä se on useiden raaka-aineiden, esimerkiksi platinaryhmän metallien ja harvinaisten maametallien osalta täysin tai lähes täysin tuontiriippuvainen. Lisäksi jotkin EU-alueella louhitut materiaalit, kuten litium, on jalostettava Euroopan ulkopuolella. Raaka-aineiden ensilähteiden käytössä olevien haasteiden lisäksi EU-alueella tapahtuvalla raaka-aineiden kierrätyksellä ei kateta lähes ollenkaan EU-alueen kysyntää. Tällaiset puutteet EU:n raaka-aineiden käsittelykapasiteetissa osoittavat EU:n raaka-aineiden hankintaketjujen heikkoa häiriönsietokykyä.¹

Eräs merkittävä kriittisten raaka-aineiden käyttökohde on sähkö- ja elektroniikkalaitteet.¹ Tullessaan käyttöikänsä päähän nämä muodostavat merkittävän kriittisiä raaka-aineita sisältävän jätevirran.³ Näin ollen sähkö- ja elektroniikkaromun sekä muiden kriittisiä raaka-aineita sisältävien jätteiden kierrätyksen tehostamisella voitaisiin vähentää riippuvuutta ensiöraaka-aineista.¹ Tämä yhdessä kestävien tuotteiden, uusien innovaatioiden, sisäisen hankinnan tehostamisen ja häiriönsietokykyisten ketjujen kehittämisen kanssa tulee todennäköisesti olemaan keskeisessä roolissa siirryttäessä pois fossiiliriippuvuudesta.¹

Tämän työn kirjallisessa osassa tutustutaan kriittisiin raaka-aineisiin ja tarkemmin niihin, joita hyödynnetään sähkö- ja elektroniikkalaitteissa kiinnittäen erityistä huomiota niiden käyttökohteisiin, esiintyvyyteen, tuotantoon ja kierrätykseen. Kriittisten raaka-aineiden tarkastelusta siirrytään SER:n kierrätykseen aloittaen esikäsittelystä ja liuotuksesta, jonka jälkeen esitellään erilaisia hydrometallurgisia menetelmiä metallien talteenottoon. Merkittävänä talteenottomenetelmänä esitellään ioninvaihto. Laajalti käytössä olevien orgaanisten ioninvaihtohartsien rinnalle nostetaan zeoliitit, joiden käyttöä kriittisten raaka-aineiden talteenotossa on tutkittu viime vuosina lupaavin tuloksin.

2 Kriittiset raaka-aineet

Väestönkehitys sekä kasvava teollistuminen ja digitalisaatio lisäävät raaka-aineiden kysyntää. Myös uusiutuvien energiamuotojen käytön yleistymisen ja liikenteen sähköistyminen kasvattavat tarvetta näiden sovellusten vaatimille raaka-aineille. Useiden raaka-aineiden osalta kasvavaan kysyntään vastaamiseksi on tehostettava ja lisättävä ensiö- ja uusioraaka-aineiden käyttöä.¹ Maailmanlaajuinen tarve eri materiaaleille oli 79 Gt vuonna 2011. Taloudellisen yhteistyön ja kehityksen järjestön (*Organisation for Economic Co-operation and Development*, OECD) arvion mukaan tämä tarve tulee yli kaksinkertaistumaan vuoteen 2060 mennessä, jolloin tarpeen arvioidaan olevan 167 Gt.²

Euroopan komissio pitää listaa Euroopan unionille kriittisistä raaka-aineista (taulukko 1). Raaka-aineen kriittisyyden arvioinnissa otetaan huomioon raaka-aineen korvattavuus sovelluksissa ja näiden sovellusten taloudellinen merkittävyys sekä raaka-aineen saatavuuteen ja toimitusketjuihin liittyvät riskit.¹

Taulukko 1. EU:n vuoden 2020 arvioinnissa listatut kriittiset raaka-aineet¹

Antimoni	Fluorisälpä	Magnesium	Piimetalli
Baryytti	Gallium	Luonnongrafiitti	Tantaali
Bauksiitti	Germanium	Luonnonkumi	Titaani
Berylli	Hafnium	Niobium	Vanadiini
Vismutti	HREE:t ¹	PGM:t ³	Volframi
Boraatit	Indium	Fosfaattikivi	Strontium
Koboltti	Litium	Fosfori	
Koksihiili	LREE:t ²	Skandium	

1) Raskaat harvinaiset maametallit

2) Kevyet harvinaiset maametallit

3) Platinaryhmän metallit, pois lukien osmium

Raaka-aineiden toimitusketjuihin liittyviä riskejä on arvioitu muun muassa tuotannon keskittymisellä ja tuontiriippuvuudella. Mikäli suurin osa raaka-aineesta toimitetaan yhdestä maasta tai tuotanto on yhden yrityksen varassa, liittyy raaka-aineen saatavuuteen merkittäviä riskejä.¹ Esimerkiksi poliittiset epävakaudet tai aseelliset kriisit voivat luoda epävarmuutta toimitusketjuihin, jonka lisäksi keskittämällä hankintoja alhaisen standardin hallinnon maihin saatetaan pahentaa paikallisia ongelmia, kuten ympäristön kuormittumista ja sosiaalisia ongelmia.¹

2.1 Raaka-aineiden kierrätys

Monien kriittisten raaka-aineiden käyttökohteita ovat erilaiset elektroniset sovellukset, kuten aurinkokennot sekä puhelinten ja tietokoneiden komponentit.¹ Sähkölaitteiden tullessa käyttökänsä päähän jätteeseen päätyy merkittäviä määriä kriittisiä raaka-aineita, eli SER on kierrätyksen kannalta merkittävä jätevirta.³ Tätä virtaa hyödyntämällä kriittisten raaka-aineiden toimitusvarmuutta voitaisiin parantaa ja samalla vähentää teknologisen kehityksen riippuvuutta rajallisista ensilähteistä.¹ Tämä edellyttää kuitenkin käytettyjen laitteiden kierrätystä. EU:n alueella on kasvatettu SER:n kierrätystä 2010-luvulla merkittävästi: vuosien 2011–2019 välillä EU:n markkinoille tulleiden sähkö- ja elektroniikkalaitteiden määrä kasvoi 7,6 Mt:sta 11,2 Mt:in, ja samalla kerätyn SER:n määrä nousi 3,0 Mt:sta 4,5 Mt:in. SER:n keräyksen osuus kasvoi kyseisenä aikana siis 47,6 %.⁴ EU:n SER:a koskevassa direktiivissä sähkö- ja elektroniikkalaitteet on jaettu 10 eri luokkaan (taulukko 2).⁵

Taulukko 2. Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden luokat ja luokkaan kuuluvien laitteiden esimerkkejä

Luokka	Esimerkkejä luokkaan kuuluvista laitteista
1. Suuret kodinkoneet	Jääkaapit, pesukoneet, sähköliedet, ilmastointilaitteet
2. Pienet kodinkoneet	Pölynimurit, silitysraudat, leivänpaahdit, kahvinkeitin
3. Tieto- ja teletekniset laitteet	Kannettavat tietokoneet, tulostimet, kopiokoneet, laskimet, puhelimet
4. Kuluttajaelektronikka ja aurinkosähköpaneelit	Radiot, televisiot, äänentoistolaitteet, kamerat, aurinkosähköpaneelit
5. Valaistuslaitteet	Loisteputkivalaisimet, loisteputket, korkeatehoiset purkauslamput
6. Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (lukuun ottamatta suuria kiinteitä teollisuuden työkoneita)	Porat, sahat, hitsauslaitteet, ruohonleikkurit ja muut puutarhatyökalut
7. Lelut, vapaa-ajan välineet ja urheiluvälineet	Sähköjunat ja kilpa-autoradat, videopelit, sähkö- tai elektroniikkakomponentteja sisältävät urheiluvälineet, kolikkoautomaatit
8. Lääkinnälliset laitteet (lukuun ottamatta kaikkia siirteitä ja infektoituvia tuotteita)	Sädehoitolaitteet, dialyysilaitteet, hengityskoneet
9. Tarkkailu- ja valvontalaitteet	Paloilmaisimet, termostaatit, lämmityksen säätölaitteet
10. Automaatit	Lämminjuoma-automaatit, kuumien ja kylmien juomien pullo- ja tölkkiautomaatit, raha-automaatit

Kuten taulukosta 2 nähdään, sähkö- ja elektroniikkalaitteet kattavat suuren joukon erilaisia laitteita, joilla on myös eripituisia käyttöiä.³ Esimerkiksi aurinkopaneelien ja tuulivoimaloiden käyttöiät voivat olla jopa kymmeniä vuosia,³ joten niissä olevat kriittiset raaka-aineet pysyvät todennäköisesti käytössä pitkään. Joidenkin sovellusten, kuten esimerkiksi lampujen, käyttöiät voivat kuitenkin olla vain joitain vuosia tai jopa vain kuukausia.³ Tällöin niissä olevat raaka-aineet päätyvät jätteeksi nopeasti.⁶

2.1.1 Puolijohteet

Puolijohteet ovat materiaaleja, joiden sähkönjohtavuus on lämpötilariippuvaista. Niille on ominaista, että lämpötilan noustessa niiden resistiivisyys laskee. Esimerkkejä puolijohteiden käyttökohteista tietoteknisissä laitteissa ovat diodit, transistorit ja mikropiirit. Puolijohdemateriaaleja käytetään laajalti mikropiireissä, joissa erilliset puolijohdekomponentit, kuten vastukset ja kondensaattorit on istutettu piipuolijohdemateriaalin pintaan.

Monilla p-lohkoon kuuluvilla kriittisillä alkuaineilla tai niiden yhdisteillä on puolijohdeominaisuuksia.⁷ Puhtaista alkuaineista esimerkiksi piitä ja germaniumia käytetään puolijohteina, piitä erityisesti mikropiireissä sekä aurinkokennoissa ja germaniumia diodeissa sekä satelliittien aurinkokennoissa.^{8,9} P-lohkoon alkuaineiden keskenään muodostamia yhdisteitä, esimerkiksi galliumarsenidia (GaAs), galliumfosfidia (GaP) ja indiumfosfidia (InP), käytetään puolijohteina opto- ja mikroelektroniikassa kuten LEDeissä ja laserdiodeissa.⁷ P-lohkoon kriittisten alkuaineiden tuottajamaat, toimittajamaat EU:hun, kierrätyksellä katettavat osuudet kysynnästä sekä merkittävimmät sovelluskohteet on esitetty laajemmin taulukossa 3.¹

Taulukko 3. Puolijohdemateriaaleissa käytettävien p-lohkoon kriittisten raaka-aineiden tuottaja- ja hankintamaat, kierrätyksen osuus kysynnän kattamisesta sekä merkittävät sovelluskohteet

Alkuaine	Merkittävin tuottajamaa maailmassa (osuus)	EU:n tärkein hankintamaa (osuus)	Kierrätyksen osuus kysynnän kattamisessa	Merkittävät sovelluskohteet
Pii	Kiina (66 %)	Norja (30 %)	0 %	Puolijohteet, aurinkokennot, elektroniset komponentit
Gallium	Kiina (80 %)	Saksa (35 %)	0 %	Puolijohteet, aurinkokennot
Germanium	Kiina (80 %)	Suomi (51 %)	2 %	Optiset kuidut, satelliittien aurinkokennot
Indium	Kiina (48 %)	Ranska (28 %)	0 %	LCD-näytöt, aurinkokennot

2.1.1.1 Germanium

Germanium (Ge) on puolimetalleihin kuuluva ryhmän 14 alkuaine, joka löydettiin vuonna 1886. Se on samassa ryhmässä hiilen, piin, tinan ja lyijyn kanssa. Puhdas germanium on hopeanvalkoista, kiiltävää ja haurasta. Sen sulamispiste on 938,25 °C ja yleisimmät hapetusasteet ovat +II ja +IV.¹⁰ Sen ensimmäisiä merkittäviä käyttökohteita olivat toisen maailmansodan aikana kehitetyt tutkalaitteet.⁹

Useimpien muiden puolimetallien tavoin germaniumilla on puolijohdeomaisuuksia,¹¹ jonka ansiosta sitä hyödynnetään monissa elektronisissa komponenteissa.⁹ Esimerkiksi televisioiden ja puhelinten näytöissä käytettävissä kirkkaissa loistediodeissa eli LEDeissä (engl. *Light Emitting Diode*) käytetään puolijohdemateriaalina germaniumia. Lisäksi pii-germanium-komponentteja käytetään korvaamaan galliumarsenidikomponentteja tietyissä sovelluksissa, esimerkiksi matkapuhelimissa. Langattomassa tietoliikenteessä pii-germanium-transistorit ovat tehokkaampia kuin tavanomaiset piipohjaiset transistorit.⁹

Germaniumia voidaan hyödyntää puolijohdemateriaalina myös moniliitosaurinkokennoissa. Satelliiteissa käytettävät aurinkokennot ovat pääasiassa Ge-pohjaisia. Niissä germaniumkerroksen päälle on kasvatettu muista puolijohdemateriaaleista, kuten galliumindiumfosfidista tai galliumarsenidista koostuvia ohuita kerroksia, joista jokainen absorboi tietyn osan auringonvalon spektristä muuttaen sen sähköksi. Tällaisilla kennoilla on saatu hyötysuhteeksi jopa 30 %, kun taas tavanomaisilla piipohjaisilla kennoilla hyötysuhde oli 13–15 %. Maanpinnalla käytettävissä aurinkokennoissa germaniumin käyttö on hintavaa muihin teknologioihin verrattuna, mutta näissäkin germaniumin käytöllä aurinkoenergia voidaan muuntaa sähköksi tehokkaammin muihin ratkaisuihin verrattuna.⁹

Alkuainemuotoisen germaniumin lisäksi monille germaniumyhdisteille on löydetty erilaisia sovelluskohteita. Germaniumtetrakloridia (GeCl_4) muodostuu germaniumoksidien tai germanaattien reagoidessa väkevän vetykloridihapon kanssa. GeCl_4 alhaisen kiehumispisteen (83,1 °C) ansiosta klooraus on yleisesti käytetty puhdistusvaihe germaniumin jalostusprosessissa. Esimerkiksi optisissa sovelluksissa hyödynnettävä germaniumdioksidi (GeO_2) valmistetaan GeCl_4 :sta hydrolyysillä. Germaniumdioksidin korkea taitekerroin ja matala optinen dispersio tekevät siitä hyvän materiaalin optisiin sovelluksiin, kuten valokuitukaapeleissa olevan piidioksidin lisäaineeksi.¹⁰

Germaniumia ei esiinny merkittävässä määrin missään malmissa, että yksistään sen louhinta olisi kannattavaa. Germaniumia tuotetaan pääasiassa eräiden sinkkisulfidi- ja lyijy-sinkki-kuparisulfidimalmien jalostuksen sivutuotteena.⁹ Lisäksi eräissä lämmöntuotossa muodostuvissa tuhkissa esiintyy merkittäviä määriä germaniumia.⁹ Esimerkiksi integroidun kaasutus-kombivoimalaitoksen (engl. *Integrated Gasification Combined Cycle*, IGCC) prosessissa syntyvän lentotuhkan sisältämän germaniumin talteenottoa on tutkittu.¹² Tutkitun lentotuhkan germaniumpitoisuus oli 420 mg/kg. Tuhkan liuotus suoritettiin käyttämällä ionivaihdettua vettä ja germanium otettiin talteen käsittelemällä vesifaasia katekolilla, jonka jälkeen germanium uutettiin kerosiinilla laimennetulla trioktyyliamiinilla. Lopuksi germaniumin strippauksessa kokeiltiin natriumhydroksidia, rikkihappoa ja vetykloridihappoa, joista parhaaksi osoittautui natriumhydroksidi. Kyseisessä tutkimuksessa germaniumista saatiin uutettua yli 90 % ja strippaamalla 85 % germaniumista saatiin talteen puhtaana liuoksena.¹²

Germaniumin merkittävimpiä tuottajamaita ovat Kiina ja Venäjä.¹ Tuotannon keskittyminen EU:n ulkopuolelle nostaa germaniumin toimitukseen liittyviä riskejä.¹ Euroopan teknologia- ja energiateollisuuden vaatiman germaniumin riittävyyden turvaamisessa tärkeään asemaan nousee kierrätys sekä nykyisten hankintakanavien ylläpito ja parantaminen.¹ Maailmanlaajuisesti vuonna 2011 käytetystä germaniumista n. 30 % oli peräisin uusiolähteistä.⁹ Kuitenkin EU:n kokonaiskysynnästä vain 2 % onnistuttiin tyydyttämään kierrätyksellä vuonna 2020.¹ Merkittäviä germaniumin uusiolähteitä ovat käytetyt aurinkopaneelit, joiden GeO₂-pitoisuus on n. 4 %, ¹³ sekä valokuitu, joissa germaniumdioksidia on n. 0,086 %.¹⁴ Eräissä puolijohdediodeissa Ge-pitoisuus oli 5092 mg/kg.¹⁵ Germaniumin kierrätyksen lisäämisellä sen tuotannon riippuvuutta sinkki- ja kuparimalmien jalostuksesta sekä fossiilisten polttoaineiden poltosta voidaan vähentää. Ongelmana germaniumin talteenotossa erilaisista sähkö- ja elektroniikkajättemateriaaleista on kyseisten materiaalien sisältämä pii, johon germanium on usein sekoitettu. Tällöin germaniumia ei usein voida liuottaa rikki- tai vetykloridihapolla, vaan liuotus vaatii vetyfluoridin tai väkevien emästen käyttöä.¹⁶

2.1.1.2 Gallium

Gallium (Ga) on jaksollisen järjestelmän ryhmän 13 alkuaine. Se on hopeinen metalli, jolla on hyvin alhainen sulamispiste, vain 29,77 °C. Sen kiehumispiste on kuitenkin n. 2200 °C. Galliumia esiintyy maankuoressa arviolta 15–19 ppm. Sitä ei esiinny niin merkittävänä esiintymänä, että yksinomaan sen louhiminen olisi kannattavaa. Galliumia saadaan pääasiassa

alumiinioksidin eli aluminan tuotannon ja vähemmässä määrin sinkin tuotannon sivutuotteina.¹⁷ Maailman merkittävimmät galliumin tuottajat ovat Kiina (80 %), Saksa (8 %) ja Ukraina (5 %), joista Saksa on EU:n hankinnan kannalta merkittävin maa 35 % osuudella. Galliumin kierrätyksellä ei kateta lainkaan EU-alueen kysyntää.¹

Galliumilla on tiettyjä lääketieteellisiä sekä katalyyttisiä sovelluksia, mutta sitä hyödynnetään lähes yksinomaan erilaisissa sähkölaitteissa.¹⁷ EU-alueella galliumista käytetään 70 % mikropiirien valmistuksessa, 25 % valaistukseen ja 5 % kupari-indium-gallium-diselenidi-aurinkokennoihin (copper indium gallium diselenide, CIGS).¹ Sähkölaitteissa käytettävä gallium esiintyy yleensä jonain puolijohdeyhdisteenä, kuten galliumarsenidina (GaAs) mikropiireissä, galliumalumiiniarsenidina (GaAlAs), galliumarsenidifosfidina (GaAsP) tai indiumgalliumarsenidifosfidina (InGaAsP) yhdessä galliumarsenidin tai galliumfosfidin (GaP) kanssa LEDeissä. Erilaisia galliumpuolijohdeita käytetään myös transistoreissa. CIGS-kennojen lisäksi galliumia hyödynnetään aurinkokennoissa myös galliumarsenidin muodossa.¹⁷ Ga-pitoisuus mikropiireissä on n. 0,0035 m-% ja LEDeissä jopa 0,135 m-%, joten kierrättämällä sähkö- ja elektroniikkaromua olisi mahdollista saada talteen merkittäviä määriä galliumia.¹⁸

2.1.1.3 Indium

Indium (In) on hopeanvalkea metalli. Se on ryhmän 13 alkuaine, eli se sijoittuu jaksollisen järjestelmän p-lohkoon. Indiumin merkittäviin ominaisuuksiin kuuluu sen alhainen sulamispiste, 156,61 °C, ja hyvin huomattava pehmeys.¹⁹ Indium on melko harvinainen alkuaine maankuoressa, sitä on vain n. 0,05 ppm, eikä sitä esiinny missään malmissa niin paljoa että yksinomaan sen tuottaminen olisi kannattavaa. Kaupallisesti merkittävin indiumin lähde on sinkkivälke (ZnS), jonka lisäksi sitä esiintyy jonkin verran lyijyhohteessa (PbS), stanniinissa (Cu₂FeSnS) ja kassiteriitissa (SnO₂). Indiumia saadaankin esimerkiksi sinkin ja lyijyn louhinnan ja jalostuksen sivutuotteena.¹⁹ Sen maailmanlaajuisen tuotannon kannalta merkittävimpiä maita ovat Kiina, Korean tasavalta ja Japani. EU:n hankinnan kannalta indiumin tärkeimmät maat ovat kuitenkin Ranska, Belgia, Yhdistynyt kuningaskunta, Saksa ja Italia. EU ei ole indiumin osalta lainkaan tuontiriippuvainen, vaan on itse asiassa indiumin nettoviejä.¹ Indiumin saantiin liittyy kuitenkin riskejä, sillä sen tuotanto on täysin riippuvaista muiden raaka-aineiden tuotannosta.¹⁹ Lisäksi kierrätyksellä ei EU-alueella kateta lainkaan indiumin kysyntää.¹

Tärkeitä käyttökohteita indiumille ovat erilaiset metalliseokset, kuten juotosaineet ja tiivisteet. Kaikkein merkittävin käyttökohde indiumille on kuitenkin litteissä näytöissä sähköjohtimena käytettävä indiumtinaoksidi (ITO),¹⁹ joka vastasi 60 % indiumin käytöstä EU:n alueella vuoden 2020 kriittisten raaka-aineiden arvioinnissa.¹ ITO soveltuu sähköjohtimeksi litteisiin näyttöihin, sillä se kykenee johtamaan sähköä myös ohuena, läpinäkyvänä kerroksena. Toinen käyttökohde indiumille sähkölaitteissa on puolijohdesovellukset LEDeissä ja laserdiodeissa. Monet indiumin yhdisteet, kuten indiumfosfidi, indiumantimonidi ja indiumarsenidi ovat puolijohtavia. Lisäksi indiumia on mahdollista käyttää CIGS-kennoissa, joskaan tällaiset ohutkalvopaneelit eivät ole yhtä tehokkaita kuin piipohjaiset aurinkopaneelit.¹⁹ Sähkö- ja elektronisten laitteiden, erityisesti litteiden näyttöjen, mukana jätteeseen päätyy siis merkittäviä määriä indiumia. Indiumin kierrätys tällä hetkellä EU-alueella on hyvin vähäistä huolimatta siitä, että indium kierrätykseen esimerkiksi litteistä näytöistä on tehty huomattavasti tutkimusta.²⁰

2.1.1.4 Pii

Pii (Si) on alkuaine, joka sijaitsee jaksollisen järjestelmän ryhmässä 14. Alkuainemuotoisen piin merkittävin ominaisuus on sen puolijohtavuus ja sen tärkeimpiä käyttökohteita ovatkin nykyaikaiset sähkölaitteet, joista yli 95 % on piipohjaisia. Sähkölaitteissa piitä käytetään muun muassa mikropiirien pohjamateriaalina.⁸

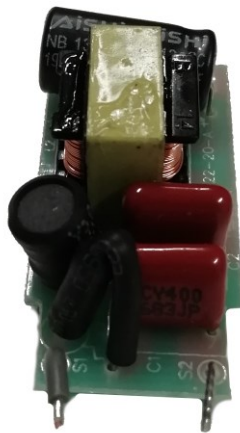
Metallurgista piitä valmistetaan pelkistämällä piidioksidia (SiO_2) koksihiilen tai alumiinin kanssa. Tällä menetelmällä saadun piin puhtaus on n. 98 %. Puolijohdesovelluksiin, kuten sähkölaitteisiin ja valosähkökennoihin kelpaavan piin tulee kuitenkin olla paljon puhtaampaa. Piin puhdistus teollisessa mittakaavassa tapahtuu usein muuttamalla metallurginen pii joksikin piiyhdisteeksi, kuten trikloorisilaaniksi (SiHCl_3) tai tetrakloorisilaaniksi (SiCl_4) joka voidaan puhdistaa tislaamalla. Puhdistettu piiyhdiste, usein SiHCl_3 , muutetaan takaisin alkuainemuotoiseksi piiksi kemiallisella kaasufaasikasvatuksella (chemical vapor deposition, CVD), jossa trikloorisilaani reagoi vetykaasun (H_2) kanssa korkeassa lämpötilassa muodostaen alkuainepiitä, tetrakloorisilaania sekä vetykloridia. CVD:llä tuotettua piitä käytetään yksikiteisen piin kasvattamiseen, joka soveltuu esimerkiksi mikropiirien valmistukseen.⁸

Piin merkittävin tuottajamaa maailmassa on Kiina, jonka tuotannon arvioitiin vuonna 2020 olevan 5,4 miljoonaa tonnia. Koko maailman tuotannon arvioitiin samana vuonna olevan

kahdeksan miljoonaa tonnia.²¹ Vaikka pii on elintärkeä alkuaine aurinkokennojen ja sähkölaitteiden valmistuksessa,⁸ vastaavat nämä käyttökohteet yhteensä kuitenkin vain 8 %:sta EU:ssa käytetystä piistä.¹ EU-alueella piin kysyntään ei vastata lainkaan kierrätyksellä.¹ Tämä saattaa osittain johtua piin loppukäyttökohteiden, kuten aurinkopaneelien ja muiden sähkölaitteiden kierrätyksen monimutkaisuudesta.²² Lisäksi näissä käyttökohteissa olevaan piihin on usein lisätty muita alkuaineita esimerkiksi sen puolijohdeominaisuuksien muokkaamiseksi,⁸ joten puolijohdeiden valmistamiseen kelpaavaa piitä ei välttämättä saada SER:n kierrätyksestä ilman jatkojalostusta.²³

2.1.2 Kondensaattorit

Kondensaattorit ovat elektronisia komponentteja, jotka voivat varastoida energiaa sähkökenttään. Niitä käytetään lähes kaikissa elektronisissa piireissä ja ne voivat toimia esimerkiksi jännitevaihteluiden tasaajina.²⁴ Kuvassa 1 on esitetty piirilevyn kiinnitettyjä kondensaattoreita.



Kuva 1. LED-polttimosta irrotettu piirilevy komponentteineen. Esimerkiksi alhaalla oikealla olevat tummanpunaiset komponentit ovat kondensaattoreita.

Kondensaattorit voidaan jakaa useisiin eri tyypeihin niissä olevan dielektrisen materiaalin mukaan. Kondensaattoreissa voidaan käyttää mm. Mica-kiillettä, paperia, keramiikkaa, muovia sekä titaanioksidia, joiden lisäksi dielektrinen materiaali voi olla elektrolyyttinen.²⁴ Eräs laajalti käytetty kondensaattorityyppi on tantaalikondensaattori, joka kuuluu elektrolyyttikondensaattoreihin.²⁵ Sen suosio perustuu muun muassa tehokkuuteen ja luotettavuuteen. Tantaalikondensaattorissa sähkönjohtimina toimii huokoinen, sintrattu tantaalimetalli, jonka pinnassa on eristeenä toimiva tantaalipentoksidikerros.²⁶

2.1.2.1 Tantaali

Tantaali (Ta) on siirtymämetalli, jonka järjestysluku on 73. Sillä on hyvin korkea sulamispiste, 3017 °C, jonka ansiosta se luetaan tulenkestäviin metalleihin.^{10,25} Lisäksi sen korroosionkesto on erinomainen, sillä tantaali liukenee mineraalihapoista ainoastaan fluorivetyhappoon. Korroosionkestävyys johtuu metallin pintaan muodostuvasta tiheästä oksidikerroksesta.²⁵ Kuitenkin yli 430 °C lämpötilassa tämä passivoiva oksidikerros ei enää suojaa metallia, vaan tantaali alkaa hapettua merkittävästi.²⁷ Puhtaana alkuaineena tantaali on melko muokattavaa, mutta pienenäkin pitoisuuksina epäpuhtaudet lisäävät sen kovuutta.²⁵

Erinomaisen korroosionkestävyytensä takia metallista tantaalia käytetään kemianteollisuudessa putkistojen ja reaktoreiden pinnoitteena. Suurin käyttökohde tantaalille on kuitenkin jauhemaisen metallin käyttö elektrolyyttikondensaattoreiden anodeissa, joka vastaa yli puolesta maailmassa tuotetun tantaalin käytöstä (61 % vuonna 2007). Kondensaattoreissa käytettävä tantaalijauhe on puristettu napiksi, joka on sintrattu anodin sähkönjohtavuuden aikaansaamiseksi. Vähäisempiä käyttökohteita ovat lääketieteelliset sovellutukset kuten implantit ja varjoaineet kuvantamisessa, joihin tantaali soveltuu sen bioinerttiyhdän ansiosta. Tantaalin yhdisteistä esimerkiksi tantaalipentoksidia (Ta_2O_5) hyödynnetään lantaani-boraattilasioptiikassa. Näissä sovelluksissa tantaalipentoksidin sijaan on kuitenkin enenevässä määrin käytetty niobiumpentoksidia (Nb_2O_5), sillä se on edullisempaa ja kevyempää. Tantaalipentoksidia käytetään myös happokatalyyttinä useille erilaisille orgaanisille reaktioille, kuten alkyloinneille ja esteröinneille. Tantaalikarbida (TaC) voidaan käyttää volframikarbidipohjaisissa kovametalliseoksissa, joissa sitä esiintyy 0,5–10 %. Näissä tantaalikarbidi hillitsee korkeissa lämpötiloissa tapahtuvaa materiaalin väsymistä, joka on tärkeää esimerkiksi leikkuuterissä.²⁵

Tantaalia esiintyy maankuoressa noin kaksikymmentä kertaa enemmän kuin hopeaa. Tantaali esiintyy malmeissa usein yhdessä niobiumin kanssa. Tantaalipitoinen malmi käsitellään yleensä jauhamalla se alle 1 mm raekokoon, jonka jälkeen suoritetaan flotaatio. Tämän jälkeen rikaste, joka sisältää jopa 40 % Ta_2O_5 , liuotetaan väkevällä fluorivetyhapolla. Liuotuksessa muodostunut divetyheptafluorotantalaaatti (H_2TaF_7) uutetaan metyyli-isobutyylimetonilla sen erottamiseksi niobiumista. Uuton jälkeen tantaali voidaan kiteyttää kaliumheptafluorotantalaaattina (K_2TaF_7), joka voidaan pelkistää metalliseksi tantaaliksi natriumilla.²⁵

Tantaalin merkittävimpiä tuottajamaita ovat Australia, Brasilia ja jotkin Afrikan maat, joista suurin tuottaja on Kongon demokraattinen tasavalta. Suurin osa EU-alueelle tulevasta louhitusta tantaalista on peräisin Kongon demokraattisesta tasavallasta. Siellä toimivien kaivosten tuottojen uskotaan rahoittavan alueella toimivia puolisotilaallisia joukkoja.²⁸ Myös tantaalin osalta tehokkaalla kierrättämisellä voitaisiin ehkäistä ensiöraaka-aineiden toimitusketjujen epävakausten aiheuttamia ongelmia.¹ Tantaalin osalta kierrätys on hyvin vähäistä, alle 1 % maailmassa tuotetusta tantaalista päätyy käyttöikänsä lopussa kierrätettäväksi.²⁸ Osasyys alhaiseen kierrätysasteeseen voi olla tantaalin pieni pitoisuus lopputuotteissa,²⁸ joka voi johtaa niissä olevan tantaalin kierrättämisen monimutkaisuuteen tai kannattamattomuuteen. Esimerkiksi tantaalikondensaattoreita käytetään useissa erilaisissa sähkölaitteissa,²⁹ joissa on tantaalin lisäksi suuri määrä muita alkuaineita (taulukko 4).²²

Taulukko 4. Tantaalin pitoisuuksia eri lopputuotteissa²⁸

Lopputuote	Tantaalipitoisuus (g kg⁻¹)
Kondensaattorit	367
Kiintolevyt	19
Keinonivelet	175
Kameroiden linssit	46
Matkapuhelimet	0,41
Kannettavat tietokoneet	1,03
Pöytätietokoneet	0,88
Puolijohteet	286
GPS-laitteet	4,3
Sydämentahdistimet	18,6

2.1.3 Kestomagneetit sähkö- ja elektroniikkalaitteissa

Sähkö- ja elektroniikkalaitteissa käytetään kestopagneetteja esimerkiksi kiintolevyjen (kuva 2) pienissä sähkömoottoreissa sekä älypuhelinien ja tablettitietokoneiden kaiuttimissa. Näissä sovelluksissa käytettävissä kestopagneeteissa hyödynnetään usein harvinaisia maametalleja, erityisesti neodyymiä.³⁰



Kuva 2. Pöytätietokoneen kiintolevy.

2.1.3.1 Harvinaiset maametallit

Harvinaiset maametallit ovat skandiumin, yttriumin ja lantanoidien, eli jaksollisen järjestelmän 6. jakson f-lohkon alkuaineiden muodostama alkuaineryhmä.³¹ Harvinaiset maametallit voidaan edelleen jakaa keveisiin (LREE) ja raskaisiin (HREE) maametalleihin. EU:n kriittisten raaka-aineiden listauksessa LREE:t kattavat alkuaineet Ce, La, Nd, Pr, Pm ja Sm. HREE:t ovat Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Tb, Tm, Yb ja Y.¹ Skandium poikkeaa ominaisuuksiltaan muista harvinaisista maametalleista, eikä sitä luokitella keveisiin eikä raskaisiin maametalleihin.³² Siksi se on käsitelty erillään keveistä ja raskaista harvinaisista maametalleista EU:n kriittisten raaka-aineiden listauksessa.¹

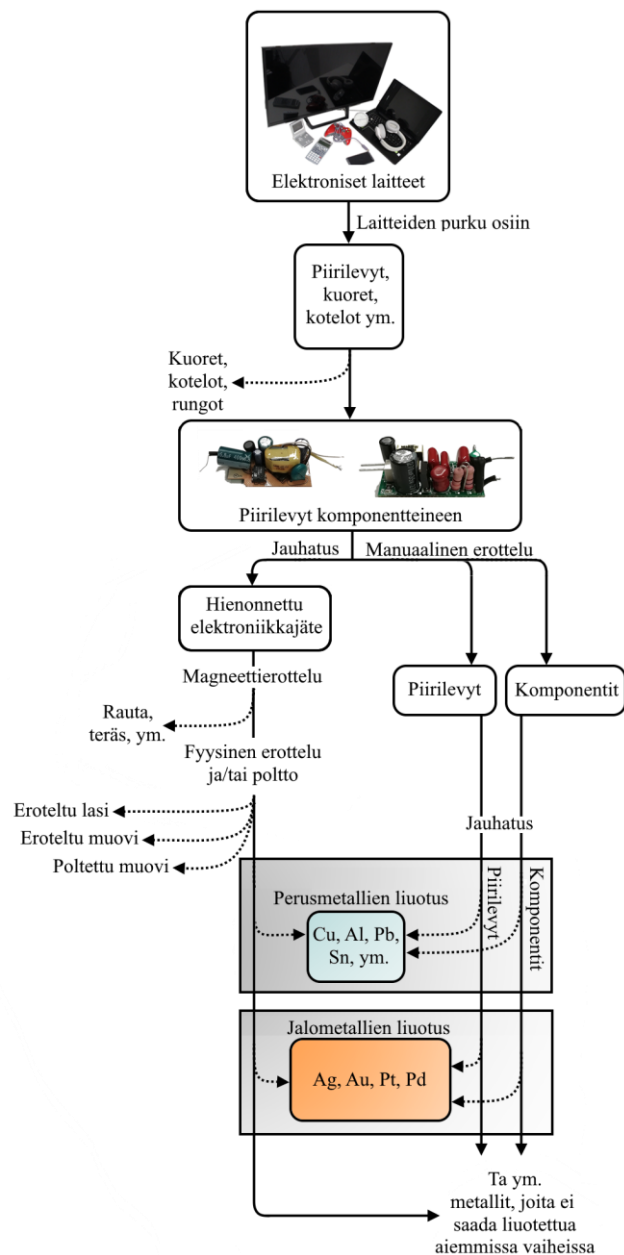
Harvinaisia maametalleja tuotetaan eniten Kiinassa, Australiassa ja Yhdysvalloissa, joista Kiinan tuotanto on ylivoimaisesti suurinta 86 % osuudella sekä keveiden että raskaiden harvinaisten maametallien tuotannosta. Lisäksi EU:n tekemästä LREE-hankinnasta 99 % ja HREE-hankinnasta 98 % tehdään Kiinasta.¹ Maailmanlaajuisen tuotannon ja EU-hankinnan vahva keskittyminen yhteen maahan lisäävät merkittävästi harvinaisten maametallien toimitusketjuihin liittyviä riskejä. Tunnetuista riskeistä huolimatta harvinaisten maametallien kierrätyksen osuus niiden kysynnän kattamisesta on keveiden osalta vain 3 % ja raskaiden osalta vain 8 %.¹ Eräs syy kierrätyksen vähyyteen voi olla eri sovelluksissa käytettävien harvinaisten maametallien pieni määrä, joka johtaa kierrätyksen kannattamattomuuteen.³²

Harvinaisia maametalleja hyödynnetään puhtaina metalleina, metalliseoksina ja yhdisteinä monissa eri teknologioissa. Esimerkkejä näistä ovat tuulivoimaloiden, sähköautojen, kiintolevyjen ja muiden elektronisten laitteiden kestopagneetit, erilaisten näyttöjen loisteaineet sekä katalyytit, kuten öljynjalostuksessa käytettävät krakkaus-katalyytit ja polttomoottoriautojen katalysaattorit.³² Korkean teknologian sovelluksissa käytettävien harvinaisten maametallien kysynnän uskotaan lisääntyvän tulevaisuudessa muun muassa liikenteen sähköistymisen ja uusiutuvien energiamuotojen lisääntymisen myötä.¹ Tämän takia harvinaisten maametallien merkittävyys EU:n taloudelle tulee todennäköisesti kasvamaan.

3 Metallien talteenotto sähkö- ja elektroniikkaromusta

3.1 Elektroniikkaromun esikäsittely

Sähkö- ja elektroniikkaromu on luonteeltaan hyvin monimutkainen jättematriisi, joka voi useiden perus- ja arvometallien lisäksi sisältää muoveja, lasia, puuta tai tekstiilejä. Tästä johtuen SER vaatii paljon esikäsittelyä että sen sisältämät raaka-aineet päätyvät kierrätysprosessissa oikeanlaiseen käsittelyyn.³³ Kaaviossa 1 on esitetty mahdollisen SER-käsittelyprosessin päävaiheet.^{33,34,35}



Kaavio 1. Mahdollisen SER-käsittelyprosessin päävaiheet. Kyseinen kaavio ei edusta kaikkia mahdollisia sähkö- ja elektroniikkaromun käsittelyprosesseja, joissa voi olla esitellyn lisäksi muita vaiheita ja käsittelymenetelmiä.^{33,34,35}

3.1.1 Fysikaalinen esikäsittely

SER:n käsittelyn ensimmäisiin vaiheisiin kuuluu laitteiden purkaminen osiin. Näin arvokkaita tai mahdollisesti haitallisia aineita sisältävät jakeet, kuten kotelot, johdot, katodisädeputket, piirilevyt ja akut, saadaan talteen erottelua ja jatkokäsittelyä varten. Tätä vaihetta seuraa yleensä SER:ssä olevien yksittäisten jakeiden sisältämien aineiden vapauttaminen, jonka jälkeen aineet voidaan erotella hyödyntämällä esimerkiksi niiden painoa, muotoa, kokoa, tiheyttä sekä sähköisiä tai magneettisia ominaisuuksia.³³

Eri jakeiden sisältämien aineiden vapauttaminen suoritetaan usein jauhamalla tai silppuamalla. Hienonnusvaiheita voi olla useita, mikäli prosessissa edellytetään hyvin hienojakoista materiaalia. Jauhatuksen jälkeen magneettierottelulla voidaan erottaa jätteen sisältämät magneettiset materiaalit, kuten rauta, teräs ja nikkeli. Magneettierotellusta jätteestä voidaan sähkönjohtavuuteen perustuvilla menetelmillä erottaa ei-magneettiset metallit, kuten kupari ja alumiini. Lopuksi eri tiheyksillä esiintyvät komponentit voidaan erotella painovoiman avulla hyödyntämällä esimerkiksi vesi- tai ilmavirtaa.³³

Edellä kuvattua prosessia voidaan täydentää myös erilaisilla ilmaisimilla esimerkiksi muovien poistamiseksi prosessista. Muovien tunnistamiseen voidaan käyttää infrapuna- (engl. *infrared*, IR) tai lähi-infrapunailmaisimia (engl. *near-infrared*, NIR). Lisäksi palonestoaineiden tunnistamisessa voidaan hyödyntää röntgenfluoresenssia.³³

SER:n fysikaalisessa esikäsittelyssä ongelmaksi kuitenkin nousee kriittisten raaka-aineiden menetys. Kokonaisten laitteiden silppuamisessa on havaittu kriittisten metallien häviämistä, jota ei voida kompensoida edempänä prosessissa olevilla lajittelu- ja jalostusvaiheilla. Lisäksi magneettierotteluvaiheessa voi poistua merkittäviä määriä kobolttia (30 %) ja harvinaisia maametalleja (60 %). Ratkaisuksi tähän on ehdotettu esimerkiksi kriittisiä raaka-aineita sisältävien osien irrottaminen kokonaisina. Piirilevyjen esihienonnuksessa voidaan menettää 7 % arvometalleista hienontamattomiin piirilevyihin verrattuna. Lisäksi on havaittu, että neodyymistä saatetaan menettää tavanomaisessa esikäsittelyprosessissa jopa 90 % prosessissa syntyvänä pölynä. Ratkaisuehdotuksia kriittisten raaka-aineiden menetyksen ehkäisemiseksi ovat esimerkiksi tarkka luettelointi sähkö- ja elektronisten laitteiden sisältämistä kriittisistä raaka-aineista sekä laitteiden suunnittelu siten, että raaka-aineet saadaan helpommin talteen kierrätysprosessissa. Menetysten vähentämiseksi on ehdotettu esikäsittelyprosessien

optimointia siten, että kriittisiä raaka-aineita sisältävät komponentit voidaan irrottaa ja erotella tarkemmin ja tehokkaammin jatkokäsittelyä varten.³³

3.1.2 Liuotus

SER sisältää suuren määrän erilaisia metalleja. Esimerkiksi piirilevyjen massasta 30–35 % on metalleja. Piirilevyjen lisäksi erilaiset elektroniikkakomponentit voivat sisältää merkittäviä määriä erilaisia metalleja, kuten esimerkiksi tantaalikondensaattoreiden sisältämä tantaali. Taulukossa 5 on esitetty piirilevyissä esiintyviä mahdollisia metallipitoisuuksia. Metallien pitoisuudet vaihtelevat sen mukaan minkälaisesta laitteesta piirilevy on peräisin.³⁴

Taulukko 5. Piirilevyissä esiintyvien metallien pitoisuuksia³⁴

Metalli	Pitoisuus
Fe	8–38 %
Cu	10–27 %
Al	2–19 %
Pb	1–3 %
Ni	0,3–2 %
Ag	0,02–0,3 %
Au	0,002–0,12 %
Pd	0,001–0,03 %

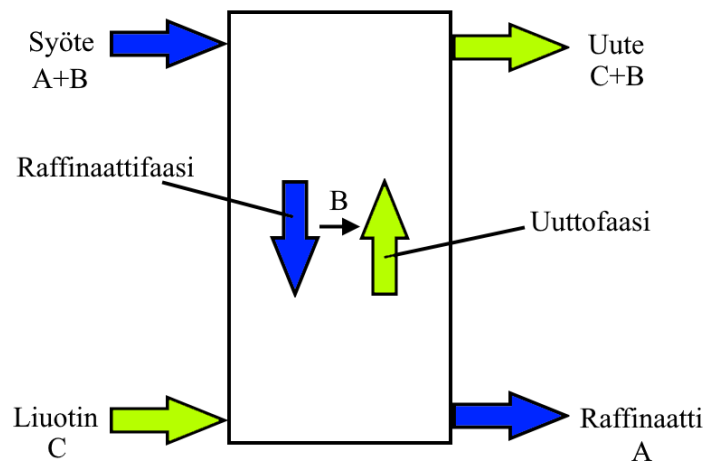
SER:n sisältämien erilaisten alkuaineiden vapauttamisessa voidaan hyödyntää liuotusta. Eräs käytetyimmistä liuotusmenetelmistä on mineraalihappojen, kuten H_2SO_4 , HCl tai HNO_3 , käyttö.^{6,34} Näillä hapoilla voidaan liuottaa perusmetalleja, kuten kuparia, lyijyä ja tinaa. Arvometallien, kuten kullan ja hopean liuotukseen käytetään usein esimerkiksi syanidia, kuningasvettä, tiosulfaattia tai tioureaa. Perusmetallit voidaan liuottaa heikosti hapettavissa oloissa ennen arvometallien liuotusta tai muuta talteenottoa. Näin voidaan minimoida happojen kulutus ja parantaa selektiivisyyttä arvometalleja kohtaan.³⁴

Tiettyjen komponenttien sisältämät metallit voivat olla kiinnittyneinä piipohjaisiin materiaaleihin, jolloin niiden liuottamiseksi voidaan muiden mineraalihappojen lisäksi tarvita fluorivetyhappoa (HF).^{34,35} Lisäksi tantaalin korroosionkesto on erinomainen. Sen liuottaminen

onnistuu kuitenkin fluorivetyhapolla.³⁵ Edellä mainittuja liuotusmenetelmiä voidaan tehostaa mikroaalto- tai ultraäänikäsittelyllä,⁶ jonka lisäksi metallien saattamiseksi liukoiseen muotoon voidaan käyttää esimerkiksi pasutusta.³⁴

3.2 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto on erottelumenetelmä, joka perustuu eroteltavien aineiden jakautumiseen kahden toisiinsa joko täysin tai lähes täysin sekoittumattoman nestefaasin välillä. Neste-nesteuuttoprosessin komponentit voidaan yksinkertaistaen jakaa kolmeen, jotka ovat syöteliuos, liuennut aine ja uuttoliuotin. Prosessin syöte on nestefaasi, joka sisältää syöteliuoksen ja prosessissa eroteltavat liuenneet aineet. Uuttoliuotin on prosessiin lisättävä nestefaasi, jolla liuenneet aineet uutetaan. Uuttoliuotin voi olla puhdasta liuotinta, mutta prosessissa tapahtuvan kierrätyksen johdosta se sisältää usein syöteliuosta ja liuennutta ainetta. Uutosta poistuvaa liuosfaasia kutsutaan uutteenksi, ja se sisältää uuttoliuosta, uutettua liuennutta ainetta sekä pieniä määriä syöteliuosta. Raffinaatiksi kutsutaan uuton jälkeen syötteestä jäänyttä nestefaasia, joka koostuu pääasiassa syöteliuoksesta, mutta sisältää yleensä myös pieniä määriä liuennutta ainetta ja uuttoliuotinta. Kaaviossa 2 on esitetty yksinkertaistettu malli neste-nesteuuttoprosessista.³⁶



Kaavio 2. Havainnollistava kaavio neste-nesteuuttoprosessin virroista, faaseista ja komponenteista. A kuvaa syöteliuoksen liuosta, B liuennutta ainetta joka uutetaan ja C uuttoliuotinta. Kuva mukailtu viitteestä 36, s. 252 (Müller E, *et al.*).

Uuttolaitteistot voidaan jakaa vastavirtauskolonneihin, sentrifugisiin uuttolaitteisiin ja sekoitin-laskeutin-laitteisiin. Kaikkien eri laitteistotyyppien tarkoituksena on saada aikaan toisiinsa

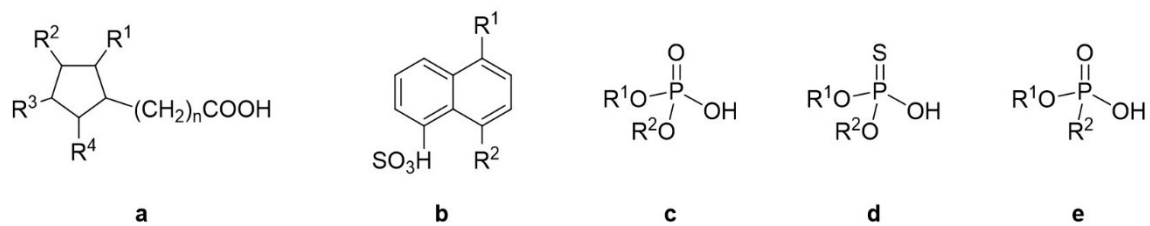
liukenemattomien faasien välillä mahdollisimman hyvä sekoittuminen ja näin laajentaa faasien välistä kontaktipinta-alaa aineiden siirtymisen tehostamiseksi. Riittävän pitkän uuttoajan jälkeen faasit on jälleen eroteltava. Liuosten tiheyseron perusteella tiheämpi liuos virtaa ylhäältä alas ja vähemmän tiheä alhaalta ylös.³⁶

3.2.1 Reaktiivinen uutto

Reaktiivinen uutto on menetelmä, jossa uutettavat aineet reagoivat liuotinfraasissa olevien aineiden kanssa. Tätä menetelmää käytetään usein vesiliuoksesta uutettavien epäorgaanisten kationien ominaisuuksien muuttamiseen siten, että ne tulevat liukoiksi poolittomiin, orgaanisiin liuottimiin. Tätä prosessia voidaan verrata kationinvaihtoon, jossa liuotin toimii nestemäisenä ioninvaihtimena, joka vaihtaa vesiliuoksessa olevan ionin protoniin. Reaktiivista uuttoa voidaan käyttää myös anionien talteenotossa, joissa uutto etenee useimmiten ioniparin muodostuksen kautta ja on verrattavissa anioninvaihtoon. Reaktiivisen uuton mekanismina voi olla myös solvointi ja/tai kelatointi. Tällaisessa reaktiossa ionin ympäröivistä vesimolekyyleistä osa korvautuu aktiivisella liuottimella, joka tekee ionista veteen liukenemattoman mutta liukoisen käytettyyn liuottimeen. Kompleksinmuodostus on usein hidas reaktio, joten tämän tapaisissa uuttoissa ei usein voida käyttää kolonnimenetelmiä. Monissa sovelluksissa hyödynnetäänkin sekoitin-laskeutin-laitteistoja. Reaktiivisessa uutossa uutettu aine takaisinuuutetaan eli stripataan liuottimesta.³⁶

Klassiset kompleksoivat tai kelatoivat liuottimet ovat usein suuria, polyfunktionaalisia molekyyliä, joista useimmat on suunniteltu tietyn kationin uuttoon. Esimerkiksi dioksiimit, hydroksioksiimit, kinoliinit, β -diketonit, ym. ovat melko kalliita mutta laajalti käytettyjä liuottimia metallien, kuten kuparin ja nikkelin, uuttamiseen vesiliuoksesta. Metallikompleksit muodostuvat vesifaasissa tietyllä pH-alueella ja ne uutetaan inerttiin liuottimeen. Uuton jälkeen metalli-ionit vapautetaan kompleksista muuttamalla pH:ta ja ne uutetaan vesifaasiin.³⁶

Fosfori-, sulfoni- ja karboksyylihappoja käytetään tavanomaisesti kationinvaihtajina liuoksessa. Näillä aineilla on yksi tai useampi protoni, joka voidaan vaihtaa metalli-ioniin. Esimerkkejä tällaisista hapoista on esitetty kuvassa 3.³⁶



Kuva 3. Esimerkkirakenteet **a.** nafteenihapolle, **b.** sulfonihapolle **c.** fosforihapolle, **d.** tiofosforihapolle ja **e.** fosfonihapolle.

Näiden happojen muodostamat metallisuolat ovat liukenemattomia useimpiin poolittomiin liuottimiin. Riippuen uuton pH:sta ja hapon pK_a -arvosta kationi joko siirtyy orgaaniseen faasiin tai jää vesifaasiin. Nämä liuottimet eivät ole selektiivisiä tiettyjä kationeja kohtaan, mutta soveltuvat esimerkiksi metallien konsentroiduuteen ja talteenottoon sivuvirroista.³⁶

3.2.2 Neste-nesteuuton käyttö SER:n käsittelyssä

Neste-nesteuuttoa on sovellettu SER:n käsittelyyn. Esimerkiksi Kumari *et al.*³⁷ ovat hyödyntäneet sitä kuparin ja nikkelin poistossa poltetusta ja liuotetusta piirilevyjätteestä. Uuttoliuottimena tutkimuksessa käytettiin 2-hydroksi-5-nonyyliasetofenonioksiimia, eli LIX 84IC:ä, joka oli laimennettu kerosiinilla. Kupari saatiin uutettua kvantitatiivisesti 25 % LIX 84IC:llä kerosiinissa ja nikkelistä 95 % saatiin uutettua käyttämällä 1 % LIX 84IC-liuosta.³⁷

Liuotetusta piirilevyjätteestä on onnistuttu uuttamaan myös kultaa. Kulta saatiin selektiivisesti talteen liuoksesta, joka sisälsi myös perusmetalleja, kuten kuparia, nikkeliä, alumiinia ja rautaa. Uuttoaineena käytettiin kerosiinilla laimennettua tributyylifosfaattia. Kulta saatiin uutettua kvantitatiivisesti, kun uuttoliuoksen konsentraatio tributyylifosfaatin suhteen oli 0,5 M ja pH oli vähintään 0,5. Lisäksi kulta pystyttiin strippaamaan lähes kvantitatiivisesti 0,2 M tiosulfaattiliuoksella.³⁸

3.3 Elektrolyysi

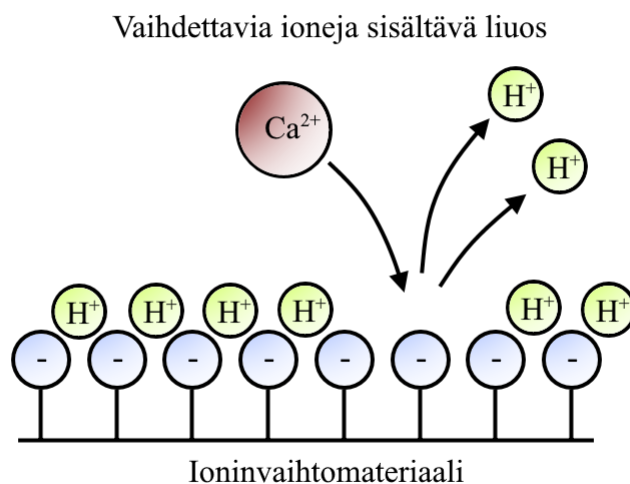
Metallien elektrolyyttistä rikastusta (engl. *electrowinning*) ja puhdistusta (engl. *electrorefining*) käytetään metallienjalostuksessa useiden eri metallien tuotannossa. Elektrolyyttisellä rikastuksella ja puhdistuksella voidaan saavuttaa korkeampia puhtausasteita kuin pyrometallurgisella rikastuksella. Tämän ansiosta elektrolyysin käyttö on muodostunut tärkeäksi osaksi esimerkiksi korkealaatuisen kuparin, sinkin, lyijyn, nikkelin ja koboltin tuotantoa.³⁹

Elektrolyysin käyttö metallien jalostuksessa perustuu metallien sähkökemialliseen jännitesarjaan. Elektrolyysikennon anodilla tapahtuu epäpuhtaan metallin liukeneminen. Samalla metallista vapautuu epäpuhtauksina esiintyviä jalometalleja, jotka eivät liukene vaan kerääntyvät nk. anodilietteeseen. Rikastettavaa metallia epäjalommat metallit puolestaan liukenevat elektrolyyttiin eivätkä kerry rikastettavan metallin tavoin katodille.³⁹

Eräs merkittävimmistä teollisista käyttökohteista elektrolyysille on kuparin elektrolyyttinen puhdistus. Kuparin jalostuksessa raakakupari valetaan anodeiksi, jotka sisältävät n. 98 % kuparia lopun ollessa pääasiassa nikkeliä ja lyijyä sekä pieniä määriä jalometalleja, erityisesti hopeaa.³⁹ Myös monet teollisessa mittakaavassa tapahtuvat SER:n kierrätysprosessit hyödyntävät kuparin talteenotossa ja jalostuksessa elektrolyysiä.³⁴

3.4 Ioninvaihto

Ioninvaihto on kemiallinen menetelmä, jossa liuenneet ionit adsorboituvat kiinteään materiaaliin vapauttaen materiaalista siihen sitoutuneita ioneja. Ioninvaihdossa säilyy varausekvivalenssi, eli ionin adsorboituessa materiaaliin se vapauttaa yhteensä yhtä suuren varauksen omaavan määrän ioneja materiaalista (kuva 4). Ioninvaihtomateriaalien sisältämät aktiiviset ryhmät voivat olla suoloja, happoja tai emäksiä, jotka ovat veteen liukenemattomassa kiinteässä muodossa. Näennäisesti kuivat ioninvaihtomateriaalit voivat sisältää jopa 50 m-% vettä ja ioninvaihtoreaktiot tapahtuvatkin materiaalin sisältämässä vedessä.⁴⁰



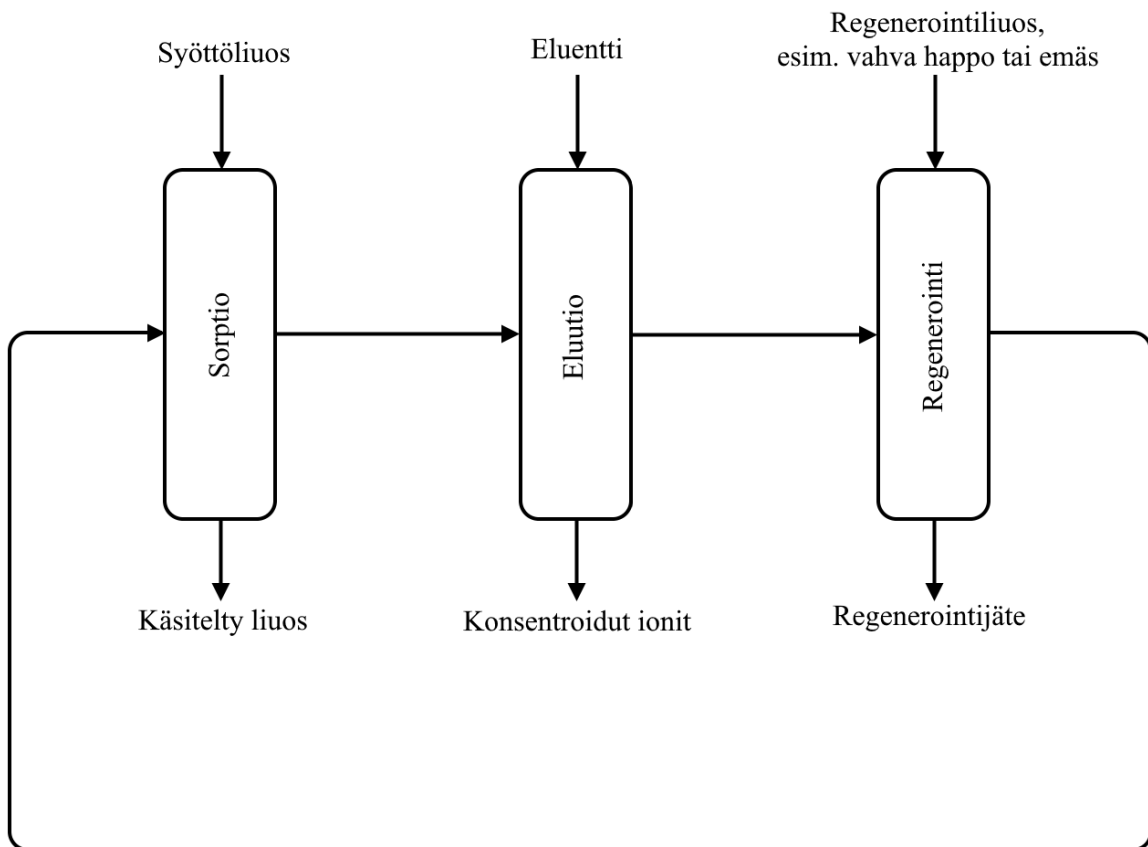
Kuva 4. Yksinkertaistettu havainnollistava kuva ioninvaihtoreaktiosta, jossa Ca^{2+} -kationi korvaa kaksi H^+ -kationia.⁴¹

3.4.1 Ioninvaihtoprosessi

Ioninvaihtoa voidaan hyödyntää monissa erilaisissa prosesseissa, joiden pohjalta ioninvaihto voidaan jakaa kolmeen päätyyppiin: substituutioon, erotteluun ja ionien poistoon. Substituutiossa jokin liennut ioni halutaan poistaa vesifaasista ja korvata se jollain toisella ionilla. Tätä menetelmää hyödynnetään esimerkiksi myrkyllisten tai arvokkaiden aineiden poistamiseen korvaamalla ne jollain turvallisemmalla tai vähemmän arvokkaalla aineella. Erottelussa liuos, joka sisältää eroteltavat aineet, syötetään ioninvaihtomateriaalilla pakatun kolonnin läpi. Aineet erottuvat sen perusteella miten vahvasti ne vuorovaikuttavat kolonnissa olevan ioninvaihtomateriaalin kanssa. Ionien poistossa pyritään puhdistamaan vesiliuos siinä olevista ioneista ohjaamalla liuos sekä kationinvaihtimen että anioninvaihtimen läpi. Kationinvaihtimessa liuoksessa olevat kationit korvautuvat H^+ -ioneilla ja anioninvaihtimessa anionit korvautuvat OH^- -ioneilla, jotka yhdessä muodostavat vettä.⁴⁰

Käytännössä ioninvaihto voidaan ioninvaihtomateriaalin ominaisuuksista riippuen toteuttaa erilaisilla menetelmillä, esimerkiksi panos- tai kolonnimenetelmillä. Ioninvaihtoprosessi voidaan yleisesti jakaa kolmeen eri vaiheeseen, jotka ovat sorptio-, eluutio- ja regenerointivaiheet (kaavio 3). Sorptiossa haluttuja ioneja sisältävä liuos saatetaan kontaktiin ioninvaihtomateriaalin kanssa. Tällöin liuoksen sisältämät ionit sitoutuvat

ioninvaihtomateriaaliin ja ioninvaihtomateriaalissa olleet ionit vapautuvat. Eluutiosta halutut ionit poistetaan ioninvaihtomateriaalista pienellä määrällä eluenttia.⁴² Tässä vaiheessa kolonniprosessissa liuoksen virtaussuunta voidaan kääntää päinvastaiseksi. Näin kolonnin loppupäässä olevat materiaalin aktiiviset ryhmät eluoituvat tehokkaammin. Tällä tavoin voidaan ehkäistä kolonnin läpivuotoa.⁴⁰ Eluution jälkeen ioninvaihtomateriaali regeneroidaan, eli ioninvaihtomateriaalin sisältämät ionit vaihdetaan niihin ioneihin, joita siinä oli ennen sorptiovaihetta. Monet ioninvaihtomateriaalit voidaan regeneroida esimerkiksi hapoilla (H^+), suolaliuksilla (Na^+ tai Cl^-) tai emäksillä (OH^-).⁴² Kuten eluutio, myös regenerointi voidaan suorittaa sorption virtaussuuntaa vastaan. Lisäksi eluentista riippuen ei välttämättä tarvita erillistä regenerointivaihetta, vaan eluentti itsessään regeneroi ioninvaihtomateriaalin. Edellä kuvattujen vaiheiden välillä voi myös olla useita pesuvaiheita.⁴⁰



Kaavio 3. Yksinkertaistettu kaaviokuva ioninvaihtoprosessista. Kuva on mukailtu viitteestä 42, s. 23 (Nasef M. M. & Ujang Z.).

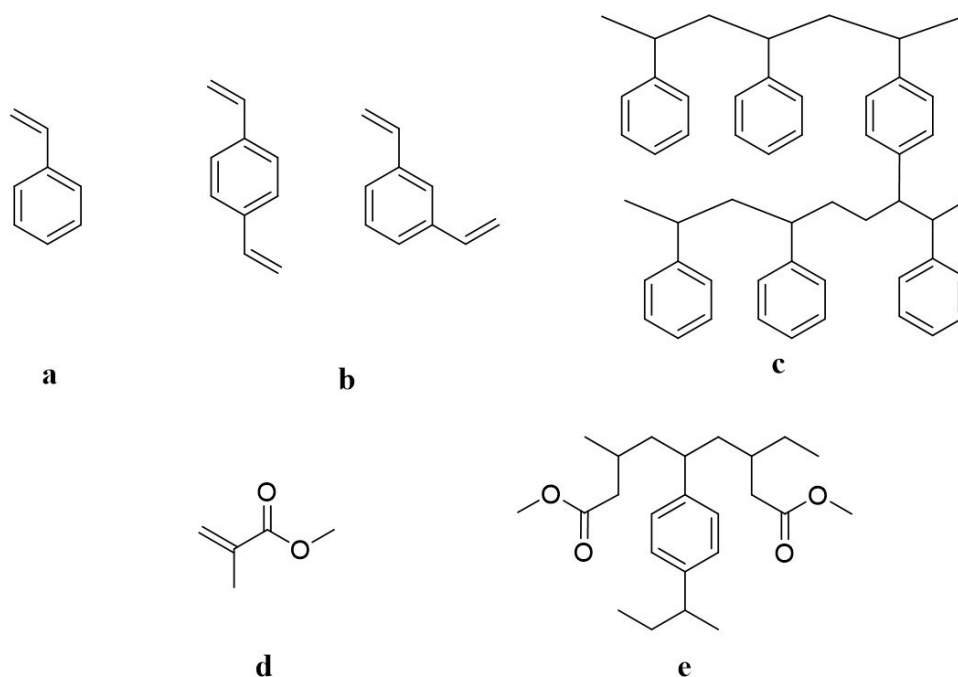
3.4.2 Ioninvaihtokapasiteetti

Ioninvaihtomateriaalien sovellusten suunnittelussa tärkeä käsite on niiden ioninvaihtokapasiteetti. Tätä voidaan hyödyntää ioninvaihtomateriaalien keskinäisessä vertailussa.⁴¹ Kapasiteetin yksikkö voidaan ilmaista ainemääränä (mmol) tai massana (mg) kuivan ioninvaihtomateriaalin massaa tai kostean materiaalin tilavuutta kohden.⁴⁰ Kapasiteetti kuitenkin ilmaistaan useimmiten ekvivalentteina (eq) ainemäärän tai massan sijaan. Tällöin kapasiteetti ilmaisee materiaalin saavutettavissa olevien funktionaalisten ryhmien suhdetta kuivan materiaalin massaun, meq/g, tai kostean materiaalin tilavuuteen, meq/ml.⁴¹

Ioninvaihtokapasiteetilla voi olla käyttökohteista ja määritystavasta riippuen useita erilaisia määritelmiä, joka voi hankaloittaa eri ioninvaihtomateriaalien vertailua keskenään. Ioninvaihtokapasiteetti voidaan kuitenkin yleisesti jaotella kokonais- eli maksimi-, efektiiviseen, dynaamiseen ja operointikapasiteettiin. Maksimikapasiteetti kuvaa vaihtuvien ionien kokonaisuutta ioninvaihtomateriaalin massaa kohden.⁴⁰ Efektiivisessä kapasiteetissa oletetaan että vain osa ioninvaihtomateriaalin funktionaalisista ryhmistä on dissosioitunut, jolloin kapasiteetti jää maksimikapasiteettia pienemmäksi.⁴¹ Dynaaminen kapasiteetti kuvaa tilannetta, jossa ioninvaihtomateriaalin ja liuoksen välille ei ole vielä syntynyt tasapainoa.⁴¹ Ioninvaihtomateriaalin operointikapasiteetti puolestaan kuvaa sen todellista kykyä adsorboida ioneja käytetyissä olosuhteissa. Siihen vaikuttavat materiaalin kokonaiskapasiteetti, materiaalin regenerointiaste, partikkelikoko, liuoksen koostumus, lämpötila ja kolonnin läpivirtaus.⁴⁰

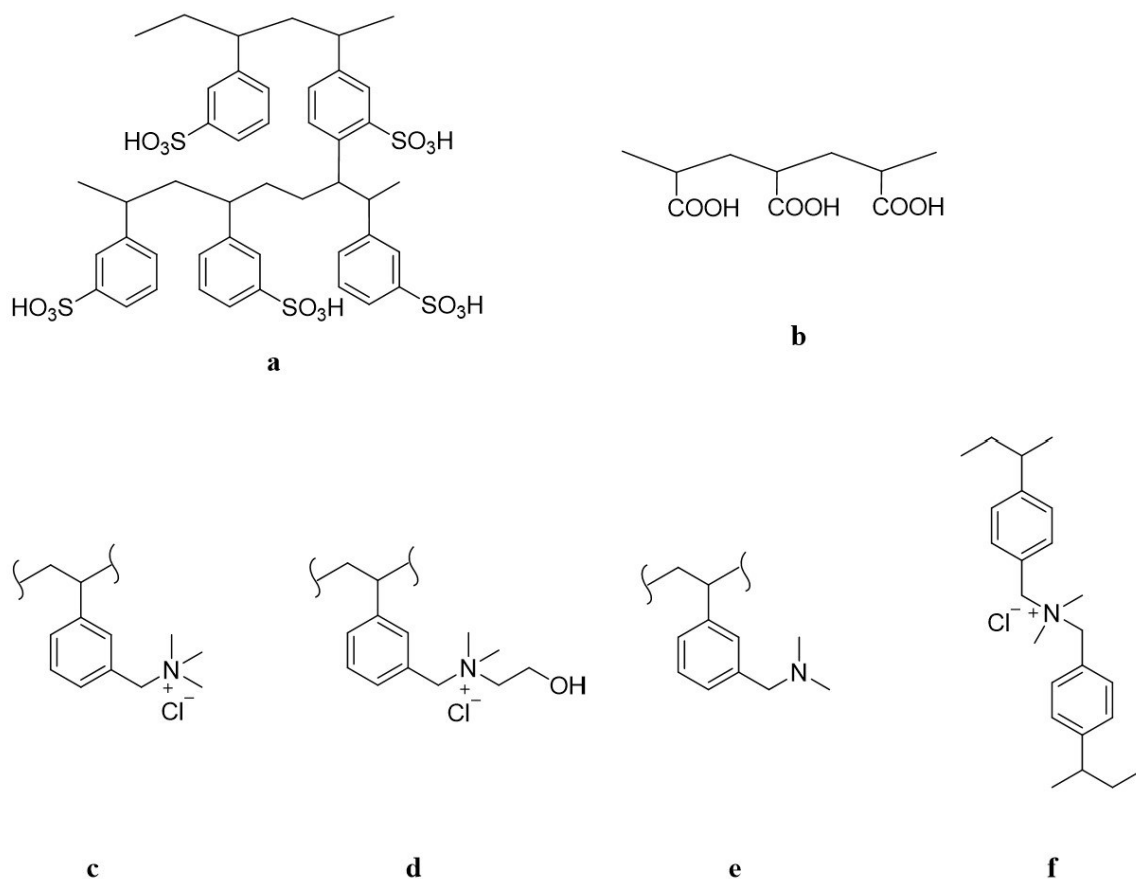
3.4.3 Ioninvaihtohartsit

Orgaanisia ioninvaihtomateriaaleja kutsutaan ioninvaihtohartseiksi. Ne koostuvat polymeerimatriisista ja siihen kiinnitetyistä funktionaalisista ryhmistä. Polymeerirungon materiaaleina voidaan käyttää esimerkiksi polystyreeniä tai polyakryyliä. Styreenin polymerisaatio tuottaa lineaarista polystyreeniä, joka on liukoista tolueniin ja tiettyihin muihin liuottimiin. Mikäli polymeroinnissa käytetään jonkin verran divinyylibentseeniä yhdessä styreenin kanssa, syntyy ristisilloitettua polymeeriä, joka on täysin liukenematonta. Hartsien polymeerirunkoina voidaan käyttää myös polyakryyliä, jota saadaan akrylaattien tai akrylonitriilin polymeroinnissa. Myös näiden tapauksessa ristisilloitukseen voidaan käyttää divinyylibentseeniä. Kuvassa 5 on esitetty erilaisia monomeerejä ja niistä koostuvia polymeerimatriiseja.⁴⁰



Kuva 5. **a.** Vinyylibensteenin eli styreenin, **b.** *p*-divinyylibentseenin ja *m*-divinyylibentseenin, **c.** ristosilloitetun polystyreenin, **d.** metyylimetakrylaatin ja **e.** ristosilloitetun polymetakrylaatin rakenne.⁴⁰

Ioninvaihtohartsien funktionaaliset ryhmät muodostetaan polymeerimatriisiin halutusta funktionaalisesta ryhmästä riippuen. Vahvasti happamien kationinvaihtohartsien funktionaalisena ryhmänä käytetään usein sulfonihappoa, joka saadaan aikaiseksi käsittelemällä polymeerimatriisia väkevällä rikki- tai klooririkkihapolla. Heikosti happamissa kationinvaihtohartseissa aktiivisina ryhminä toimivat karboksyyli-ryhmät voidaan muodostaa polymetyyliakrylaatin tai polyakrylonitriilin hydrolyysillä, jolloin saadaan poly(akrylihappo)matriisi. Anioninvaihtohartsien funktionaalisuus perustuu usein erilaisiin amiiniryhmiin. Hartsista voidaan tehdä heikosti tai vahvasti emäksinen valitsemalla sopiva amiini. Kuvassa 6 on esitetty eräiden happamien ja emäksisten anioninvaihtohartsien rakenteita.⁴⁰



Kuva 6. **a.** Vahvasti hapan kationinvaihtoharts **b.** Heikosti hapan kationinvaihtoharts **c.** Vahvasti emäksinen anioninvaihtoharts **d.** ja **e.** Heikosti emäksinen anioninvaihtoharts **f.** Heikosti emäksisen anioninvaihtohartsin aminoinnissa muodostunut ristosilloitettu, vahvasti emäksinen ryhmä.⁴⁰

3.4.3.1 Ioninvaihtohartsien käyttö jalometallien talteenotossa SER:sta

Ioninvaihtohartsien ominaisuuksia jalometallien talteenotossa sähkö- ja elektroniikkaromusta on tutkittu erityisesti kullan osalta.³⁴ Esimerkiksi matkapuhelinten piirilevyistä liuotettua kultaa on saatu talteen 95 % talteenottoasteella 99,9 %:sesti puhtaana liuksena käyttämällä Amberlite XAD-7HP-hartsia. Tutkimuksessa kulta liuotettiin elektrolyyttisesti tuotetulla kloorikaasulla, jonka jälkeen liuos syötettiin hartsilla pakatun kolonnin läpi. Harts otti talteen sekä kuparia että kultaa, josta johtuen kupari täytyi ottaa talteen liuksesta ennen kullan talteenottoa hartsilla.⁴³ Muita SER:sta saatavan kullan talteenotossa tutkittuja ioninvaihtomateriaaleja ovat esimerkiksi anioninvaihtomateriaalit Amberlite IRA 400Cl, jolla kulta otettiin talteen syanidikompleksina,⁴⁴ ja MTA 5011, joka otti kullan talteen tiosulfaattikompleksina.⁴⁵ Sekä Amberlite IRA 400Cl:n ja MTA 5011:n aktiivisina ryhminä toimivat kvaternääriset amiinit.^{44,45}

Perinteisten ioninvaihtohartsimenetelmien lisäksi kullan talteenotossa elektroniikkaromusta on tutkittu 3D-tulostettuja metallisieppareita. Tutkimuksessa käytettiin 3D-tulostusmenetelmänä selektiivistä lasersintrausta (engl. *selective laser sintering*, SLS). Sitä käyttämällä tutkittiin vaihtoehtoista ratkaisua ioninvaihtohartsien panos- ja kolonnimenetelmien rinnalle. Tutkimuksessa siepparit valmistettiin kokonaan nylon-12 -jauheesta. SLS-3D-tulostuksella sieppareihin saatiin muodostettua huokoinen verkkorakenne, jonka läpi kultaioneja sisältävä liuos voitiin syöttää. Nylonpohjaiset siepparit osoittautuivat hyvin selektiivisiksi kultaa kohtaan ilman erillistä funktionalisointia ioninvaihtohartsilla, sillä niillä saatiin talteen jopa 90,4 % kullasta. Talteenotto suoritettiin piirilevyliuotetta simuloivasta liuoksesta, eli se sisälsi kullan lisäksi suuria määriä Ni, Zn, Fe, Cu, Al, Cr, Pb ja Sn sekä pieniä määriä Pd ja Pt. Näistä ainoastaan kultaa saatiin talteen havaittava määrä. Talteenottoa tutkittiin myös liuotetusta piirilevyromusta, josta talteenotto osoittautui selektiiviseksi kultaa kohtaan. Tutkimuksessa 3D-tulostettujen metallisieppareiden eduiksi todettiin kullan helppo erotus suoraan liuotteesta sekä sieppareiden skaalattavuus esimerkiksi teollisten prosessien tasolle.⁴⁶

3.4.4 Zeoliitit

Zeoliitit kuuluvat epäorgaanisiin ioninvaihtomateriaaleihin, joihin lukeutuu lisäksi eräät liukenemattomat metallioksidit ja metallisuolat. Zeoliitteja pidetään kuitenkin epäorgaanisista ioninvaihtomateriaaleista tavanomaisimpina. Ne ovat hydratoituneita aluminosilikaatteja, joilla on huokoinen kiderakenne. Zeoliiteilla on useita erilaisia rakenteita, joista osa esiintyy luonnossa (kuva 7) ja osa on synteettisesti valmistettuja.⁴¹



Kuva 7. Luonnossa esiintyvä zeoliitti. Kuvan käyttöoikeus: CC BY-SA 4.0, Osama Shukir

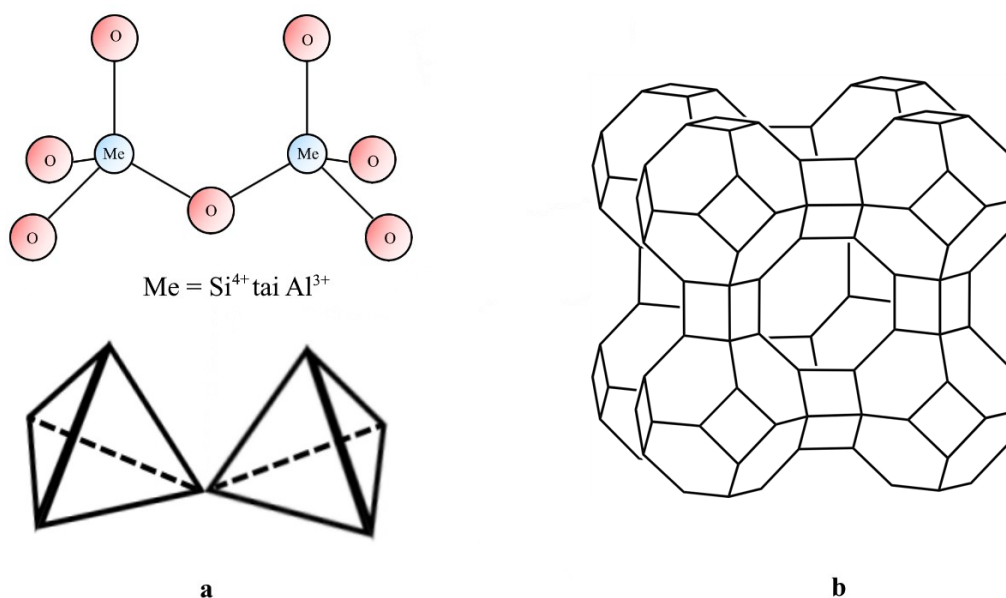
Muhammed Amin FRCP(Glasg) - Own work,

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>

Orgaanisiin ioninvaihtimiin verrattuna zeoliiteilla on hyvin järjestäytynyt kiderakenne ja korkeampi termien stabiilius, jonka lisäksi ne sietävät paremmin radioaktiivista säteilyä. Zeoliittien mekaaninen ja kemiallinen stabiilius on kuitenkin heikompi kuin orgaanisilla ioninvaihtomateriaaleilla. Ioninvaihdon lisäksi zeoliitteja voidaan hyödyntää myös esimerkiksi katalyysissä ja molekyylliseuloina. Luonnossa esiintyvät zeoliitit eivät ole kovin selektiivisiä tiettyjä ioneja kohtaan, mutta jotkin synteettiset materiaalit voivat olla hyvinkin selektiivisiä.⁴¹

3.4.4.1 Zeoliittien rakenne

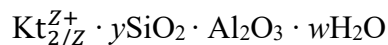
Zeoliitit koostuvat toisiinsa liittyneistä tetraedrisistä MeO_4 -yksiköistä, joissa Me voi olla joko Si^{4+} tai Al^{3+} . Happiatomit sijoittuvat näiden yksiköiden ”nurkkiin” ja ovat liittyneet kahteen Me-atomiin muodostaen jatkuvan kolmiulotteisen verkkorakenteen (kuva 8).⁴¹



Kuva 8. a. Havainnollistava kuva zeoliitin SiO_4 - ja AlO_4^- -tetraedreistä. Kuva on viitteestä 47, s. 45 (Zoubida, L. ja Hichem, B.) b. Esimerkki LTA-tyyppin zeoliitin kolmiulotteisesta rakenteesta. Kuvan käyttöoikeus: CC BY-SA 4.0, Nao1958 - Own work,

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>.

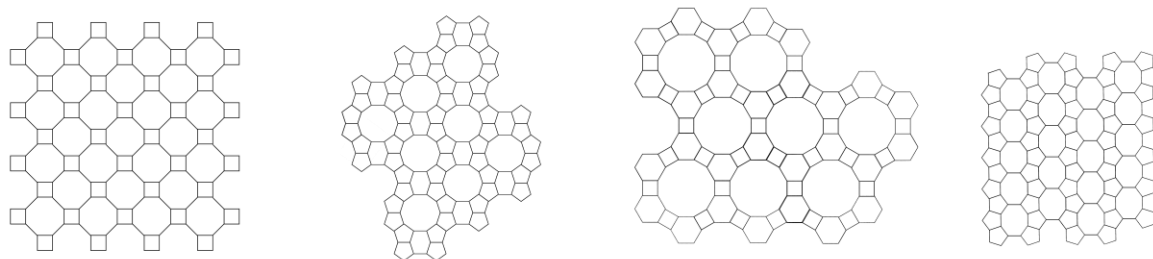
Zeoliittien yleinen kemiallinen kaava on



jossa Kt on kationi, joka omaa varauksen Z, y kuvaa kyseisen zeoliitin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -suhdetta ja w hydratoituneen zeoliitin sisältämän veden määrää. Alumiini-ionit zeoliitin rakenteessa johtavat negatiivisen varauksen ylimäärään. Tällöin varauksen tasapainottamiseksi zeoliitin rakenteessa esiintyy kationeja, kuten H^+ tai Na^+ . Kationit eivät kuitenkaan ole tietyissä kohdissa zeoliitin kiderakennetta, vaan ne sijaitsevat zeoliitin kanavissa. Zeoliittien ioninvaihtominaisuudet perustuvatkin piin osittaiseen korvautumiseen alumiinilla, joka johtaa vaihdettavissa olevien kationien läsnäoloon.⁴¹

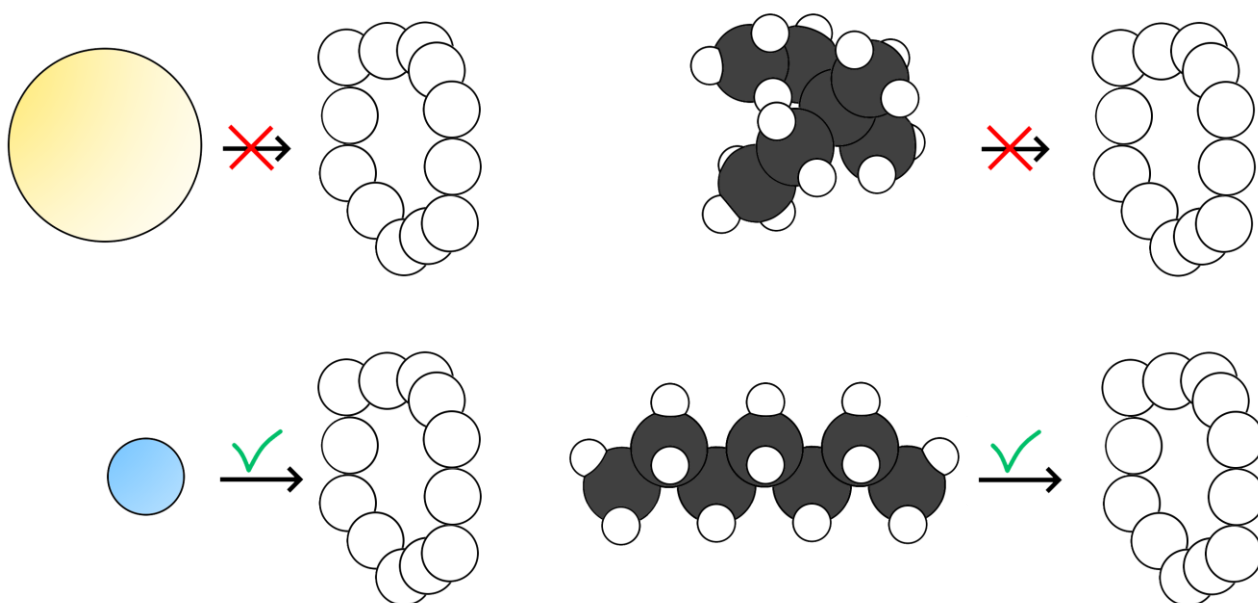
Zeoliiteilla esiintyy luonnossa 40–50 erilaista rakennetta, jonka lisäksi on olemassa useita synteettisesti valmistettuja rakenteita. Kuvassa 9 on esitetty erilaisia mahdollisia rakenteita,

jotka muodostavat zeoliittien jatkuvan, kanavoituneen rakenteen. Huokosten välillä olevien kanavien halkaisijat ovat tavanomaisesti 4–7 Å mutta voivat olla jopa 20 Å. Huokosen koon ajatellaan määräytyvän kanavien muodostavien happiatomien lukumäärän mukaan.



Kuva 9. Esimerkkejä mahdollisista zeoliittien kaksikulotteisista verkkorakenteista. Kuva on mukailtu viitteestä 41, s. 34 (Zagrodini A.).

Kuten kuvasta 9 nähdään, tämä happiatomien lukumäärä on jokaiselle zeoliittimateriaalille ominainen ja pysyy vakiona saman zeoliitin rakenteessa. Zeoliitin huokoisen rakenteen korkea järjestäytyneisyys erottaa sen orgaanisista ioninvaihtimista, joiden rakenne on useimmiten hyvin epäjärjestäytynyt. Zeoliitin muuttumattoman huokoskoon ansiosta niitä voidaan hyödyntää myös sorbenttimateriaaleina tai sovelluksissa, joissa halutaan selektiivisesti käsitellä tai ottaa talteen tietyn kokoisia molekyylejä tai ioneja (kuva 10).⁴¹



Kuva 10. Havainnollistava kuva zeoliittien rakenteen kokoselektiivisyydestä. Kanavan läpimitta sallii ainoastaan tietyn kokoisien ionin tai molekyylin läpikäymisen jättäen liian isot ionit ja isot tai haaroittuneet molekyylit rakenteen ulkopuolelle. Kuva on mukailtu viitteestä 41, s. 36 (Zagrodini A.).

Zeoliitin sisältämä vesi sekä alumiiniatomien varausta tasapainottavat kationit esiintyvät zeoliitin kanavissa. Tämän ansiosta nämä kationit voidaan korvata toisella, vastaavan varauksen omaavilla kationeilla. Tämä korvautuminen on stoikiometrinen ja reversiibeli, eli zeoliitit ovat ioninvaihtomateriaaleja. Zeoliittien ominaisuuksia voidaan räätälöidä sovellusten tarpeiden mukaan muokkaamalla Si/Al-suhdetta. Esimerkiksi kasvattamalla suhdetta voidaan saavuttaa korkeampi termien stabiilius, parempi happamien olosuhteiden sietokyky ja hydrofobisuus. Tällöin kuitenkin materiaalissa olevien vaihdettavien ionien määrä vähenee, joka johtaa alhaisempaan ioninvaihtokapasiteettiin.⁴¹

3.4.4.2 Zeoliittien käyttö haitallisten aineiden talteenotossa

Zeoliittien käyttöä sorbenttimateriaaleina eri sovelluksissa on tutkittu laajalti. Niillä on poistettu onnistuneesti raskasmetalleja maaperästä⁴⁸ ja jätevesistä,⁴⁹ jonka lisäksi ne soveltuvat radionuklidien poistoon vesistä.⁵⁰ Luonnollisten ja synteettisten zeoliittien lisäksi myös erilaisilla ioneilla tai pinta-aineilla muokattujen zeoliittien ominaisuuksia on tutkittu edellä mainituissa sovelluksissa. Yleisesti ottaen zeoliittien muokkauksella voi olla mahdollista saavuttaa korkeampi affiniteetti raskasmetalleille,⁵¹ kasvattaa materiaalin adsorptio-kapasiteettia^{49,50} ja selektiivisyyttä.⁵⁰

Erityisesti matalan Si/Al-suhteen omaavien zeoliittien rakenne hylkii anioneita, jonka vuoksi niiden hyödyntäminen anionisten raskasmetallien, kuten kromaatteina esiintyvän kromin tai arsenaatteina esiintyvän arseenin, poistamiseen ei ole yhtä suoraviivaista kuin kationisten raskasmetallien. Zeoliittien ominaisuuksia ollaan kuitenkin onnistuttu muokkaamaan siten, että niillä on kyetty poistamaan kromaatteja, arsenaatteja, radioaktiivisia uranyyli-ioneja sekä joitain epämetalli-ioneja, kuten jodideja, fosfaatteja ja nitraatteja. Zeoliitteja voidaan muokata esimerkiksi pinta-aktiivisilla aineilla (engl. *surfactant modified zeolite*), zeoliittien pinnan funktionalisoinnilla ja zeoliitin metallimuokkauksella (engl. *metal modified zeolites*). Tällä tavoin zeoliitin affiniteettia anioneja kohtaan voidaan kasvattaa.⁵²

3.4.4.3 Zeoliittien käyttö kriittisten raaka-aineiden talteenotossa

Raskasmetallien ja radionuklidien talteenoton lisäksi zeoliittien ominaisuuksia on tutkittu kriittisten raaka-aineiden talteenotossa. Esimerkiksi harvinaisista maametalleista lantaania, ceriumia, yttriumia, terbiumia, praseodyymiä ja europiumia on saatu talteen käyttämällä Molecular Sieves 13x -zeoliittia. Näistä La, Ce ja Pr saatiin talteen 90 % saannoilla. Maksimiadsorptiokapasiteetit olivat vastaavasti $6,04 \pm 0,21$; $4,86 \pm 0,18$; $5,80 \pm 0,27$; $2,59 \pm 0,11$; $4,36 \pm 0,12$ ja $2,30 \pm 0,09$ mg/g lantaanille, ceriumille, yttriumille, terbiumille, praseodyymille ja europiumille.⁵³

Zeoliitteja on tutkittu myös koboltin talteenotossa. Díez *et al.*⁵⁴ selvittivät kahden eri kaupallisen zeoliittimateriaalin, X-tyyppisen 13XBFK ja Y-tyyppisen NaYBFK, talteenottokykyä kobolttia ja litiumia kohtaan. Talteenotto suoritettiin synteettisestä liuoksesta, joka sisälsi litiumkloridia (LiCl) ja kobolttinitraattia (Co(NO₃)₂). Tutkimuksessa havaittiin, että molemmat zeoliittimateriaalit kykenivät ottamaan kobolttia talteen melko selektiivisesti ja lähes kvantitatiivisesti. Kobolttia saatiin parhaimmillaan talteen yli 99 %, kun litiumia taas saatiin talteen alle 30 %. Adsorptiokapasiteetin maksimi koboltille oli X-tyypin zeoliitilla 22,16 mg g⁻¹. Tulosten perusteella molemmat zeoliittimateriaalit voisivat mahdollisesti soveltua koboltin selektiiviseen talteenottoon esimerkiksi litiumioniakkujen kierrätysprosessissa.⁵⁴

Indiumin talteenottoa on tutkittu zeoliiteilla, jotka on valmistettu hyödyntämällä alumiinikuonaa ja lasijätettä. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää kahden jätevirran yhdistämistä zeoliitin syntetisoimiseksi ja kyseisen zeoliitin käyttöä kriittisen raaka-aineen, indiumin, talteenottoon esimerkiksi nestekidenäyttöjätteestä. Tutkimuksessa onnistuttiin valmistamaan zeoliittimateriaali edellä mainituista jäteaineista. Materiaalin adsorptio-ominaisuuksia tutkittiin käyttämällä synteettistä liuosta, joka sisälsi indiumia ja tinaa. Syntetisoidulla zeoliitilla saatiin talteen yli 93 % sekä indiumia että tinaa.⁵⁵

4 Atomiemissio metallianalytiikassa

Atomiemissiossa virittyneen atomin viritystila purkautuu, ja tämä havaitaan fotonin emittoitumisena. Atomin viritystila voidaan saada aikaan esimerkiksi liekin, plasman, valokaaren tai kipinän tuottamalla korkealla lämmöllä. Atomiemissiospektrometriassa näitä fotoneita hyödynnetään kvalitatiivisessa ja kvantitatiivisessa alkuaineanalyysissä.⁵⁶

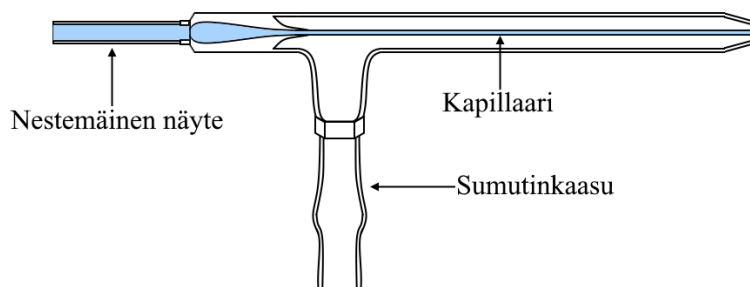
Atomiemissio tapahtuu korkeassa lämpötilassa, jonka ansiosta emissiomenetelmät ovat vähemmän alttiita kemiallisille häiriöille. Lisäksi, samojen viritysolosuhteiden käyttö riittää tuottamaan hyvän emissiospekttrin useimmille alkuaineille. Tämä mahdollistaa usean alkuaineen spektrin määrittämisen samanaikaisesti. Eräs atomiemissiospektrometriassa laajalti hyödynnetty laite on induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometri (engl. *inductively coupled plasma – optical emission spectrometer*, ICP-OES).⁵⁶ Sitä voidaan hyödyntää muun muassa SER:n karakterisoinnissa.⁵⁷

4.1 ICP-OES-laitteisto

4.1.1 Näytteensyöttö

ICP-OES:lla analysoitavat näytteet ovat tavanomaisesti liuoksia. Näytteiden on kuitenkin oltava hyvin pieninä pisaroina, jotta ne voidaan analysoida. Näyteliuos muutetaan aerosoliksi sumuttimella. Useimmat ICP-sumuttimet ovat pneumaattisia sumuttimia. Niissä neste hajotetaan aerosoliksi nopeasti virtaavalla argonkaasulla. Optimaalinen kaasuvirtaus ICP-laitteiden pneumaattisilla sumuttimilla on n. 1 L min⁻¹.^{56,58}

Eräs yleisimmistä sumutintyypeistä on konsentrinen sumutin (kuva 11). Tällaisessa sumuttimessa näyteliuos tulee sumuttimelle kapillaariputkessa. Sumuttimen päässä on alhaisen paineen alue, joka aiheutuu kapillaarin pään ohi nopeasti virtaavasta kaasusta. Alhainen paine yhdessä nopeasti virtaavan kaasun kanssa tekevät näyteliuksesta aerosolin. Muita pneumaattisia sumutintyyppisiä ovat mikrokonsentrinen sumutin, ristivirtaussumutin ja Babingtonin sumutin.⁵⁸



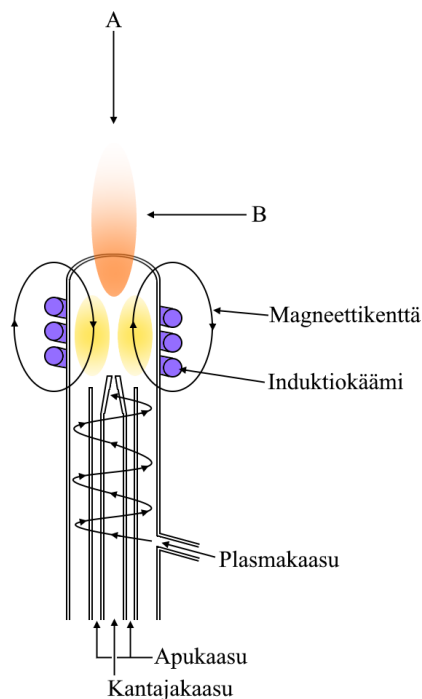
Kuva 11. Havainnollistava kuva konsentrisesta sumuttimesta.

Kuva mukailtu viitteestä 56, s. 233 (Skoog, D. *et al.*).

Sumuttimella muodostettu näyteaerosoli ohjataan sumutinkammioon, joka poistaa suurimmat pisarat aerosolista ja tasaa näyteliuoksen pumppaamisesta mahdollisesti aiheutunutta pulssittumista. ICP-OES:illa käytettävät sumutinkammiot yleensä päästävät plasmään pisarat, joiden halkaisija on n. 10 μm tai alle. Tyypillisillä sumuttimilla tämä kokoluokka kattaa 1–5 % sumutetusta näytteestä. Loput näyteaerosolista, eli n. 95–99 %, lasketaan sumutinkammiosta jäteastiaan.⁵⁸

4.1.2 Plasmasoihtu

ICP-OES:ssa virityslähteenä toimii plasma. Plasma on sähköä johtava kaasumainen seos, joka sisältää merkittäviä määriä kationeja ja elektroneja. Emissioanalyysissä käytetään usein argonplasmaa. ICP-OES-laitteessa plasmalähteenä toimii plasmasoihtu, joka koostuu kolmesta sisäkkäisestä putkesta.⁵⁶ Näistä kaksi ulointa on valmistettu kvartsista ja sisin, jota kutsutaan injektoriksi, voi olla keraaminen tai kvartsinen.⁵⁸ Kahden ulomman putken läpi virtaa puhdas argonkaasu ja injektorin läpi virtaa näyteaerosoli argonin kantamana. Uloimman putken yläosaa kiertää induktiokäämi, johon saa virran radiotaajuusvirtalähteeltä (engl. *radio-frequency*, RF). Virtaavan argonkaasun ionisaatio käynnistetään kipinällä. Muodostuvat ionit ja elektronit vuorovaikuttavat induktiokäämin tuottaman muuttuvan magneettikentän kanssa, jonka seurauksena ne alkavat virrata rengasmaisella radalla. Ionien ja elektronien vastustus tätä varausvirtausta vastaan saa aikaan plasman kuumenemisen. Plasman lämpötila voi korkeimmillaan olla jopa 10 000 K. Kuvassa 12 on esitetty plasmasoihdun rakenne.⁵⁶



Kuva 12. Esimerkki induktiivisesti kytketystä plasmaslähteestä. A on aksiaalinen mittaussuunta ja B on radiaalinen mittaussuunta.

Kuva mukailtu viitteestä 56, s. 232 (Skoog, D. *et al.*).

4.1.3 Optiikka ja ilmaisimet

Plasmassa tapahtuva emissio voidaan havainnoida plasman suuntaisesti eli aksiaalisesti (A kuvassa 12), plasmaan nähden kohtisuorasti eli radiaalisesti (B kuvassa 12) tai samanaikaisesti molemmista suunnista. Mittaussuunnasta riippumatta plasmassa muodostuva säteily ohjataan kohdentavalla linssillä ICP-OES:n optiseen järjestelmään.⁵⁸ Emissiospektroskopiassa käytettävät laitteistot voidaan luokitella kolmeen eri tyyppiin, jotka ovat sekventiaalinen, samanaikainen monikanavainen ja Fourier-muunnoslaitteisto. Näistä Fourier-muunnoslaitteistot eivät ole yleisessä käytössä atomiemissiospektrometriassa.⁵⁶

Sekventiaalisissa laitteistoissa plasmalta tuleva säteily erotellaan aallonpituuksien perusteella käyttämällä hilaa. Monialkuaineanalyyseissä joko hilaa tai poistumisrakoa liikutetaan, jotta kaikki halutut aallonpituudet saadaan mitattua. Ilmaisimena tällaisissa laitteistoissa käytetään valomonistinputkea, jonka toiminta perustuu vakuumputkessa olevaan valoherkkään materiaaliin.⁵⁸

Monikanavaisissa laitteistoissa on joko polykromaattori tai spektrografi. Polykromaattoreiden ilmaisimina toimivat valomonistinputket ja spektrografien ilmaisimina joko CID- (*Charge-injection device*) tai CCD-ilmaisimet (*Charge-coupled devices*), jotka ovat valoon reagoivia puolijohdeilmaisimia. Polykromaattoreissa valo erotellaan hilan avulla kuten monokromaattorissa, mutta eri aallonpituuksille on omat poistumisrakonsa ja ilmaisimensa. Tällaisella laitteistolla monta alkuainetta voidaan analysoida samanaikaisesti.^{56,58}

4.2 Mittaaminen ICP-OES:lla

4.2.1 Määritettävät alkuaineet

ICP-OES:lla voidaan periaatteessa määrittää kaikkia metallisia alkuaineita sekä joitain epämetalleja kuten klooria, bromia, jodia ja rikkiä. Kuitenkin esimerkiksi alkalimetallien määrityksessä esiintyy kaksi merkittävää haastetta. Plasmaemission käyttöolosuhteissa on tehtävä kompromisseja, jotta mahdollisimman monta alkuainetta voidaan määrittää kerralla samoissa olosuhteissa. Tämä johtaa siihen, että useimpien muiden alkuaineiden määrittämiseen sopivat olosuhteet eivät sovellu alkalimetalleille. Lisäksi litiumin, kaliumin, rubidiumin ja cesiumin merkittävimmät emissioaallonpituudet sijaitsevat NIR-alueella. Tämä johtaa havaitsemisongelmiin useilla plasmaemissiospektrometreilla, jotka on suunniteltu pääasiassa ultraviolettisäteilyn havaitsemiseen. Tällaisten ongelmien johdosta plasmaemissiota voidaan pääasiassa hyödyntää n. 60 alkuaineen määrittämisessä.⁵⁶

4.2.2 Häiriöt

Plasman käyttö näytteen atomisointiin johtaa siihen, että kemiallisia häiriöitä ja matriisivaikutuksia ei esiinny yhtä paljon kuin muilla atomisointimenetelmillä. Alhaisilla analyyttipitoisuuksilla argonionien ja elektronien rekombinaation aiheuttama taustaemissio voi kuitenkin olla merkittävä. Tällaisessa tilanteessa tarvitaan spektrin taustan korjaamista, joka suoritetaan mittaamalla taustaemission voimakkuus tutkittavan aallonpituuden ylä- ja alapuolelta. Joissain laitteissa mittausohjelmisto voi suorittaa taustankorjauksen automaattisesti.⁵⁶

Eräs yleinen häiriötyyppi ICP-OES:lla on spektraalihäiriö. Koska useiden alkuaineiden ICP-spektrit sisältävät useita emissioaallonpituuksia, on mahdollista että tiettyjen alkuaineiden jotkin aallonpituudet ovat osittain päällekkäin. Tämän välttämiseksi tarvitaan tieto mitattavan näytteen mahdollisesti sisältämistä alkuaineista.⁵⁶

KOKEELLINEN OSA

5 Työn tarkoitus

Työssä on tarkoituksena selvittää zeoliittien käyttömahdollisuuksia kriittisten raaka-aineiden talteenotossa. Aluksi määritetään viiden eri zeoliittimateriaalin talteenottoasteet synteettisiä näytteitä hyödyntäen, 68 eri alkuaineen suhteen. Näistä jatkokokeisiin valitaan kaikkein selektiivisin materiaali, jonka talteenotto-ominaisuudet määritetään tarkemmin käyttämällä liuotettua komponenttijätettä. Näytteenä oleva komponenttimateriaali havaitaan tantaalipitoiseksi, jonka suhteen suoritetaan näytteen liuotuksen optimointi. Talteenotossa optimoidaan aluksi talteenottoliuoksen rikkihappopitoisuus ja tätä pitoisuutta käytetään kontaktiajan vaikutuksen sekä materiaalin maksimikapasiteetin määrittämisessä. Lopuksi tehdään alustavaa kartoitusta tantaalin poistoon sopivista eluenteista.

6 Käytetyt laitteet ja reagenssit

Työssä käytetyt laitteet ja niiden valmistajat on esitetty taulukossa 6. Erinäisiin laimennoksiin ja pesuihin käytettiin ultrapuhdasta vettä. Näytteiden alkuainepitoisuudet mitattiin ICP-OES:lla, ja mittauksissa käytetyt parametrit kyseiselle laitteelle on esitetty taulukossa 7. Kiinteän näytemateriaalin liuotuksissa käytettiin ultraäänihaudetta, ja talteenottokokeiden kiinteä-neste-seosten erottamisessa sentrifugia. Vesifaasin ja orgaanisen faasin sekoitukset suoritettiin ravistelijalla.

Taulukko 6. Käytetyt laitteet ja niiden valmistajat

Laite	Valmistaja/malli
Ultrapuhtaan veden järjestelmä	ELGA PURELAB® Ultra
Laboratoriovaaka	KERN ABJ-NM/ABS/N
pH-mittari	WTW inoLab pH 720
ICP-OES	PerkinElmer Optima 8300
Ultraäänihaude	Elma Elmasonic P
Sentrifugi	Thermo Scientific Function Line Heraeus Labofuge 400 Centrifuge
Ravistelija	Stuart Flask Shaker SF1

Taulukko 7. ICP-OES-parametrit

Parametri	Arvo
Plasmakaasun virtausnopeus	8 L min ⁻¹
Apukaasun virtausnopeus	0,2 L min ⁻¹
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,60 L min ⁻¹
RF-teho	1500 W
Näytteen syötön nopeus	1,50 mL min ⁻¹

Mittauksia varten valmistetut kalibroitistandardit ja synteettiset talteenottoliuokset valmistettiin PerkinElmerin sertifioiduista 10 µg mL⁻¹ moni- ja 1000 µg mL⁻¹ yksittäisalkuainestandeista. Työssä käytettiin pro analysis-puhtausasteen happoja, kuitenkin pois lukien boorihappo, jonka puhtausaste kiinteänä oli 99,99 %. Testatuille zeoliittimateriaaleille ei oltu ilmoitettu puhtausasteita. Reagenssit valmistajineen ja puhtausasteineen on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Käytetyt reagenssit, niiden valmistajat tai toimittajat sekä puhtausasteet

Reagenssi	Valmistaja/toimittaja	Puhtauste
Multi-Element Calibration Standard 2, 3, 4 ja 5	PerkinElmer	TruQ™ms
Vetykloridihappo	Honeywell Fluka	p.a.
Typpihappo	Honeywell Fluka	p.a.
Rikkihappo	Honeywell Fluka	p.a.
Fluorivetyhappo	Sigma-Aldrich	p.a.
Boorihappo	Alfa Aesar	99,99 %
Molecular sieves, 13x	Sigma-Aldrich	ei ilmoitettu
Zeolite β	Thermo Scientific	ei ilmoitettu
Zeolite ferrierite	Thermo Scientific	ei ilmoitettu
Zeolite Y	Thermo Scientific	ei ilmoitettu
Zeolite ZSM-5	Thermo Scientific	ei ilmoitettu
Kaliumfluoridi	Fluka	> 99,0 %
MIBK	Sigma-Aldrich	≥ 99,9 %
Etanoliamiini	Riedel-de Haën	99 %
Dinatrium-EDTA	Riedel-de Haën	99 %

7 Laskukaavat

7.1 Analytiikan luotettavuus

Tulosten luotettavuuden analysoimiseksi kvantitatiivisella mittausmenetelmällä mitatuille analyyteille laskettiin toteamis- (*Level of detection*, LOD) ja määritysrajat (*Level of quantitation*, LOQ). Toteamisraja on se nollatasosta merkittävästi poikkeava pitoisuus, jolla voidaan osoittaa analyytin läsnäolo näytteessä. Määritysraja taas on pienin analyyttipitoisuus, joka voidaan määrittää näytteestä tietyllä luotettavuudella. Tässä työssä toteamisrajana käytettiin

$$\text{LOD} = \frac{3s_B}{B}, \quad (1)$$

missä s_B on korrelaatio-suoran leikkauspisteen virhe ja B on korrelaatio-suoran kulmakerroin. Vastaavasti määritysrajana käytettiin

$$\text{LOQ} = \frac{10s_B}{B}. \quad (2)$$

7.2 Talteenottoasteen määrittäminen

Talteenotto-% laskettiin seuraavasti:

$$\text{talteenotto-\%} = \left(1 - \frac{C_l}{C_a}\right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

missä C_a on liuoksen konsentraatio (mg L^{-1}) ennen talteenottoa ja C_l on liuoksen konsentraatio talteenoton jälkeen (mg L^{-1}).

Mittaustulokset on ilmoitettu rinnakkaismääritysten keskiarvoina

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i)}{n}, \quad (4)$$

missä \bar{x} on keskiarvo, x_i on yksittäisen mittaustuloksen arvo ja n on mittausten lukumäärä. Tulosten virheenä on ilmoitettu tulosten keskihajonta

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (5)$$

missä \bar{x} on keskiarvo, x_i on yksittäisen mittaustuloksen arvo ja n on mittausten lukumäärä.

Alkuaineen pitoisuuden muutos talteenotossa ΔC (mg L^{-1}) voidaan laskea talteenottoliuoksen konsentraatiolla ennen talteenottoa (C_a) ja talteenoton jälkeen (C_l):

$$C_l - C_a = \Delta C. \quad (6)$$

Talteenotossa liuenneen alkuaineen massa m_A (mg) voidaan laskea alkuaineen pitoisuuden muutoksen ja liuostilavuuden V (L) avulla:

$$\Delta C \cdot V_s = m_A. \quad (7)$$

Näiden avulla on mahdollista määrittää liuenneen alkuaineen osuus zeoliitin massasta:

$$\frac{m_A}{m_Z} \cdot 100 \% = \text{liuenneen alkuaineen \% -osuus zeoliitista}, \quad (8)$$

missä m_Z on zeoliitin massa (mg).

7.3 Adsorptiokapasiteetin määrittäminen

Talteenottomateriaalin adsorptiokapasiteetti tasapainossa Q_e (mg g^{-1}) määritettiin talteenottoliuoksen alku- ja tasapainopitoisuuksien erotuksen ja liuostilavuuden tulo suhteena adsorptiomateriaalin massa, eli

$$Q_e = \frac{(C_a - C_e) \cdot V}{m_Z}, \quad (9)$$

missä C_a on talteenottoliuoksen alkupitoisuus (mg L^{-1}) C_e on talteenottoliuoksen tasapainopitoisuus (mg L^{-1}).

Talteenottomateriaalin maksimikapasiteetti määritettiin Langmuirin adsorptioisotermin lineaarisella muodolla:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}b} + \frac{C_e}{Q_{max}}, \quad (10)$$

jossa Q_{max} on adsorptiokapasiteetin maksimi ja b kuvaa adsorptioenergiaa (L mg^{-1}).

7.4 Eluointi

Eluoinnin saanto laskettiin seuraavasti:

$$\frac{C_l \cdot r \cdot V}{m_A} \cdot 100 \% = \text{eluoinnin saanto-}\%, \quad (11)$$

missä C_l on eluentin alkuainepitoisuus eluoinnin jälkeen (mg L^{-1}), r on näytteen laimennussuhteen käänteisluku, V on eluentin tilavuus (ml) ja m_A on zeoliittiin sitoutuneen alkuaineen massa (mg).

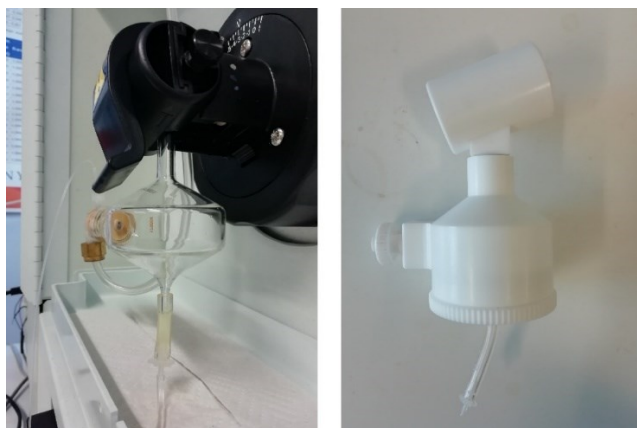
8 Analytiikka

Zeoliittimateriaalien talteenottookykyjä kartoitettaessa hyödynnettiin semikvantitatiivista mittaustulosta. Tällä tavoin voitiin analysoida suuri määrä näytteitä nopeasti riittävällä tarkkuudella. Zeoliittien alkukartoitusten jälkeen kuitenkin siirryttiin käyttämään kvantitatiivista mittaustulosta, jota käytettiin kaikissa lopuissa kokeellisen osan mittauksissa.

8.1 Mittausmetodi

Mittausmetodiin valittiin analysoitaviksi ne alkuaineet, joita komponenttiliuotusten semikvantitatiivisten mittaustulosten perusteella näytteestä oli liennut merkittävinä pitoisuuksina. Nämä alkuaineet olivat Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, Si, Sb, Sn, Nd, Ta, Zr ja Ti. Ne päätettiin jakaa kahteen kalibrointisarjaan niiden vaatiman happotaustan mukaan. Näytteiden taustaa vastaavaa 0,5 M H₂SO₄-taustaa käytettiin 1. kalibrointisarjan liuoksissa, ja siihen sisältyivät alkuaineet Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn. Loput alkuaineet eli Si, Sb, Sn, Nd, Ta, Zr, ja Ti sisällytettiin niiden säilyvyyden varmistamiseksi 2. kalibrointisarjaan, jonka taustana oli 10 % HCl. Molemmissa sarjoissa standardien pitoisuudet olivat 0; 0,1; 1; 5 ja 10 mg L⁻¹.

Mittauksissa käytettiin GemCone -sumutinta ja syklonista sumutinkammiota (kuva 13). Sumutinkammiona käytettiin muutoin lasista sumutinkammiota, paitsi eluointikokeiden näytteiden tapauksessa. Osassa näistä näytteistä oli korkea fluoriditausta, jonka vuoksi päätettiin käyttää teflonista sumutinkammiota (kuva 13).



Kuva 13. Lasinen sykloninen sumutinkammio (vas.) ja tefloninen sykloninen sumutinkammio (oik.).

8.2 Tulosten luotettavuus

ICP-OES-analytiikan luotettavuuden varmistamiseksi jokaiselle alkuaineelle valittiin 2 tai 3 mittausaallonpituutta, jotka on listattu taulukkoon 9. Näin voitiin vertailla eri mittausaallonpituuksia ja valita niistä paras kalibrointien regressioiden korrelaatiokertoimien sekä laadunvarmistus-, eli QC-näytteiden (*Quality control*) mittaustulosten avulla. Valitut mittausaallonpituudet on esitetty taulukossa 9 lihavoituna ja niille on esitetty regressiokorrelaatiokerroin sekä LOD- ja LOQ-arvot.

Taulukko 9. Kvantitatiivisen metodin alkuainekohtaiset mittausaallonpituudet, korrelaatiokertoimet (R) sekä LOD- ja LOQ-arvot

Alkuaine	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
λ (nm)	396,153	317,933	267,716	327,393	238,204	285,213	257,610	231,604
	394,401	315,887	283,563	324,752	259,939	280,271	259,372	221,648
R	0,99995	0,99987	0,99986	0,99993	0,99995	0,99942	0,99998	0,99935
LOD (mg L⁻¹)	0,058	0,093	0,101	0,070	0,061	0,210	0,040	0,221
LOQ (mg L⁻¹)	0,194	0,310	0,338	0,234	0,203	0,699	0,135	0,738
Alkuaine	Zn	Si	Sb	Sn	Nd	Ta	Zr	Ti
λ (nm)	206,200	251,611	206,836	189,927	406,109	226,230	343,823	334,940
	213,857	212,412	217,582	235,485	401,225	240,063	339,197	336,121
						233,198	257,139	337,279
R	0,99942	0,99205	0,99992	0,99997	0,99999	0,99997	0,99990	0,99999
LOD (mg L⁻¹)	0,209	0,778	0,080	0,044	0,017	0,044	0,088	0,016
LOQ (mg L⁻¹)	0,698	2,594	0,265	0,148	0,058	0,147	0,294	0,052

Tulosten luotettavuutta arvioitiin QC-näytteiden sekä toteamis- (kaava 1) ja määritysrajojen (kaava 2) avulla. QC-näytteet oli jaettu kalibrointistandardien tapaan kahteen ja ne sisälsivät vastaavat analyytit, eli QC1-näyte sisälsi alkuaineet Al – Zn ja QC2-näyte sisälsi alkuaineet Si – Ti. Kaikkien analyyttien pitoisuudet olivat 0,5 mg L⁻¹, ja näytteiden happotaustat olivat QC1:n tapauksessa 4 % HNO₃ ja QC2:n tapauksessa 10 % HCl. Tiettyjen analyyttien, kuten kalsiumin, säilyvyys saattaa olla heikkoa rikkihapossa, joten QC1:ssä käytettiin standardeista poiketen typpihappotaustaa analyyttien säilyvyyden seuraamiseksi.

9 Työn suoritus

9.1 Zeoliittimateriaalien talteenottokyvyn kartoitus

Kokeellinen osuus aloitettiin kartoittamalla viiden eri zeoliittimateriaalin talteenottokykyä. Testatut zeoliittimateriaalit olivat Molecular Sieves 13x, Zeolite β , Zeolite ferrierite, Zeolite Y ja Zeolite ZSM-5. Talteenotto suoritettiin synteettisistä liuoksista, jotka sisälsivät 68 eri alkuainetta pitoisuudessa 1 mg L⁻¹. Liuokset valmistettiin monialkuainestandardeista 2, 3, 4 ja 5, joiden sisältämät alkuaineet on listattu taulukkoon 10.

Taulukko 10. Monialkuainestandardit ja niiden sisältämät alkuaineet

Standardi	Alkuaineet
Multi-Element Calibration Standard 2	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb
Multi-Element Calibration Standard 3	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn
Multi-Element Calibration Standard 4	Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te
Multi-Element Calibration Standard 5	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr

9.1.1 Happotaustan vaikutus talteenottoon

Kartoitus tehtiin panoskokeella, jossa käytettiin 500 mg zeoliittimateriaalia ja 10 ml synteettistä liuosta (kuva 14). Happotaustoina käytettiin 0,5 M typpi-, vetykloridi- ja rikkihappoa kontaktiajan ollessa 4 h. Talteenoton jälkeen zeoliitit eroteltiin liuoksesta sentrifugoimalla näytteitä 5 minuuttia kierrosnopeudella 3500 rpm. Liuokset analysoitiin laimentamattomina ja talteenottoasteet laskettiin käyttämällä kaavaa (3). Tulosten perusteella Molecular Sieves 13x otti epäselektiivisesti talteen suuria määriä useita alkuaineita kaikissa happotaustoissa, paitsi rikkihapossa, johon kyseinen materiaali liukeni. Epäselektiivisyytensä vuoksi Molecular Sieves 13x ei sovellu käyttökohteisiin, joissa tarkoituksena on saada vain tiettyjä alkuaineita talteen mahdollisimman puhtaina jakeina. Muiden zeoliittimateriaalien merkittävät talteenottoasteet on esitetty taulukossa 11.



Kuva 14. Havainnollistava kuva panoskokeina suoritettavan talteenoton koasetelmasta.

Taulukko 11. Zeoliittien talteenottoasteet merkittävimmille 0,5 M rikki-, typpi-, ja vetykloridi-happotaustoissa

Zeoliitti	Happo	Ge (%)	Ta (%)	W (%)	Zr (%)	Hf (%)	Sb (%)	Sn (%)	Nb (%)
β	HNO ₃	91,7	99,6	92,6	95,0	100	97,7	100	-
	HCl	91,8	99,4	92,2	97,1	100	98,8	91,9	-
	H ₂ SO ₄	92,1	99,2	42,5	-	82,7	97,4	>100	-
Ferrierite	HNO ₃	51,6	94,5	-	51,0	87,2	46,6	34,3	92,9
	HCl	52,1	94,2	-	57,5	89,2	44,9	13,4	91,8
	H ₂ SO ₄	53,9	92,1	-	-	22,8	44,6	33,2	70,0
Y	HNO ₃	85,1	99,4	91,7	97,7	100	97,8	100	-
	HCl	79,8	99,1	92,2	97,5	99,8	98,9	100	-
	H ₂ SO ₄	83,6	100	84,9	-	83,5	98,7	100	-
ZSM-5	HNO ₃	86,1	94,8	-	-	-	-	-	33,8
	HCl	84,6	94,5	-	-	-	-	-	33,5
	H ₂ SO ₄	85,2	93,5	-	-	-	-	-	10,8

Havaittiin, että testatuista zeoliittimateriaaleista Zeolite ZSM-5 osoitti parasta selektiivisyyttä. Sillä saatiin otettua talteen germaniumia ja tantaalia korkeilla talteenottoasteilla, eikä materiaaliin jäänyt suurina määrinä muita alkuaineita. Tämän vuoksi kyseinen materiaali valittiin jatkokokeisiin. Talteenottokykyä haluttiin tutkia rikkihappoliuoksista, sillä se on hyvin laajalti käytetty teollisuuskemikaali.⁵⁹

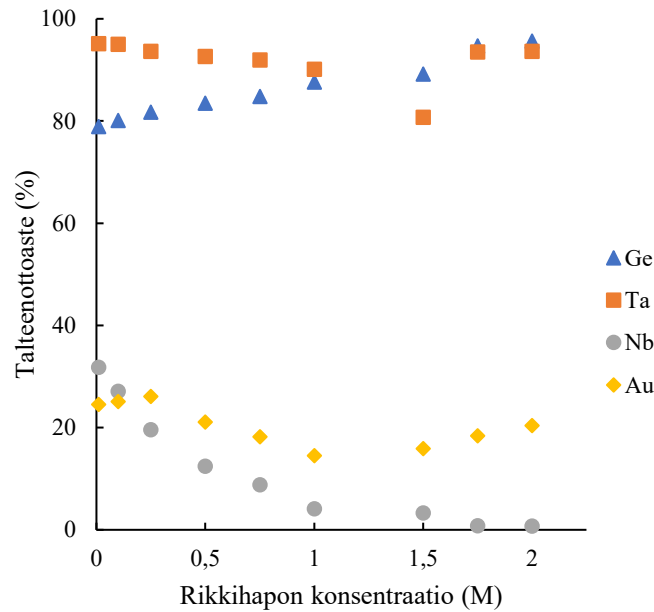
9.1.2 Happotaustan pitoisuuden vaikutus talteenottoon

Materiaalin talteenottokykyä germaniumin ja tantaalin suhteen kartoitettiin tarkemmin eri vahvuisissa rikkihappotaustoissa. Talteenotto suoritettiin panoskokeina synteettisistä liuoksista, jotka sisälsivät samat 68 alkuainetta kuin zeoliittien talteenottokyvyn kartoitukseen käytetyt synteettiset liuokset. Rikkihapon konsentraation vaikutuksen määrittämiseksi liuoksiin säädettiin 0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 1,75 ja 2,0 M rikkihappotaustat. Liuoksista määritettiin myös pH:t, jotta mahdollista pH:n vaikutusta voitiin arvioida. Zeoliitin määrä oli 500 mg, synteettistä liuosta oli 10 ml ja kontaktaiaika oli 4 h. Näytteet analysointiin ja tulokset on esitetty taulukossa 12. Rikkihapon konsentraation vaikutuksen havainnollistamiseksi muodostettiin kuvaaja 1, jossa talteenottoaste on esitetty rikkihapon konsentraation funktiona.

Taulukko 12. Talteenottokokeiden liuosten rikkihappokonsentraatiot, vastaavat pH:t ja valikoidut alkuainekohtaiset talteenottoasteet

H ₂ SO ₄ -konsentraatio (mol L ⁻¹)	pH*	Ge (%)	Ta (%)	Nb (%)	Au (%)
0,01	0.61	78,9	95,1	31,8	24,5
0,1	0.46	80,1	95,0	27,1	25,1
0,25	0.32	81,7	93,6	19,6	26,1
0,5	0.14	83,5	92,6	12,4	21,1
0,75	0.00	84,8	91,9	8,8	18,2
1,0	-0.12	87,6	90,1	4,1	14,5
1,5	-0.28	89,2	80,7	3,3	15,9
1,75	-0.35	94,7	93,5	0,8	18,4
2,0	-0.50	95,6	93,6	0,7	20,4

*20 °C lämpötilassa



Kuvaaja 1. Rikkihapon konsentraation vaikutus Ge, Nb, Ta ja Au talteenottoasteisiin.

Tuloksista havaitaan, että rikkihapon konsentraatiolla on vaikutus tantaalin ja germaniumin talteenottoon Zeolite ZSM-5:llä. Tantaalin talteenottoaste on korkeimmillaan 95,1 % rikkihappokonsentraation ollessa 0,01 M. Germaniumin tapauksessa talteenottoaste nousee rikkihapon konsentraation noustessa. Talteenottoaste on korkeimmillaan 95,6 % rikkihappokonsentraation ollessa 2,0 M. Liuosten pH:ta tarkasteltaessa havaitaan, että liuokset ovat hyvin happamia, ja pH:n nousulla on sama vaikutus talteenottoasteisiin kuin rikkihapon konsentraation alenemisellä.

9.2 Elektroniikkakomponenttinäyte

Alustavien kokeiden tulosten perusteella germaniumin ja tantaalin talteenottoa Zeolite ZSM-5:llä päätettiin seuraavaksi tutkia liuotetusta elektroniikkaromusta. Työssä käsiteltävä elektroniikkaromu koostui erinäisistä piirilevyn pinnalta irrotetuista komponenteista, jotka oli murskattu hienojakoiseksi jauheeksi (kuva 15). Näiden komponenttien uskottiin sisältävän muiden alkuaineiden lisäksi merkittäviä määriä tantaalia ja germaniumia. Tantaalia oletettiin päätyneen näytteeseen tantaalikondensaattoreista ja germaniumia transistoreista.



Kuva 15. Näyttemateriaalina käytetty hienonnettu komponenttimateriaali.

9.2.1 Liuotuksen optimointi

Rikkihapon ja vetyfluoridin seosta on tutkittu potentiaalisena liuottimena germaniumia sisältävälle valokuitujätteelle.¹⁴ Tutkimuksessa havaittiin, että parhaan liuotuksen saa aikaan käyttämällä 0,1 M H₂SO₄ ja 5 % (v/v) HF, reaktioajan ollessa 3 h ja lämpötilan 25 °C. Tantaalin jalostamiseksi malmista käytetään myös rikkihappo/HF-liuotusta.^{25,60} Komponenttijätteen liuotusajan lyhentämiseksi päätettiin hyödyntää lämmitystä ja liuotus suoritettiin ultraääniavusteisesti. Ultraääniavusteisen liuotuksen lämpötilana ja sonikointiaikana käytettiin sovelletusti Dasin ja Tingin⁶ tutkimuksessa esitettyjä arvoja elektroniikkaromun liuotukselle ultraääniavusteisesti. Sonikointi suoritettiin suljetussa 50 ml sentrifugiputkessa, lämpötilana käytettiin 60 °C ja sonikointiaikana 5 x 2 minuuttia (kuva 16). Tämän ansiosta suljetuista liuotusastioista voitiin vapauttaa liuotuksessa mahdollisesti muodostuvien kaasujen aiheuttama paine.

Liuotuskokeissa kartoitettiin rikkihapon konsentraation ja HF:n käytön vaikutusta germaniumin ja tantaalin liukenemiseen. Liuotuksessa käytettiin 500 mg komponenttimateriaalia ja 10 ml happoseosta, joka koostui 9 ml:sta rikkihappoa ja 1 ml:sta 40 % HF. Liuotuskokeet suoritettiin myös käyttämällä 10 ml pelkkää rikkihappoa. Testatut rikkihappopitoisuudet olivat 0,1; 1; 2; 4; 6; 8 ja 10 M. Liuotuksen jälkeen seokset suodatettiin suodatinpaperin (Whatman 41) läpi muovisiin mittapulloihin ja laimennettiin vedellä 50 ml tilavuuteen. Liuosten alkuainepitoisuudet mitattiin, tuloksista laskettiin talteenotto prosentit

kaavalla (3), keskiarvot kaavalla (4) ja keskipoikkeamat kaavalla (5), ja ne on esitetty taulukoituna liitteessä 1.



Kuva 16. Komponenttiliuotus suoritettiin suljetuissa 50 ml:n sentrifugiputkissa ultraääniavusteisesti.

Tuloksista käy ilmi, että komponenttimateriaalista liukeni merkittävässä määrin alumiinia, kalsiumia, kromia, kuparia, rautaa, magnesiumia, mangaania, nikkeliä, sinkkiä, piitä, antimonia, tinaa, neodyymiä, tantaalia, zirkoniumia ja titaania. HF:n käyttö nosti Al, Ca, Mg, Mn, Si, Sb, Sn, Ta, Ti ja Zr liukoisuutta ja laski Nd liukoisuutta. Selkeää vaikutusta HF:n käytöllä ei ollut Fe, Cr, Cu, Ni ja Zn liukoisuuksiin. Mittaustulosten perusteella HF:n käytöllä olisi jonkinlainen vaikutus germaniumin liukoisuuteen, mutta ei kuitenkaan niin merkittävä kuin Chenin *et al.*¹⁴ tutkimuksessa. Lisäksi samassa tutkimuksessa havaittiin, että germaniumin liukoisuus on suurimmillaan laimeassa rikkihapossa, kun taas näiden liuotuskokeiden tulosten perusteella sen liukoisuus vaikuttaisi kasvavan rikkihapon konsentraation noustessa. Tulosten ristiriitaisuutta kirjallisuuden kanssa saattaa selittää se, että germanium on altis spektraalihäiriölle ICP-OES:lla. Tässä tapauksessa näyttemateriaali ei todennäköisesti ole alun perinkään sisältänyt merkittävässä määrin germaniumia (209,426 nm), vaan mittauksessa häiriötä aiheutti alumiini aallonpituudella 209,430 nm. HF:n käytöllä puolestaan oli merkittävä vaikutus tantaalin liukoisuuteen. Ilman HF:ää tantaalia ei liukene käytännössä ollenkaan, mutta HF:ää käytettäessä sitä liukenee jopa $11\,000 \pm 2\,000$ mg yhtä komponenttimateriaalikilogrammaa kohden. Lisäksi tantaalin mittausta vaikutti häiriöttömältä. Rinnakkaisten näytteiden mittaustulosten välillä oli suurta hajontaa, joka johtuu todennäköisesti näyttemateriaalin heterogeenisyydestä.

9.2.2 Talteenotto komponenttiliuoksista

Komponenttimateriaalin liuotuksen optimoinnin jälkeen suoritettiin talteenottokokeet Zeolite ZSM-5:llä käyttäen komponenttiliuotuksesta saatuja liuoksia. Liuoksia laimennettiin siten, että rikkihappopitoisuuden vaikutus talteenottoasteeseen voitiin määrittää samaan tapaan kuin synteettisillä liuoksilla. Liuosten rikkihappopitoisuudet olivat täten 0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 1,75 ja 2,0 M. Talteenotto suoritettiin samalla tavalla kuin synteettisistä liuoksista, eli zeoliittia oli 500 mg ja liuosta 10 ml. Kontakiaikana oli 4 h ja zeoliitti eroteltiin liuoksesta sentrifugoimalla 5 minuuttia kierrosnopeuden ollessa 3500 rpm. Erottelun jälkeen talteenottoliuoksista otettiin näytteet, jotka analysoitiin. Talteenottoliuosten rikkihappokonsentraatiot ja ICP-OES-tulosten perusteella lasketut merkittävät talteenottoasteet on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Tantaalin, tinan, antimonin ja kuparin talteenottoasteet Zeolite ZSM-5:llä komponenttiliuotuksista saaduista liuoksista

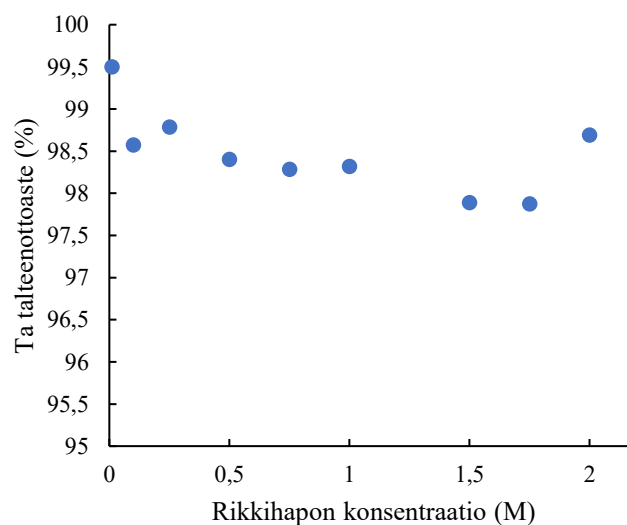
$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (mol L ⁻¹)	Ta (%)	Sn (%)	Sb (%)	Cu (%)
0,01	99,5	84,5	33,9	-
0,1	98,6	9,3	44,6	22,4
0,25	98,8	13,2	49,6	36,6
0,5	98,4	3,0	45,6	31,1
0,75	98,3	0,7	46,7	30,2
1,0	98,3	3,0	45,9	33,2
1,5	97,9	3,1	40,1	33,2
1,75	97,9	-	36,2	30,2
2,0	98,7	-	30,7	28,9

Tuloksista varmistui, että Zeolite ZSM-5 on selektiivinen tantaalia kohtaan haastavasta näytetaustasta huolimatta. Germaniumin osalta ei voida tehdä luotettavia johtopäätöksiä, sillä sen pitoisuus näytteessä on todennäköisesti hyvin mitätön. Liuosten germaniumpitoisuus kasvoi talteenotossa mittausdatan perusteella, mutta tämä johtui todennäköisesti zeoliitista liuenneen alumiinin aiheuttamista spektraalihäiriöistä. Hapon konsentraatiolla ei näytä olevan samanlaista vaikutusta talteenottoasteeseen kuin synteettisillä liuoksilla tehdyssä kokeessa. Komponenttiliuoksilla talteenottoasteen vaihtelu oli vain n. 2 %, kun synteettisillä liuoksilla

vaihtelu oli n. 15 %. Tantaalin talteenottoaste on myös huomattavasti korkeampi kuin synteettisillä liuoksilla tehdyissä talteenottokokeissa.

Muista komponenttiliuotuksessa merkittävässä määrin liuenneista alkuaineista huomattavaa talteenottoa tapahtuu kuparilla, tinalla ja antimonilla. Samaa ei havaittu synteettisillä liuoksilla tehdyissä talteenottokokeissa. Kuparia ei jäänyt 0,01 M rikkihappotaustassa ollenkaan zeoliittiin, mutta muun vahvuisissa happotaustoissa sitä jäi 22,4–36,6 %. Happotaustan vahvuudella ei tulosten perusteella ollut systemaattista vaikutusta kuparin talteenottoasteeseen, vaan talteenottoasteiden vaihtelu vaikuttaa satunnaiselta. Antimonia jäi zeoliittimateriaaliin kaikissa käytetyissä happotaustoissa 30,7–49,6 %, mutta kuten kuparin tapauksessa, ei happotaustan vahvuudella ollut systemaattista vaikutusta sen talteenottoasteeseen. Happotaustan vahvuudella oli puolestaan huomattava merkitys tinan talteenoton kannalta. Tinaa jäi zeoliittimateriaaliin eniten, 84,5 %, 0,01 M happotaustassa, kun taas 0,5 M taustassa tinan talteenottoaste oli enää 3 %.

Tantaaliin verrattuna antimonia ja kuparia oli komponenttiliuotuksessa liennut melko vähän (tantaalia n. 10 000 mg kg⁻¹, antimonia n. 900 mg kg⁻¹ ja kuparia n. 1000 mg kg⁻¹) mutta tinan määrä liuotteessa oli samaa suurusluokkaa kuin tantaalin (n. 14 000 mg kg⁻¹). Tämän vuoksi tantaalin talteenoton kannalta komponenttiliuotteissa eniten ongelmia aiheuttaisi todennäköisesti tina. Selektiivisyyden kannalta tantaalin talteenotto olisi tehokkainta suorittaa vähintään 0,5 M rikkihappotaustassa.



Kuvaaja 2. Rikkihapon konsentraation vaikutus Ta talteenottoasteeseen Zeolite ZSM-5:llä komponenttiliuotusnäytteistä.

9.2.2.1 Zeoliittimateriaalin kestävyys

Talteenottokeuoksissa havaittiin alumiinin ja piin pitoisuuksien merkittävää kasvua (taulukot 14 ja 15, kaava 6). Pitoisuuksien kasvun arveltiin todennäköisesti johtuvan zeoliitin liukenemisesta talteenoton aikana. Komponenttinäytteiden talteenottoliuosten ja synteettisten talteenottoliuosten Al- ja Si-pitoisuuksien kasvun välillä esiintyy suurta eroa, eli HF:llä saattaa olla merkittävä vaikutus zeoliitin liukenemiseen (taulukot 14 ja 15). Lisäksi liuennon alumiiniin ja piin määrä kasvaa rikkihapon konsentraation noustessa komponenttinäyteliuoksissa. Myös rikkihapon konsentraatiolla on siis todennäköisesti vaikutusta liukenemiseen. HF:n vaikutuksen kartoittamiseksi selvitettiin liukeneeko zeoliitista alumiinia ja piitä myös pelkässä vesikontaktissa, jota testattiin sekoittamalla 500 mg zeoliittia ultrapuhtaassa vedessä 90 minuutin ajan.

Taulukko 14. Alumiinin ja piin pitoisuudet synteettisissä liuoksissa ennen talteenottoa ja talteenoton jälkeen

c(H₂SO₄) (mol L⁻¹)	Al ennen (mg L⁻¹)	Al jälkeen (mg L⁻¹)	Δ (mg L⁻¹)	Si ennen (mg L⁻¹)	Si jälkeen (mg L⁻¹)	Δ (mg L⁻¹)
0,01	1,382	17,950	+ 16,569	7,050	59,498	+ 52,448
0,1	1,522	18,209	+ 16,687	10,902	56,951	+ 46,050
0,25	1,618	18,405	+ 16,787	12,988	55,079	+ 42,091
0,5	1,466	18,475	+ 17,008	12,314	51,717	+ 39,403
0,75	1,306	18,221	+ 16,914	9,850	44,120	+ 34,269
1,0	1,348	18,397	+ 17,050	13,302	41,575	+ 28,273
1,5	1,558	19,696	+ 18,138	16,654	38,179	+ 21,526
1,75	0,824	17,750	+ 16,926	3,600	34,220	+ 30,619
2,0	0,834	18,187	+ 17,354	3,828	31,797	+ 27,968

Taulukko 15. Alumiinin ja piin pitoisuudet komponenttiliuotuksesta saaduissa liuoksissa sekä ultrapuhdaassa vedessä ennen talteenottoa ja talteenoton jälkeen

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (mol L ⁻¹)	Al ennen (mg L ⁻¹)	Al jälkeen (mg L ⁻¹)	Δ (mg L ⁻¹)	Si ennen (mg L ⁻¹)	Si jälkeen (mg L ⁻¹)	Δ (mg L ⁻¹)
0*	-	< LOD	-	-	56,30	+ 56,30
0,01	0,55	12,15	+ 11,60	3,04	24,10	+ 21,06
0,1	5,00	26,85	+ 21,85	26,42	107,66	+ 81,24
0,25	13,68	40,74	+ 27,06	71,26	225,11	+ 153,85
0,5	25,03	57,56	+ 32,53	135,66	378,03	+ 242,37
0,75	37,65	73,25	+ 35,60	202,69	537,17	+ 334,48
1,0	48,60	86,74	+ 38,14	272,18	718,24	+ 446,06
1,5	82,76	124,00	+ 41,24	472,33	1136,86	+ 664,54
1,75	91,18	138,92	+ 47,73	529,58	1332,34	+ 802,76
2,0	77,00	126,14	+ 49,14	432,43	1118,93	+ 686,50

*ultrapuhdas vesi, kontaktiaika 90 minuuttia

Zeoliitin liukeneminen aiheuttaa ongelmia talteenottomateriaalin uudelleenkäytön näkökulmasta, joten HF:n neutraloinnin vaikutusta zeoliitin liukenemiseen selvitettiin liuotusseoksen boorihappokäsittelyllä. Komponenttimateriaalin liuotus suoritettiin kuten aiemmin käyttämällä 9 ml 8 M H₂SO₄ ja 1 ml 40 % HF. Liuotuksen jälkeen seokseen lisättiin 10 ml 5 % (w/v) H₃BO₃ ja sonikointi toistettiin. Sonikoinnin aikana muodostui jonkin verran kaasua, joka havaittiin seoksen vaahtoamisena ja kiintoaineen nousemisena nesteeseen pinnalle (kuva 17). Liuotuksen jälkeen talteenotto suoritettiin liuoksista, joiden happotaustoksi oli säädetty 0,1; 0,5 ja 1,0 M. Talteenoton jälkeen zeoliitti eroteltiin sentrifugoimalla ja liuoksesta otettiin näyte, joka analysoitiin. Alumiinin ja piin pitoisuuksien muutokset on esitetty taulukossa 16.



Kuva 17. Komponenttiliuotuksen jälkeisen boorihappokäsittelyn aikana seos vaahtosi ja kiintoaine nousi seoksen pinnalle.

Taulukko 16. Alumiinin ja piin pitoisuudet komponenttiliuotuksesta saaduissa boorihappokäsittelyissä liuksissa ennen talteenottoa ja talteenoton jälkeen

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (mol L ⁻¹)	Al ennen (mg L ⁻¹)	Al jälkeen (mg L ⁻¹)	Δ (mg L ⁻¹)	Si ennen (mg L ⁻¹)	Si jälkeen (mg L ⁻¹)	Δ (mg L ⁻¹)
0,1	15,71	38,35	+ 22,64	23,30	124,19	+ 100,89
0,5	77,77	118,32	+ 40,55	116,86	425,42	+ 308,56
1,0	136,94	186,24	+ 49,30	245,64	709,16	+ 463,52

Tuloksista havaittiin selkeästi, että boorihappokäsittelyllä ei ollut vaikutusta zeoliitin liukenemiseen talteenoton aikana (taulukot 15 ja 16). Lisäksi havaittiin, että tantaalin liukeneminen heikkenee huomattavasti, sillä boorihappokäsittelyn jälkeen tantaalia oli liuoksessa vain 4,65 mg L⁻¹, kun ilman boorihappokäsittelyä yhtä väkevässä rikkihappotaustassa Ta-pitoisuus oli 111,91 mg L⁻¹. Tantaalin talteenotto ei kuitenkaan heikentynyt merkittävästi boorihappokäsittelyn takia, sillä talteenottoasteet olivat 0,1 M liuokselle 93,7 %, 0,5 M liuokselle 94,6 % ja 1,0 M liuokselle 95,2 %.

Koska boorihappokäsittelyllä ei ollut vaikutusta alumiinin ja piin liukenemiseen, laskettiin kaavoilla (7) ja (8) kuinka paljon zeoliitista todellisuudessa liukenee kyseisiä alkuaineita. Talteenottokokeissa on tähän mennessä käytetty n. 0,5 g zeoliittia ja 10 ml liuosta. Laskuissa oletettiin, että Al- ja Si-pitoisuuden kasvu johtuu pelkästään zeoliitin liukenemisestä ja että käytettyjen zeoliittien massat olivat tasan 0,5 g. Eri vahvuisissa happotaustoissa suoritetuissa talteenotoissa liuenneen alumiinin ja piin massaprosenttiosuudet zeoliitin massasta on ilmoitettu taulukossa 17.

Taulukko 17. Komponenttiliuoksista tehdyissä talteenotoissa liuenneen alumiinin ja piin massaprosenttiosuudet

c(H₂SO₄) (mol L⁻¹)	Liennut Al (%)	Liennut Si (%)
0,01	0,023	0,042
0,1	0,044	0,162
0,25	0,054	0,308
0,5	0,065	0,485
0,75	0,071	0,669
1,0	0,076	0,892
1,5	0,082	1,329
1,75	0,095	1,606
2,0	0,098	1,373

Kuten taulukosta 17 havaitaan, zeoliitista ei liukene merkittäviä määriä alumiinia ja piitä millään happotaustalla. Zeoliitin vähäinen liukeneminen talteenotossa yhdessä merkittävästi heikomman tantaalin liukenemisasteen kanssa osoittavat, että boorihappokäsittely ei ole suositeltavaa näille näytteille. Alumiinin ja piin liukeneminen on vähäistä, joten sillä ei ole kovin suurta merkitystä optimaalista happotaustaa valittaessa. Kuitenkin esimerkiksi 0,5 M happotaustassa sekä alumiinin että piin liukeneminen on verrattain alhaista sitä väkevämpiin happotaustoihin nähden, joten se soveltuu hyvin talteenoton happotaustaksi.

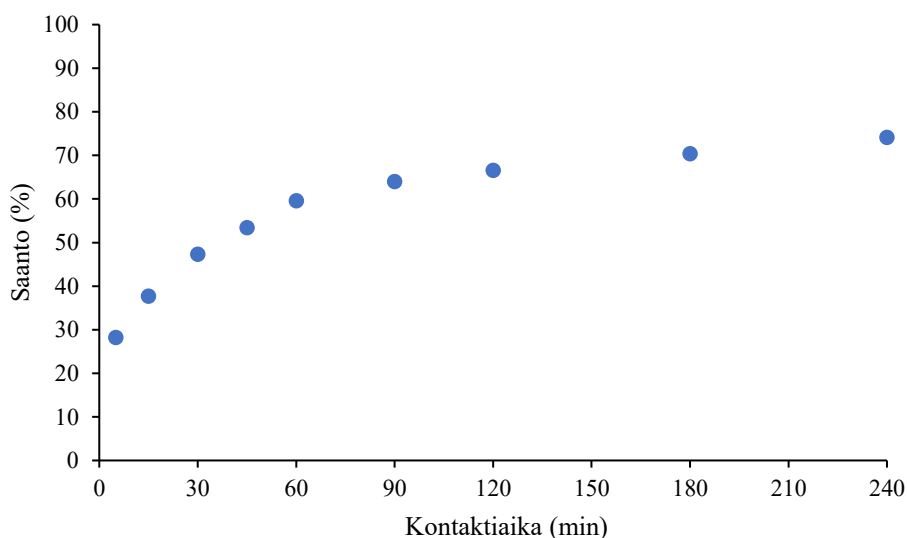
9.3 Talteenoton optimointi

Talteenottoliuoksen optimaalinen happopitoisuus talteenoton selektiivisyyden ja zeoliitin liukenemisen kannalta oli siis 0,5 M. Tätä happopitoisuutta päädyttiin käyttämään talteenoton kontaktiajan optimoinnissa ja Zeolite ZSM-5:n maksimikapasiteetin määrittämisessä tantaalin talteenotossa. Talteenoton optimoinnin lisäksi tehtiin alustavaa selvitystä soveltuvista eluenteista tantaalin poistamiseksi zeoliitista.

9.3.1 Kontaktiaika

Kontaktiajan vaikutuksen määrittämiseksi suoritettiin talteenotto panoskokeina käyttämällä 200 mg zeoliittia ja 50 ml 0,5-molaariseksi rikkihapon suhteen laimennettua SER-liuotetta. Talteenottoseoksesta otettiin 1 ml näytteet 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 ja 240 minuutin kontaktiajan jälkeen. Välittömästi näytteenoton jälkeen näytteet sentrifugoitiin zeoliitin erottamiseksi, näyteliuos pipetoitiin pois ja laimennettiin 1/10 vedellä ICP-OES -mittauksia varten. Tuloksista muodostettiin kuvaaja 3, jossa talteenottoaste on esitetty ajan funktiona.

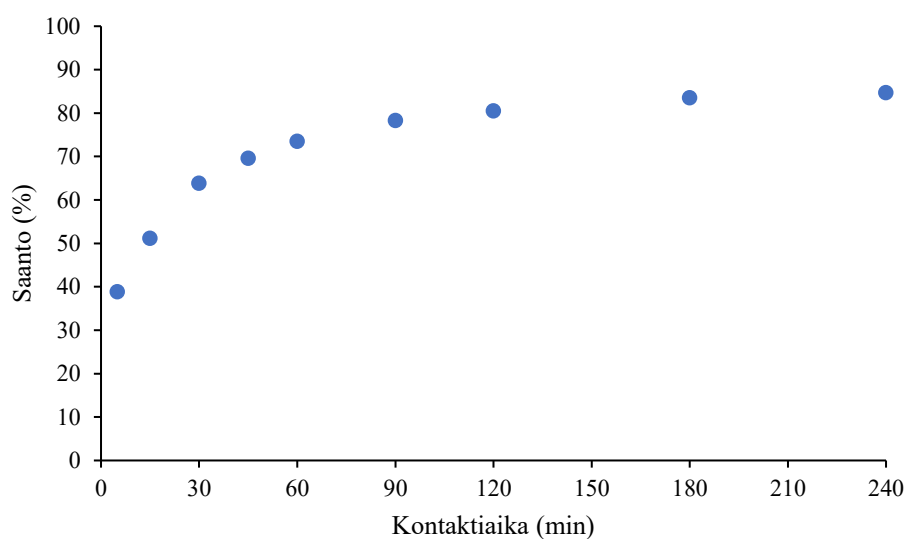
Kuvaajasta havaitaan, että tantaalin talteenoton saanto kasvaa nopeasti talteenoton alussa, ja alkaa tasaantua 120 minuutin kohdalla. Suurin talteenottoaste, 74,1 %, havaitaan 240 minuutin kohdalla. Talteenoton aikana alumiinia liukeni yhteensä $0,22 \pm 0,04$ m-%. Alumiinia oli kuitenkin liuennut $0,12 \pm 0,04$ m-% jo 5 minuutin kontaktiajan jälkeen. Vastaavasti talteenoton aikana piitä oli liuennut enimmillään $4,6 \pm 0,2$ m-%, joka havaittiin 3 tunnin kontaktiajan jälkeen. Kokeen alussa 5 minuutin kontaktiajan jälkeen piitä oli liuennut $3,66 \pm 0,14$ m-% ja lopussa 4 tunnin kontaktiajan jälkeen liunneen piin määrä oli $4,37 \pm 0,03$ m-%. Kontaktiajalla oli siis vaikutus myös zeoliitin liukenemiseen, mutta suurin osa liukenemisestä tapahtui kuitenkin heti talteenoton alussa.



Kuvaaja 3. Tantaalin talteenoton saanto prosentteina ajan funktiona, kun zeoliittia oli 200 mg ja SER-liuosta 50 ml.

Koska 50 ml:n liuostilavuudessa tehdyllä talteenottokokeella ei saavutettu 100 % saantoa, päätettiin kontaktiajan vaikutus määrittää myös 25 ml:n liuostilavuudella käyttämällä 200 mg

zeoliittia. Tämä koe suoritettiin muutoin täsmälleen samaan tapaan kuin 50 ml koe, mutta seoksesta otettiin 1 ml näytteen sijaan 0,5 ml näyte. Saaduista tuloksista muodostettiin kuvaaja 4, josta tehtiin samat havainnot kuin 50 ml kokeen tuloksista, eli talteenoton saanto kasvaa nopeasti alussa, ja alkaa tasaantua 120 minuutin kohdalla. Suurin talteenottoaste, 84,7 %, havaitaan 240 minuutin kohdalla, eli edes vähentämällä tantaalin määrää ei päästä 100 % saantoon 4 tunnin kontaktiajalla. Mahdollisena syynä tähän voi olla, että Zeolite ZSM-5:n adsorptiokapasiteetti ei ole kovin korkea.



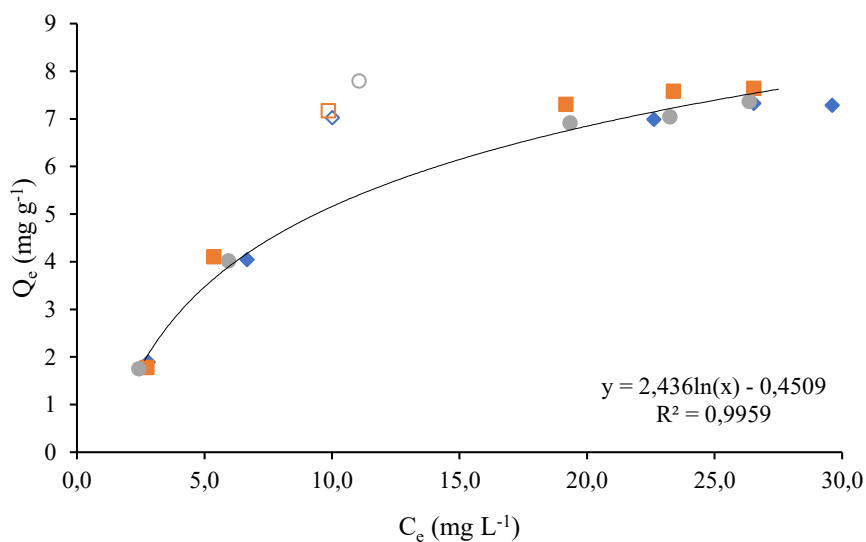
Kuvaaja 4. Tantaalin talteenoton saanto prosentteina ajan funktiona, kun zeoliittia oli 200 mg ja SER-liuosta 25 ml.

9.3.2 Kapasiteetti

Kapasiteetin määrittämiseksi suoritettiin talteenotto panoskoikeina siten, että 0,5 M rikkihappotaustaista liuotettua komponenttinäytettä oli 10, 25, 50, 75, 100 ja 125 ml ja zeoliittia oli 200 mg. Kontaktiaikana käytettiin 4 tuntia, jonka jälkeen seoksista otettiin 0,5 ml näytteet. Välittömästi näytteenoton jälkeen näytteet sentrifugoitiin zeoliitin erottamiseksi kuten edellä, näyteliuos pipetoitiin pois ja laimennettiin 1/10 vedellä ICP-OES -mittauksia varten. Zeoliittimateriaalin adsorptiokapasiteetti Q_e laskettiin kaavalla (9).

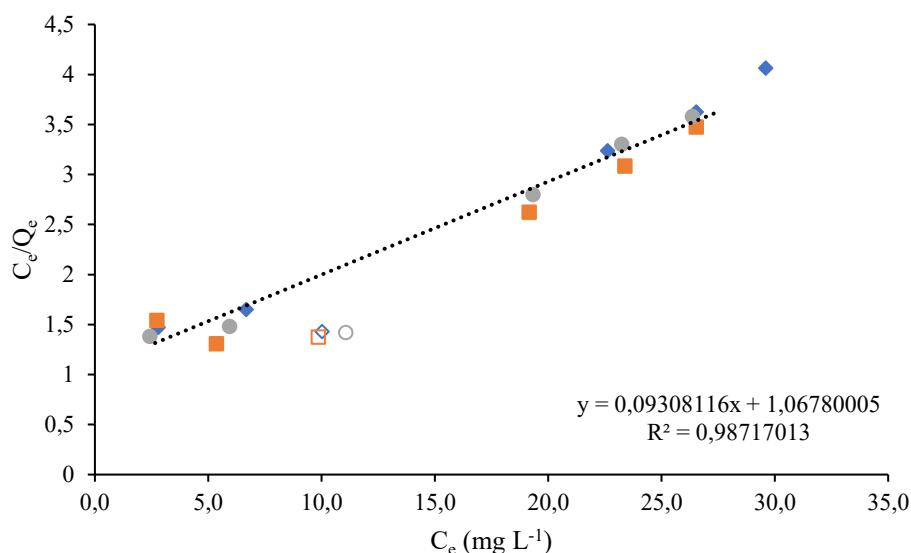
Tuloksista muodostettiin kuvaaja 5, jossa zeoliittimateriaalin adsorptiokapasiteetti tasapainossa (Q_e) esitettiin liuoksessa olevan tantaalin tasapainopitoisuuden (C_e) funktiona. Kuvaajasta nähdään, että tantaalin määrän kasvattaminen ei suuremmissa määrissä enää nosta zeoliitin

adsorptiokykyä. Rinnakkaisten näytteiden välillä ei ollut kovin suurta eroa. Tuloksista on jätetty huomiotta 50 ml liuostilavuudella tehdyn kapasiteettitestin tulokset, sillä ne poikkesivat huomattavasti odotetusta. Tämä voi johtua siitä, että talteenotto suoritettiin eri liuoksesta. Nämä sarjan ulkopuoliset arvot on kuitenkin esitetty kuvaajissa 5 ja 6 erillisinä.



Kuvaaja 5. Zeolite ZSM-5:n latauskäyrä.

Langmuirin isotermin (kaava 10) avulla muodostettiin kuvaaja 6, jonka kulmakertoimen avulla laskettiin zeoliitin maksimiadsorptiokapasiteetti Q_{max} , joka oli 10,74 mg g⁻¹. Huomionarvoista on, että millään käytetyllä tilavuudella ei päästy 100 % saantoon edes 4 h kontaktiajalla, vaikka aiempien kokeiden perusteella näin olisi pitänyt käydä ainakin 10 ml ja 25 ml liuostilavuuksilla. Näiden liuosten T_a -pitoisuus oli n. 40 mg L⁻¹, eli niissä oli tantaalia n. 0,4 mg (10 ml liuostilavuus) ja n. 1,0 mg (25 ml liuostilavuus). Koska zeoliittimateriaalia käytettiin kokeissa n. 0,2 g, sen olisi maksimiadsorptiokapasiteettinsa perusteella pitänyt kyetä ottamaan talteen n. 2,148 mg tantaalia, eli huomattavasti enemmän kuin liuoksissa oli tantaalia.



Kuvaaja 6. Langmuirin adsorptioisotermi tantaalin adsorptiolle Zeolite ZSM-5:llä.

Kirjallisuudessa muille alkuaineille esitettyihin arvoihin verrattuna Zeolite ZSM-5:lle määritetty maksimiadsorptiokapasiteetti oli melko alhainen. Samalla zeoliitilla on esimerkiksi saatu lyijyn, kuparin ja kadmiumin kapasiteeteiksi vastaavasti 74,07; 69,93 ja 60,24 mg g⁻¹.⁶¹ Kyseisessä tutkimuksessa valmistetun Zeolite ZSM-5:n Si/Al-suhde oli 100 ja ominaispinta-ala 213,82 m² g⁻¹, kun taas tässä työssä käytetyn kaupallisen Zeolite ZSM-5:n Si/Al-suhde oli 200–400 ja ominaispinta-ala 400 m² g⁻¹. Myös europiumia on saatu talteen vesiliuoksesta ZSM-5:llä, jonka Si/Al-suhde oli 28,5 ja ominaispinta-ala 388,2 m² g⁻¹.⁶² Kyseisellä zeoliitilla saatiin maksimikapasiteetiksi europiumin osalta 32,82 mg g⁻¹. Nämä tekijät saattavat osittain selittää heikkoa tantaalikapasiteettia. Eroa voi selittää myös adsorptiomekanismi, sillä Zeolite ZSM-5 saattaa ottaa talteen positiivisesti varautuneet raskasmetalli-ionit ioninvaihdolla, kun taas mahdollisesti jonkinlaisena tantalaattianionina liuoksessa esiintyvä tantaali saattaa jäädä zeoliittimateriaalin kanaviin kokonsa puolesta. Zeolite ZSM-5:n alhainen tantaalikapasiteetti voi johtua myös siitä, että tantaalin sitoutuminen tapahtuu ainoastaan materiaalin pinnalta. Lisäksi esimerkiksi lämpötilan vaikutusta talteenottoon ei tutkittu, joten on mahdollista, että talteenottokyky olisi parempi eri lämpötilassa.

9.3.3 Eluointi

Kontaktiajan ja kapasiteetin määrittämisestä saatiin tantaalilla ladattuja zeoliittipanoksia. Zeoliittien sisältämän tantaalin määrä laskettiin verrokkiliuoksen ja talteenoton jälkeisen liuoksen Ta-pitoisuuden erotuksena liuoksen tilavuuteen suhteutettuna. Laskuissa oletettiin, että kaikki verrokkiliuoksesta poistunut tantaali on sitoutunut zeoliittiin. Tulokset on ilmoitettu taulukossa 18. Näiden avulla voitiin arvioida eluoinnin ja eluenttien tehokkuutta.

Taulukko 18. Zeoliittien lataukseen käytetty liuostilavuus, joka toimii kyseisen zeoliittipanoksen merkintänä, zeoliitin massa sekä zeoliittiin sitoutuneen tantaalin massa

Merkintä	Zeoliitin massa (g)	Sitoutunut Ta (mg)	Merkintä	Zeoliitin massa (g)	Sitoutunut Ta (mg)
10 ml 1	0,2029	0,385	75 ml 1	0,2001	1,399
10 ml 2	0,2017	0,360	75 ml 2	0,2006	1,466
10 ml 3	0,2041	0,358	75 ml 3	0,2052	1,419
25 ml 1	0,2085	0,844	100 ml 1	0,2013	1,474
25 ml 2	0,2031	0,834	100 ml 2	0,2021	1,532
25 ml 3	0,2010	0,808	100 ml 3	0,2131	1,500
50 ml 1	0,2017	1,416	125 ml 1	0,2002	1,459
50 ml 2	0,2011	1,443	125 ml 2	0,1992	1,522
50 ml 3	0,2014	1,570	125 ml 3	0,2016	1,486

9.3.3.1 Zeoliittien vesipesut

Ennen eluointikokeita ladattuja zeoliitteja pestiin ultrapuhdalla vedellä zeoliittiin mahdollisesti jääneen talteenottoliuosjäämän poistamiseksi. Zeoliitit pestiin kolme kertaa ja yksi pesu kesti 30 minuuttia. Pesut suoritettiin sekoittamalla zeoliittia ja 20 ml ultrapuhdasta vettä 50 ml sentrifugiputkissa magneettisekoituksella. Tämän jälkeen vesi ja zeoliitti erotettiin sentrifugoimalla, ja pesuvedet mitattiin laimentamattomina. Ensimmäisen pesun tulokset on esitetty liitteessä 2 ja toisen ja kolmannen taulukossa 19. Ensimmäisessä pesussa veteen oli jäänyt lähes kaikkia komponenttiliuotteesta löytyviä alkuaineita. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että zeoliitin joukossa oli pieni määrä komponenttiliuotetta (Liite 2).

Taulukko 19. Zeoliittien toisen ja kolmannen vesipesun Si- ja Ta-pitoisuudet

Näyte	Si 251,611 nm (mg L ⁻¹)	Ta 240,063 nm (mg L ⁻¹)	Näyte	Si 251,611 nm (mg L ⁻¹)	Ta 240,063 nm (mg L ⁻¹)
10 V I 2. pesu	<LOD	<LOD	10 V I 3. pesu	<LOD	<LOD
10 V II 2. pesu	<LOD	<LOD	10 V II 3. pesu	<LOD	<LOD
10 V III 2. pesu	<LOD	<LOD	10 V III 3. pesu	<LOD	<LOD
25 V I 2. pesu	<LOQ	0,168	25 V I 3. pesu	<LOQ	<LOQ
25 V II 2. pesu	<LOQ	<LOQ	25 V II 3. pesu	<LOQ	<LOQ
25 V III 2. pesu	<LOQ	<LOQ	25 V III 3. pesu	<LOQ	<LOQ
50 V I 2. pesu	<LOQ	0,233	50 V I 3. pesu	<LOQ	0,189
50 V II 2. pesu	<LOQ	0,232	50 V II 3. pesu	<LOQ	0,279
50 V III 2. pesu	<LOQ	0,260	50 V III 3. pesu	<LOQ	0,183
75 V I 2. pesu	4,866	1,097	75 V I 3. pesu	4,673	1,048
75 V II 2. pesu	5,776	1,152	75 V II 3. pesu	2,661	0,624
75 V III 2. pesu	6,276	1,189	75 V III 3. pesu	3,664	0,761
100 V I 2. pesu	8,330	1,949	100 V I 3. pesu	5,763	1,472
100 V II 2. pesu	6,623	1,557	100 V II 3. pesu	3,993	1,002
100 V III 2. pesu	5,302	1,221	100 V III 3. pesu	3,759	0,914
125 V I 2. pesu	9,144	2,022	125 V I 3. pesu	8,037	2,075
125 V II 2. pesu	10,073	2,547	125 V II 3. pesu	5,958	1,376
125 V III 2. pesu	8,934	2,253	125 V III 3. pesu	6,141	1,632

Toisessa ja kolmannessa pesussa ainoastaan piitä ja tantaalia oli jäänyt merkittäviä määriä pesuveteen. Lisäksi pesetyneen tantaalin määrä ylitti määritysrajan ainoastaan niiden zeoliittien pesussa, joiden lataukseen oli käytetty suurempaa liuospitoisuutta. Näiden osalta voitiin laskea kaikissa kolmessa vesipesussa yhteensä eluoitunut tantaali kaavalla (11). Peseytymisasteiden keskiarvotulokset on esitetty taulukossa 20.

Taulukko 20. Talteenotoissa zeoliitteihin sitoutuneen ja vesipesuissa poistuneen tantaalin määrät

Näyte	Sitoutuneen Ta määrä (mg)	Peseytyneen Ta määrä (mg)	KA-peseytymisaste (%)
75 V I	1,399	0,083	5,4 ± 0,6
75 V II	1,466	0,071	
75 V III	1,419	0,077	
100 V I	1,474	0,114	6,4 ± 1,2
100 V II	1,532	0,091	
100 V III	1,500	0,082	
125 V I	1,459	0,143	9,3 ± 0,6
125 V II	1,522	0,133	
125 V III	1,486	0,139	

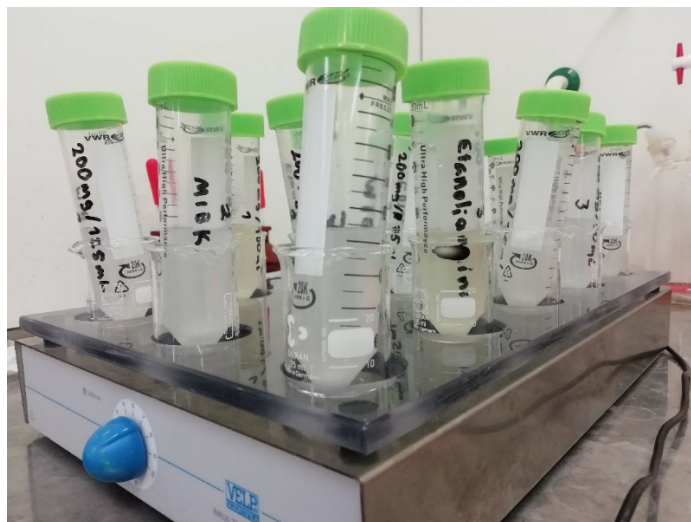
KA = keskiarvotulokset

Kokonaisuudessaan tantaalia oli siis peseytynyt pois zeoliitista enimmillään 9,3 %. Tantaalia poistui selkeästi suurempi osuus niistä zeoliiteista, joiden latauksessa oli käytetty suurempaa liuostilavuutta. Pesuveteen päätyneen tantaalin määrä kuitenkin väheni pesukertojen edetessä, sillä esimerkiksi zeoliittipanoksen 125 V III tapauksessa ensimmäisen vesipesun aikana pesuveteen päätyi jopa 3 mg L⁻¹ (liite 2) tantaalia, kun viimeisen vesipesun aikana samasta zeoliitista siirtyi enää n. 1,6 mg L⁻¹ (taulukko 19). Tämä saattoi johtua siitä, että talteenotossa zeoliittiin oli jäänyt myös happoa (HF), joka saattoi eluoida tantaalia.

Vesipesujen jälkeen zeoliitteja voitiin eluoida ilman, että mahdollinen talteenottoliuosjäämä aiheuttaisi tulosten vääristymistä. Zeoliittimateriaalin talteenottomekanismien tarkemman tiedon puutteen vuoksi eluenteiksi valikoituivat rikkihappo, typpihappo, vetykloridihappo, etyleenidiamiintetraetikkahappo eli EDTA, etanoliamiini ja metyyli-isobutyryliketoni eli MIBK.

Eluoinnit suoritettiin sekoittamalla ladattuja zeoliitteja 50 ml sentrifugiputkissa, joissa oli 20 ml eluenttia (kuva 18). Eluointiaikana käytettiin kaikille eluenteille 4 tuntia, jonka jälkeen eluentti ja zeoliitti eroteltiin sentrifugoimalla. Näytteiden alkuainepitoisuudet mitattiin ja

mittaustulosten luotettavuuden parantamiseksi etanoliamiini- ja MIBK/KF-näytteille valmistettiin QC-näytteet vastaavilla etanoliamiini- ja KF-taustoilla (taulukko 21).



Kuva 18. Havainnollistava kuva eluinnin koejärjestelystä.

Taulukko 21. Eluointikokeiden analysointia varten valmistettujen laadunvarmistusnäytteiden liuostaustat

QC-näyte	Tausta
QC1	4 % HNO ₃
QC2	10 % HCl
QC1 EtAm	4 % HNO ₃ + 5 % (v/v) etanoliamiini
QC2 EtAm	10 % HCl + 5 % (v/v) etanoliamiini
QC1 KF	4 % HNO ₃ + 0,084 mg L ⁻¹ KF
QC2 KF	10 % HCl + 0,084 mg L ⁻¹ KF

9.3.3.2 EDTA

EDTA on tunnettu kyvystään muodostaa vesiliukoisia komplekseja useiden eri metallien kanssa, ja sitä käytetäänkin monissa teollisissa sovelluksissa epäpuhtausionien poistamiseen.^{63,64} Lisäksi EDTA:ta on hyödynnetty muun muassa harvinaisten maametallien eluinnissa ioninvaihtohartseista.^{65,66} Näistä syistä EDTA:n vesiliuos valittiin yhdeksi testattavista eluenteista.

EDTA-eluointi suoritettiin edellä kuvatulla tavalla käyttämällä 0,05 M EDTA-liuosta. Tulosten perusteella eluointi EDTA:lla ei onnistunut, sillä kaikki pitoisuudet olivat alle määrittämissä rajoissa. Eluoinnin epäonnistumista mahdollisesti selittää EDTA-molekyylin iso koko, joka saattaa estää sen kulkeutumisen zeoliitin kanaviin ja siten tantaalin kanssa vuorovaikuttamisen.

9.3.3.3 Mineraalihapot

Mineraalihappoja on käytetty onnistuneesti useiden eri alkuaineiden eluoimiseen ioninvaihtomateriaaleista, kuten zeoliiteista ja ioninvaihtohartseista. Esimerkiksi vetykloridihapolla voidaan eluoida Fe-, Ni-, Cu-, Zn-, Cd- ja Hg-kationeja sulfonihappopohjaisesta kationinvaihtohartsista.⁶⁷ Vetykloridi- ja typpihapolla on onnistuttu nikkelin eluoimisessa kationinvaihtomateriaalina käytetystä luonnollisesta zeoliitista.⁶⁸ Lisäksi rikkihapolla voidaan eluoida magnesiumia, mangaania, kalsiumia, alumiinia, rautaa, kuparia ja nikkeliä tietyistä kaupallisista Lewatit MonoPlus-kationinvaihtohartseista.⁶⁹

Mineraalihapoeluoinnit suoritettiin vaiheittain siten, että samaa zeoliittia eluoitiin ensin 1 M hapolla 4 tuntia, jonka jälkeen happo ja zeoliitti eroteltiin sentrifugoimalla. Erotellusta haposta otettiin näyte, jonka jälkeen eluoitus, erotus ja näytteenotto toistettiin 3 M ja 6 M hapoilla. Näin oli mahdollista tutkia hapon konsentraation vaikutusta tantaalin eluoitumiseen käyttämällä samoja ladattuja zeoliittipanoksia.

Vaiheittainen eluoitus ei onnistunut millään käytetyllä mineraalihapolla. Tantaalin pitoisuus kaikissa näytteissä oli alle toteamisrajan, eli voidaan melko varmasti todeta, että rikki-, typpi-, tai vetykloridihappo eivät sovellu tantaalin eluoitukseen Zeolite ZSM-5:stä. Mineraalihappojen olemattomaan eluointikykyyn voi olla syynä se, että happamissa olosuhteissa tasapaino saattaa suosia tantaalin sitoutumista zeoliittiin.

9.3.3.4 MIBK

Tantaali- ja niobiumpitoisen malmin jalostusprosessissa hyödynnetään neste-nesteuuttoa MIBK:lla tantaalin puhdistamiseksi.⁶⁰ Kaliumfluoridilla pyritään saamaan MIBK-faasiin mahdollisesti siirtynyt tantaali liukenemaan vesifaasiin vastaavana kaliumsuolana.²⁵

MIBK-eluointi suoritettiin kappaleessa 10.3.3.1 kuvatulla tavalla, jonka jälkeen zeoliitti ja MIBK eroteltiin sentrifugoimalla ja saatu orgaaninen faasi käsiteltiin 20 ml:lla 1,67 mg L⁻¹ KF:n vesiliuosta. Vesifaasia ja MIBK-faasia sekoitettiin toisiinsa ravistelijalla 3 h. Tämän jälkeen ylempi orgaaninen faasi pipetoitiin pois ja vesifaasista otettiin näyte.

Mittaustulosten perusteella eluointi MIBK:lla ja uutto KF-liuoksella ei toiminut, sillä mitatut pitoisuudet olivat alle toteamisrajan. MIBK ei toiminut eluenttina mahdollisesti sen takia, että tantaali ei ollut liuenneessa muodossa, vaan adsorboituneena zeoliittiin. Tämä poikkeaa malminjalostusprosessista, jossa tantaali on liuenneena vesifaasissa ennen uuttamista MIBK:lla.²⁵ Toisaalta taas eluointi MIBK:lla saattoi onnistua, mutta tantaalia ei saatu vesifaasiin KF-liuoksella. Tämä mahdollisesti johtui riittämättömästä sekoittumisesta faasien välillä.

9.3.3.5 Etanoliamiini

Etanoliamiinia on hyödynnetty esimerkiksi kuparin eluimisessa kelatoivasta DowexTM M4195-ioninvaihtohartsista.⁷⁰ Eluointi etanoliamiinilla suoritettiin samalla tavalla kuin muilla eluenteilla. Mittaustulosten perusteella etanoliamiini oli tutkituista eluenteista ainut, joka osoitti merkittävää eluointikykyä. Tuloksista laskettiin saannot kaavalla (11) ja tulokset on esitetty taulukossa 22.

Taulukko 22. Zeoliitteihin sitoutuneen tantaalin ja tinan määrät sekä etanoliamiinilla eluoituneen tantaalin ja tinan määrät ja saantoprosentit

Näyte	Sitoutunut Ta (mg)	Eluoitunut Ta (mg)	Saanto (%)
EtAm I	1,360	0,688	50,56
EtAm II	1,441	0,711	49,37
EtAm III	1,418	0,800	56,41
Näyte	Sitoutunut Sn (mg)	Eluoitunut Sn (mg)	Saanto (%)
EtAm I	-	-	-
EtAm II	0,113	0,081	71,68
EtAm III	0,193	0,086	44,56

Etanoliamiinieluoinnin saanto kolmen rinnakkaisen keskiarvona oli 52 ± 4 %. Alustavan testin tulokseksi tämä on melko hyvä. Etanoliamiinin toimivuuteen saattoi vaikuttaa se, että se on

hieman emäksistä, jonka ansiosta tasapaino saattaa suosia tantaalin eluoitumista. On myös mahdollista, että pienen kokonsa ansiosta etanoliamiini pääsee kulkeutumaan zeoliitin kanaviin ja muodostamaan liukoisen kompleksin tantaalin kanssa.

Etanoliamiiniin oli eluoinnin aikana päätyntä myös merkittäviä määriä tinaa (taulukko 20). Tinan läsnäolo osoittaa, että talteenotossa myös tinaa on jäänyt hieman zeoliittiin, ja että myös tina eluoituu etanoliamiinilla. Zeoliitin liukenemisesta eluoinnin aikana ei voida vetää johtopäätöksiä, sillä alumiinin pitoisuudet olivat alle määritysrajan ja piin tapauksessa tuloksia ei voitu mittaushäiriön takia ilmoittaa.

9.3.3.6 Eluoinnin yhteenveto

Tutkituista eluenteista ainoastaan etanoliamiini osoitti merkittävää eluointikykyä. Koska muiden eluenttien mittaustulokset jäivät toteamis- ja määritysrajojen alle, ovat ne liian epätarkkoja näiden eluenttien tehokkuuden arviointiin toistensa suhteen, eikä tulosten raportointi siten ole kovin mielekästä.

Tantalaaattianionien eluoimiseen on aikaisemmin käytetty vetyfluoridipohjaisia eluenteita.⁷¹ Näiden käyttöä ei huomioitu työssä, sillä vetyfluoridin uskottiin liuottavan zeoliittia jo talteenottovaiheessa. Lisäksi työssä käytetyn vetyfluoridin määrä haluttiin minimoida sen vaarallisuuden takia. Näin ollen etanoliamiini on turvallisempi eluentti tantaalille, jolla onnistutaan välttämään fluoridien käyttöä eluoinnissa.

10 Yhteenveto

Tämän työn kokeellisessa osassa kartoitettiin viiden eri zeoliittimateriaalin talteenottokykyä 68 alkuaineen suhteen vetykloridi-, rikki- ja typpihappotaustoissa. Tulosten perusteella zeoliittimateriaali Zeolite ZSM-5 osoittautui kaikkein selektiivisimmäksi. Kyseisellä materiaalilla saatiin alustavissa kokeissa synteettisistä liuoksista talteen tantaalia ja germaniumia jopa yli 90 % saannoilla. Happopitoisuuden vaikutuksen määrittämisessä havaittiin, että tantaalin talteenotto on tehokkainta 0,01 M rikkihappotaustassa, kun taas germanium jäi parhaiten talteen 2 M rikkihappotaustassa. Kyseinen zeoliittimateriaali valittiin jatkokokeisiin,

jossa sen talteenotto-kykyä testattiin elektroniikkakomponenttiliuotteista. Samalla optimoitiin komponenttimateriaalin liuotusta tantaalin liukenemisen suhteen. Zeolite ZSM-5 kykeni ottamaan tantaalia selektiivisesti talteen myös komponenttiliuotteista. Näissä liuotuskokeissa havaittiin liuosten alumiini- ja piipitoisuuksien kasvua, joka todennäköisesti johtui zeoliitin liukenemisestä. Lisäksi havaittiin, että zeoliittimateriaaliin sitoutuu komponenttiliuotteista myös jonkin verran Cu, Sb ja Sn. Näiden sitoutuminen ja siten zeoliitin kyllästyminen ei-toivotuilla alkuaineilla voitiin välttää suorittamalla talteenotto 0,5 M rikkihappotaustassa.

Talteenottoliuoksen happopitoisuuden optimoinnin jälkeen keskityttiin tutkimaan kontaktiajan vaikutusta talteenotossa, Zeolite ZSM-5:n adsorptiokapasiteettia sekä mahdollisia soveltuvia eluenteja. Kontaktiajan vaikutusta tutkittiin ottamalla talteenottoseoksesta näytteitä aikaväleihin 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 ja 240 minuuttia, ja vertaamalla näytteiden Ta-pitoisuuksia verrokkiliuoksen pitoisuuteen. Havaittiin, että aikavälillä 5–90 minuuttia Zeolite ZSM-5 talteenoton saanto kasvaa nopeasti ja alkaa tasaantua 120 minuutin kohdalla. Zeoliittimateriaalin kapasiteetti määritettiin ottamalla tantaalia talteen eri määristä komponenttiliuotetta. Zeoliitin määrä pidettiin vakiona ja liuostilavuudet olivat 10, 25, 50, 75, 100 ja 125 ml. Liuosten tantaalipitoisuutta talteenoton jälkeen verrattiin tantaalipitoisuuteen ennen talteenottoa, ja tuloksista muodostettiin latauskäyrä zeoliittimateriaalille. Langmuirin isotermin lineaarisen sovituksen avulla määritettiin Zeolite ZSM-5:lle maksimikapasiteetiksi $10,74 \text{ mg g}^{-1}$. Eluointikokeisiin valittiin useita kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisia eluenteja. Näistä ainoastaan etanoliamiini soveltui tantaalin poistamiseen zeoliittimateriaalista, jolla saatiin eluoinnin saannoksi $52 \pm 4 \%$.

Näin ollen jauhemaisen zeoliittimateriaali Zeolite ZSM-5:n talteenotto-ominaisuudet saatiin määritettyä kriittiseksi raaka-aineeksi luokitellun tantaalin osalta. Samalla hyödynnettiin merkittävää yhteiskunnallista jätevirtaa. Jatkotutkimuksissa voitaisiin selvittää lämpötilan vaikutusta tantaalin talteenottoon ja määrittää saman zeoliittimateriaalin talteenotto-kykyä tarkemmin myös germaniumin osalta. Lisäksi voitaisiin keskittyä etanoliamiinieluoinnin optimointiin sekä muiden sopivien eluenttien, kuten eri alkanoliamiinien ja muiden amiini- ja ammoniakkipohjaisten eluenttien kokeilemiseen. Tämän työn tulokset osoittavat, että zeoliiteilla on kriittisten raaka-aineiden selektiiviseen talteenottoon soveltuvia ominaisuuksia.

Kirjallisuusuettelo

1. European Commission, Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, Communication COM (2020) 474 final, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN> (20.4.2022)., **2020**.
2. Global Material Resources Outlook to 2060: Economic Drivers and Environmental Concerns, *OECD Publ.*, **2019**.
3. Bobba, S.; Claudiu, P.; Huygens, D.; Alves Dias, P.; Gawlik, B.; Tzimas, E.; Wittmer, D.; Nuss, P.; Grohol, M.; Saveyn, H.; Buraoui, F.; Orveillon, G.; Hámor, T. S.; Slavko, S.; Mathieux, F.; Gislev, M.; Torres De Matos, C.; Blengini, G. A.; Ardenete, F.; Blagoeva, D. ja Garbarino, E., Report on critical raw materials and the circular economy, *Publ. Off. EU*, **2018**, 1–80.
4. Waste statistics - electrical and electronic equipment, European statistics, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment&oldid=556612 (14.10.2022).
5. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2012/19/EU sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta, *Euroopan unionin Vir. L.*, **2012**, 54–57.
6. Das, S. ja Ting, Y. P., Evaluation of wet digestion methods for quantification of metal content in electronic scrap material, *Resources*, **2017**, 6.
7. Mizutori, M. ja Yamada, R., Semiconductors. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, Germany, 2000, ss. 357–394.
8. Zulehner, W.; Neuer, B. ja Rau, G., Silicon. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, ss. 573–600.
9. Thomas, D. W.; Mahmood, T. ja Lindhal, C. B., Germanium and Germanium Compounds. Teoksessa: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, ss. 1–17.
10. Lide, D. R., Toim., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet version*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
11. Vernon, R. E., Which Elements Are Metalloids?, *J. Chem. Educ.*, **2013**, 90, 1703–1707.
12. Arroyo, F. ja Fernández-Pereira, C., Hydrometallurgical recovery of Germanium from coal gasification fly ash. Solvent extraction method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 3186–3191.
13. Kuroiwa, K.; Ohura, S. I.; Morisada, S.; Ohto, K.; Kawakita, H.; Matsuo, Y. ja Fukuda, D., Recovery of germanium from waste solar panels using ion-exchange membrane and solvent extraction, *Miner. Eng.*, **2014**, 55, 181–185.
14. Chen, W. S.; Chang, B. C. ja Chiu, K. L., Recovery of germanium from waste Optical Fibers by hydrometallurgical method, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 5215–5221.
15. Rafiee, P.; Ghassa, S.; Moosakazemi, F.; Khosravi, R. ja Siavoshi, H., Recovery of a critical metal from electronic wastes: Germanium extraction with organic acid, *J. Clean. Prod.*, **2021**, 315, 128223.
16. Kamran Haghighi, H. ja Irannajad, M., Roadmap for recycling of germanium from various resources: reviews on recent developments and feasibility views, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2022**, 29, 48126–48151.
17. Gray, F.; Kramer, D. A.; Bliss, J. D. ja Updated by Staff, Gallium and Gallium Compounds. Teoksessa: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, ss. 1–23.
18. De Oliveira, R. P.; Benvenuti, J. ja Espinosa, D. C. R., A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2021**, 145, 111090.

19. Chagnon, M. J., Indium and Indium Compounds. Teoksessa: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, ss. 1–12.
20. Zhang, K.; Wu, Y.; Wang, W.; Li, B.; Zhang, Y. ja Zuo, T., Recycling indium from waste LCDs: A review, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2015**, *104*, 276–290.
21. Schnebele, E. K., Silicon. Teoksessa: *U.S. Geological Survey - Mineral Commodity Summaries*, 2021, s. 2.
22. Reck, B. K. ja Graedel, T. E., Challenges in Metal Recycling, *Science*, **2012**, *337*, 690–694.
23. Heath, G. A.; Silverman, T. J.; Kempe, M.; Deceglie, M.; Ravikumar, D.; Remo, T.; Cui, H.; Sinha, P.; Libby, C.; Shaw, S.; Komoto, K.; Wambach, K.; Butler, E.; Barnes, T. ja Wade, A., Research and Development Priorities for Silicon Photovoltaic Module Recycling to Support a Circular Economy, *Nat. Energy*, **2020**, *5*, 502–510.
24. Bird, J. O., *Electrical and Electronic Principles and Technology*, 6. painos, Routledge, New York, 2017.
25. Albrecht, S.; Cymorek, C.; Andersson, K.; Reichert, K. ja Wolf, R., Tantalum and Tantalum Compounds. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, ss. 597–610.
26. Gill, J., Basic Tantalum Capacitor Technology, *AVX Ltd. Tech. Pap.*, **2020**, 1–7.
27. Bauccio, M., Toim., *ASM Metals Reference Book*, 3. painos, Materials Park, OH, 1993.
28. Deetman, S.; van Oers, L.; van der Voet, E. ja Tukker, A., Deriving European Tantalum Flows Using Trade and Production Statistics, *J. Ind. Ecol.*, **2018**, *22*, 166–179.
29. Ueberschaar, M.; Dariusch Jalalpoor, D.; Korf, N. ja Rotter, V. S., Potentials and Barriers for Tantalum Recovery from Waste Electric and Electronic Equipment, *J. Ind. Ecol.*, **2017**, *21*, 700–714.
30. Chancerel, P.; Rotter, V. S.; Ueberschaar, M.; Marwede, M.; Nissen, N. F. ja Lang, K. D., Data availability and the need for research to localize, quantify and recycle critical metals in information technology, telecommunication and consumer equipment, *Waste Manag. Res.*, **2013**, *31*, 3–16.
31. Connelly, N. G.; Damhus, T.; Hartshorn, R. M. ja Hutton, A. T., Toim., *NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY IUPAC Recommendations 2005 IUPAC Periodic Table of the Elements Fm No*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
32. Bünzli, J.-C. G., Lanthanides. Teoksessa: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, ss. 1–43.
33. Batinic, B.; Vaccari, M.; Savvilotidou, V.; Kousaiti, A.; Gidakos, E.; Marinkovic, T. ja Fiore, S., Applied WEEE pre-treatment methods: Opportunities to maximizing the recovery of critical metals, *Glob. Nest J.*, **2018**, *20*, 706–711.
34. Mir, S. ja Dhawan, N., A comprehensive review on the recycling of discarded printed circuit boards for resource recovery, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2022**, *178*, 106027.
35. Chen, W. S.; Ho, H. J. ja Lin, K. Y., Hydrometallurgical Process for Tantalum Recovery from Epoxy-Coated Solid Electrolyte Tantalum Capacitors, *Mater. 2019, Vol. 12, Page 1220*, **2019**, *12*, 1220.
36. Müller, E.; Berger, R.; Blass, E.; Sluyts, D. ja Pfennig, A., Liquid–Liquid Extraction, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2008**, 250–252, 267, 294–301.
37. Kumari, A.; Jha, M. K. ja Singh, R. P., Recovery of metals from pyrolysed PCBs by hydrometallurgical techniques, *Hydrometallurgy*, **2016**, *165*, 97–105.
38. Ilyas, S.; Srivastava, R. R. ja Kim, H., Gold recovery from secondary waste of PCBs by electro-Cl₂ leaching in brine solution and solvo-chemical separation with tri-butyl phosphate, *J. Clean. Prod.*, **2021**, *295*, 126389.
39. Wendt, H.; Vogt, H.; Kreysa, G.; M. Kolb, D.; E. Engelmann, G.; Ziegler, J. C.; Goldacker, H.; Jüttner, K.; Galla, U.; Schmieder, H. ja Steckhan, E., Electrochemistry, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, **2003**, *49*, 51.

40. Dardel, F. de ja Arden, T. V., Ion Exchangers. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, Germany, 2008, vol. 19, ss. 474–481, 504.
41. Zagrodini, A. A., *Ion Exchange Materials - Properties and Applications*, 1., Elsevier B.V., Oxford, 2007.
42. Nasef, M. M. ja Ujang, Z., Introduction to Ion Exchange Process. Teoksessa: *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, 1. painos, Springer, 2012, ss. 22–23.
43. Kim, E. Y.; Kim, M. S.; Lee, J. C. ja Pandey, B. D., Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *198*, 206–215.
44. Panda, R.; Dinkar, O. S.; Jha, M. K. ja Pathak, D. D., Recycling of gold from waste electronic components of devices, *Korean J. Chem. Eng.*, **2020**, *37*, 111–119.
45. Gámez, S.; Garcés, K.; de la Torre, E. ja Guevara, A., Precious metals recovery from waste printed circuit boards using thiosulfate leaching and ion exchange resin, *Hydrometallurgy*, **2019**, *186*, 1–11.
46. Lahtinen, E.; Kivijärvi, L.; Tatikonda, R.; Väisänen, A.; Rissanen, K. ja Haukka, M., Selective Recovery of Gold from Electronic Waste Using 3D-Printed Scavenger, *ACS Omega*, **2017**, *2*, 7299–7304.
47. Zoubida, L. ja Hichem, B., The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5. Teoksessa: Simonescu, C. M. (toim.), *Nanocrystals and Nanostructures*, InTech, 2018, s. 45.
48. Belviso, C., Zeolite for Potential Toxic Metal Uptake from Contaminated Soil: A Brief Review, *Process. 2020, Vol. 8, Page 820*, **2020**, *8*, 820.
49. Yuna, Z., Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater, *Environ. Eng. Sci.*, **2016**, *33*, 443–454.
50. Jiménez-Reyes, M.; Almazán-Sánchez, P. T. ja Solache-Ríos, M., Radioactive waste treatments by using zeolites. A short review, *J. Environ. Radioact.*, **2021**, *233*, 106610.
51. Han, B.; Weatherley, A. J.; Mumford, K.; Bolan, N.; He, J. Z.; Stevens, G. W. ja Chen, D., Modification of naturally abundant resources for remediation of potentially toxic elements: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *421*, 126755.
52. Figueiredo, H. ja Quintelas, C., Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites, *J. Hazard. Mater.*, **2014**, *274*, 287–299.
53. Barros, Ó.; Costa, L.; Costa, F.; Lago, A.; Rocha, V.; Vipotnik, Z.; Silva, B. ja Tavares, T., Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater Towards a Circular Economy, *Molecules*, **2019**, *24*.
54. Díez, E.; Redondo, C.; María Gómez, J.; Miranda, R. ja Rodríguez, A., Zeolite Adsorbents for Selective Removal of Co(II) and Li(I) from Aqueous Solutions, *Water* **2023, Vol. 15, Page 270**, **2023**, *15*, 270.
55. Kang, Y.; Swain, B.; Im, B.; Yoon, J. H.; Park, K. H.; Lee, C. G. ja Kim, D. G., Synthesis of zeolite using aluminum dross and waste LCD glass powder: A waste to waste integration valorization process, *Metals (Basel)*, **2019**, *9*.
56. Skoog, D. A.; Holler, F. J. ja Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, 7., Cengage Learning, Boston, 2016.
57. Van Yken, J.; Cheng, K. Y.; Boxall, N. J.; Sheedy, C.; Nikoloski, A. N.; Moheimani, N. R. ja Kaksonen, A. H., A comparison of methods for the characterisation of waste-printed circuit boards, *Metals (Basel)*, **2021**, *11*, 1935.
58. Boss, C. B. ja Fredeen, K. J., ICP-OES Instrumentation. Teoksessa: *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3rd painos, PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Shelton, 2004, ss. 1–9, 15–17, 22, 25.
59. Davenport, W. G. ja King, M. J., *Sulfuric acid manufacture: analysis, control and optimization*, 1. painos, Elsevier, 2005.
60. Albrecht, S.; Cymorek, C. ja Eckert, J., Niobium and Niobium Compounds. Teoksessa:

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, ss. 133–147.
61. Priyadi; Iskandar; Suwardi ja Rino Rakhmata Mukti, Characteristics of Heavy Metals Adsorption Cu, Pb and Cd Using Synthetics Zeolite Zsm-5, *J Trop Soils*, **2015**, *20*, 77–83.
 62. Shao, D. D.; Fan, Q. H.; Li, J. X.; Niu, Z. W.; Wu, W. S.; Chen, Y. X. ja Wang, X. K., Removal of Eu(III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *123*, 1–9.
 63. Frank, R. ja Rau, H., Photochemical transformation in aqueous solution and possible environmental fate of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **1990**, *55*–63.
 64. Xue, H.; Sigg, L. ja Kari, F. G., Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, *59*–68.
 65. Morton, J. R. ja James, D. B., Effect of temperature on the hedta- and edta-elution positions of yttrium in the rare-earth sequence, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, *29*, 2997–3001.
 66. Powell, J. E.; Burkholder, H. R. ja James, D. B., Elution requirements for the resolution of ternary rare-earth mixtures, *J. Chromatogr.*, **1968**, *559*–566.
 67. Mann, C. K. ja Swanson, C. L., Cation Exchange Elution of Metallic Chlorides by Hydrochloric Acid, *Anal. Chem.*, **1961**, *33*, 459–462.
 68. Ricardo-García, J. A.; Enamorado-Horrutiner, Y.; Rodríguez-Fuentes, G.; Pomares-Alfonso, M. S. ja Villanueva-Tagle, M. E., Characterization of zeolite as sorbent for Ni(II) concentration in aqueous solutions, *Microchem. J.*, **2021**, *164*, 106064.
 69. Littlejohn, P. ja Vaughan, J., Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate-chloride solution, *Hydrometallurgy*, **2012**, *121–124*, 90–99.
 70. Janin, A.; Coudert, L.; Mercier, G. ja Blais, J. F., Copper extraction and recovery from alkaline copper quaternary and copper azole treated wood using sulfuric acid leaching and ion exchange or electrodeposition, *J. Clean. Prod.*, **2021**, *279*, 123687.
 71. Takeo, A., Anion Exchange Separation of Hard Acid-metals Using HF–H₃BO₃ Media, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *55*, 1824–1830.

Liiteluettelo

Liite 1: Komponenttiliuotuksessa liuenneiden alkuaineiden pitoisuudet (2 sivua)

Liite 2: Ladattujen zeoliittien ensimmäisen vesipesun alkuainepitoisuudet (2 sivua)

LIITE 1 (1/2)

Komponenttiliuotuksessa liuenneiden alkuaineiden pitoisuudet (mg/kg) elektroniikkaromussa pelkällä rikkihapolla liuotettuna sekä rikkihapon ja fluorivetyhapon seoksella liuotettuna

	Ge	Ta	Cu	Sn	Sb	Al	Si	Nd	Ca
	209,426	226,230 nm	327,393 nm	189,927 nm	206,836 nm	396,153 nm	251,611 nm	406,109 nm	317,933 nm
c(H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄								
0,1	5,9 ± 0,4	5,1 ± 0,3	400 ± 200	550 ± 130	13,5 ± 0,7	2500 ± 300	520 ± 70	3500 ± 400	930 ± 110
1	13 ± 3	5,8 ± 0,6	520 ± 90	5000 ± 400	123 ± 11	6000 ± 1000	930 ± 100	3000 ± 300	5100 ± 700
2	17 ± 5	5,1 ± 0,9	640 ± 60	7500 ± 400	180 ± 50	6600 ± 1000	770 ± 60	4750 ± 130	5400 ± 900
4	20 ± 4	7,8 ± 1,1	730 ± 50	8800 ± 600	230 ± 40	6200 ± 400	396 ± 8	3500 ± 30	3630 ± 100
6	26 ± 3	8,6 ± 0,5	640 ± 70	10620 ± 30	210 ± 30	5600 ± 200	258 ± 14	3100 ± 500	900 ± 40
8	36 ± 4	8,8 ± 1,4	1200 ± 400	8200 ± 1300	280 ± 50	5500 ± 1100	135 ± 7	2800 ± 500	460 ± 70
10	39 ± 10	10 ± 1	1500 ± 400	9000 ± 3000	320 ± 70	7000 ± 2000	138 ± 7	2840 ± 120	480 ± 20
c(H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄ + HF								
0,1	42 ± 8	4000 ± 3000	510 ± 70	10230 ± 290	1030 ± 80	9000 ± 3000	66000 ± 6000	7 ± 3	2500 ± 400
1	42,3 ± 1,2	6000 ± 2000	900 ± 70	10800 ± 500	1000 ± 90	11000 ± 2000	71000 ± 4000	46 ± 9	4900 ± 400
2	37,8 ± 1,1	8000 ± 3000	1010 ± 130	10700 ± 500	940 ± 140	30000 ± 20000	71000 ± 5000	160 ± 30	3600 ± 900
4	49 ± 7	9000 ± 2000	1020 ± 120	12900 ± 1000	960 ± 80	16000 ± 7000	85000 ± 5000	400 ± 300	5700 ± 700
6	48 ± 5	10000 ± 3000	790 ± 130	14330 ± 70	920 ± 70	15000 ± 5000	88000 ± 4000	1000 ± 300	6100 ± 600
8	54 ± 14	11000 ± 2000	980 ± 70	14000 ± 3000	900 ± 140	12000 ± 3000	65000 ± 12000	1900 ± 700	5700 ± 1100
10	37 ± 5	9600 ± 300	1060 ± 40	8900 ± 800	840 ± 80	8700 ± 1100	59000 ± 8000	1700 ± 400	4900 ± 900

LIITE 1 (2/2)

	Cr 267,716 nm	Fe 238,204 nm	Mg 285,213 nm	Mn 257,610 nm	Ni 231,604 nm	Pb 220,353 nm	Zn 206,200 nm	Ti 334,940 nm	Zr 343,823 nm
c(H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄								
0,1	360 ± 50	22900 ± 1300	120 ± 30	900 ± 200	596 ± 8	200 ± 20	1300 ± 400	80 ± 20	4 ± 3
1	530 ± 80	26000 ± 2000	260 ± 30	1770 ± 70	1080 ± 60	88 ± 10	1710 ± 30	1100 ± 200	160 ± 50
2	710 ± 120	33500 ± 1300	270 ± 50	2090 ± 80	1420 ± 70	101,4 ± 1,3	1940 ± 40	1200 ± 300	260 ± 90
4	780 ± 60	32600 ± 1500	260 ± 50	2200 ± 30	1690 ± 60	100 ± 30	2040 ± 110	1010 ± 130	290 ± 20
6	780 ± 90	35000 ± 4000	179 ± 12	2710 ± 110	2140 ± 140	109 ± 14	2270 ± 100	750 ± 40	238 ± 8
8	830 ± 120	31000 ± 5000	166 ± 13	2100 ± 300	2230 ± 80	120 ± 40	2300 ± 400	800 ± 200	200 ± 50
10	1000 ± 200	33000 ± 4000	190 ± 70	2200 ± 300	2500 ± 200	120 ± 30	2200 ± 300	1100 ± 400	220 ± 60
c(H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄ + HF								
0,1	550 ± 50	28000 ± 1400	970 ± 150	3200 ± 400	1000 ± 70	670 ± 120	2500 ± 300	2600 ± 300	480 ± 50
1	620 ± 60	30600 ± 900	1170 ± 120	3200 ± 400	1510 ± 60	150 ± 60	2610 ± 130	2900 ± 500	1100 ± 400
2	620 ± 20	29300 ± 1300	1100 ± 200	3100 ± 200	1500 ± 60	170 ± 40	2441 ± 14	2500 ± 300	700 ± 150
4	690 ± 40	31200 ± 800	1050 ± 80	2830 ± 140	1660 ± 60	160 ± 20	2700 ± 500	2100 ± 900	1000 ± 600
6	720 ± 20	33100 ± 600	1110 ± 110	3400 ± 400	1710 ± 110	120 ± 20	2900 ± 200	2030 ± 110	480 ± 60
8	640 ± 80	27000 ± 5000	1000 ± 200	3100 ± 500	1300 ± 200	310 ± 60	2300 ± 500	2400 ± 400	550 ± 60
10	580 ± 70	22000 ± 5000	860 ± 140	2500 ± 400	1100 ± 200	260 ± 30	1900 ± 400	1300 ± 120	360 ± 70

Zeoliittien ensimmäisen pesun alkuainepitoisuudet (Al – Zn)

Näyte	Al 396,153 nm (mg L ⁻¹)	Ca 317,933 nm (mg L ⁻¹)	Cr 283,563 nm (mg L ⁻¹)	Cu 324,752 nm (mg L ⁻¹)	Fe 259,939 nm (mg L ⁻¹)	Mg 280,271 nm (mg L ⁻¹)	Mn 257,610 nm (mg L ⁻¹)	Ni 231,604 nm (mg L ⁻¹)	Zn 206,200 nm (mg L ⁻¹)
10 V I 1. pesu	0,634	<LOQ	<LOD	<LOD	1,044	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
10 V II 1. pesu	0,423	<LOQ	<LOD	<LOD	0,609	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
10 V III 1. pesu	0,563	<LOQ	<LOD	<LOD	0,853	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
25 V I 1. pesu	1,005	0,378	<LOD	<LOD	1,925	<LOD	0,168	<LOD	<LOD
25 V II 1. pesu	0,743	0,400	<LOD	<LOD	1,217	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
25 V III 1. pesu	0,510	<LOQ	<LOD	<LOD	0,931	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
50 V I 1. pesu	0,666	<LOQ	<LOD	<LOD	1,348	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
50 V II 1. pesu	0,431	<LOQ	<LOD	<LOD	0,845	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
50 V III 1. pesu	0,727	0,422	<LOD	<LOD	1,585	<LOD	0,135	<LOD	<LOD
75 V I 1. pesu	1,624	0,384	<LOD	<LOD	1,449	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
75 V II 1. pesu	0,953	0,471	<LOD	<LOD	1,870	<LOD	0,169	<LOD	<LOD
75 V III 1. pesu	0,991	0,393	<LOD	<LOD	2,047	<LOD	0,171	<LOD	<LOD
100 V I 1. pesu	0,664	0,333	<LOD	<LOD	1,521	<LOD	0,126	<LOD	<LOD
100 V II 1. pesu	0,799	0,353	<LOD	<LOD	1,635	<LOD	0,145	<LOD	<LOD
100 V III 1. pesu	0,971	0,482	<LOD	<LOD	2,086	<LOD	0,174	<LOD	<LOD
125 V I 1. pesu	0,734	0,336	<LOD	<LOD	1,691	<LOD	0,141	<LOD	<LOD
125 V II 1. pesu	0,676	<LOQ	<LOD	<LOD	1,348	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
125 V III 1. pesu	1,062	0,389	<LOD	<LOD	1,958	<LOD	0,164	<LOD	<LOD

Zeoliittien ensimmäisen pesun alkuainepitoisuudet (Si – Ti)

Näyte	Si 251,611 nm (mg L ⁻¹)	Sb 206,836 nm (mg L ⁻¹)	Sn 189,927 nm (mg L ⁻¹)	Nd 406,109 nm (mg L ⁻¹)	Ta 240,063 nm (mg L ⁻¹)	Zr 343,823 nm (mg L ⁻¹)	Ti 334,940 nm (mg L ⁻¹)
10 V I 1. pesu	5,252	<LOD	0,619	<LOQ	0,226	<LOD	<LOQ
10 V II 1. pesu	3,475	<LOD	0,372	<LOQ	0,162	<LOD	<LOQ
10 V III 1. pesu	4,884	<LOD	0,583	<LOQ	0,211	<LOD	<LOQ
25 V I 1. pesu	8,594	<LOD	1,061	0,085	0,661	<LOD	<LOQ
25 V II 1. pesu	5,834	<LOD	0,706	<LOQ	0,485	0,311	0,118
25 V III 1. pesu	5,153	<LOD	0,611	<LOQ	0,460	<LOD	<LOQ
50 V I 1. pesu	6,678	<LOD	0,888	<LOQ	0,750	<LOD	<LOQ
50 V II 1. pesu	5,451	<LOD	0,430	<LOQ	0,657	<LOD	<LOQ
50 V III 1. pesu	6,839	<LOD	0,891	<LOQ	0,772	<LOD	<LOQ
75 V I 1. pesu	10,982	<LOD	0,779	<LOQ	2,021	0,396	0,141
75 V II 1. pesu	11,048	<LOD	1,010	0,069	1,790	<LOD	0,164
75 V III 1. pesu	11,957	<LOD	1,224	0,078	1,880	<LOD	0,166
100 V I 1. pesu	11,547	<LOD	0,793	<LOQ	2,282	<LOD	<LOQ
100 V II 1. pesu	10,912	<LOD	0,838	<LOQ	2,011	<LOD	<LOQ
100 V III 1. pesu	11,361	<LOD	1,214	0,083	1,947	<LOD	<LOQ
125 V I 1. pesu	14,545	<LOD	0,863	<LOQ	3,034	<LOD	<LOQ
125 V II 1. pesu	13,992	<LOD	0,693	<LOQ	2,709	<LOD	<LOQ
125 V III 1. pesu	14,876	<LOD	1,130	0,077	3,056	<LOQ	0,157