

# **Piirilevyjen koostumuksesta ja kierrätyksestä**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja

analyttisen kemian osasto

19.12.2016

Suvi Kulomäki

## **Tiivistelmä**

Tässä pro gradu -tutkielmassa on perehdytty elektroniikkajätteen ja erityisesti piirilevyjätteen koostumukseen ja kierrätykseen. Useita erilaisia tekniikoita piirilevyjen kierrätykseen on tarkasteltu. Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden lyhentynyt käyttöikä synnyttää valtavat määrät e-jätettä. E-jätteen kierrätys on tärkeää niin materiaalien kuin metallien talteen ottamiseksi. Erityisesti jalometallien talteenotto on kiinnostavaa niiden taloudellisen arvon vuoksi. Piirilevyt sisältävät paljon arvokkaita metalleja, mutta ne ovat myös vaarallista jätettä.

Piirilevyjen koostumuksen analysointi on erittäin haastavaa monimuotoisesta materiaalista johtuen. Analysointi on kuitenkin tärkeää, jotta voidaan kehittää kustannustehokas ja ympäristöystävällinen kierrätysmenetelmä. Tällä hetkellä piirilevyjä kierrätetään maailmanlaajuisesti erilaisilla teollisilla prosesseilla, mutta e-jätteen kierrätyksessä on yhä paljon parannettavaa. Piirilevyjä voidaan kierrättää sekä fysikaalisilla että kemiallisilla menetelmillä. Metallijakeen talteenotto voidaan tehdä joko pyro- hydro- tai biometallurgisesti ja metalleja voidaan puhdistaa edelleen sähkökemiallisilla menetelmillä. Ei-metallisen jakeen talteenotolla ja siitä valmistettavilla tuotteilla voidaan myös parantaa piirilevyjen kierrätysastetta.

## **Esipuhe**

Tämä pro gradu -tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla touko–joulukuun välisenä aikana 2016. Kirjallisuuden etsintään on käytetty SciFinder-tietokantaa, internetin hakukoneita ja Mendeleyä. Lisäksi kirjallisuusviitteiden etsimisessä on hyödynnetty aiemmin löydettyjen julkaisujen viitteitä. Käytettyjä hakusanoja olivat muun muassa printed circuit board, PCB, printed circuit board recycling methods, metal recovery, e-waste ja hydrometallurgy.

Haluan kiittää Nokian myöntämästä rahoituksesta opinnäytetyön tekemiseksi. Suuri kiitos kuuluu ohjaajalleni FT, dosentti Ari Väisäselle, jonka hyvät neuvot, kannustava tuki ja parannusehdotukset auttoivat paljon graduprojektin aikana. Kiitän myös tutkielmani toista tarkastajaa FT, yliopistonopettaja Elina Laurilaa. Haluan vielä kiittää perheeni ja erityisesti poikaystäväni Antonin antamasta tuesta.

## Sisällysluettelo

Tiivistelmä .....	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo .....	iii
Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat .....	v
1 Johdanto .....	1
2 E-jätteen vaikutukset terveyteen ja ympäristöön.....	4
3 Metallien eri käyttötarkoitukset sähkö- ja elektroniikkalaitteissa .....	7
3.1 Piirilevyjen rakenne .....	9
3.2 Piirilevyjen ja e-jätteen koostumus.....	10
3.2.1 E-jätteen koostumus .....	12
3.2.2 Matkapuhelinten piirilevyt .....	13
3.2.3 Tietokoneiden piirilevyt .....	13
3.2.4 Kannettavien tietokoneiden, LCD-näyttöjen ja kovalevykiekkojen metallipitoisuudet .....	14
3.3 Talteen otettavat metallit .....	16
3.3.1 Jalometallit .....	16
3.3.2 Kupari.....	17
3.3.3 Harvinaiset maametallit.....	17
3.3.4 Gallium ja indium .....	18
3.3.5 Tantaali.....	18
4 Resurssitehokkuuden suunnittelu ja e-jätteen kierrätys yleisesti .....	19
5 Fysikaaliset kierrätysmenetelmät .....	23
5.1 Osiin purkaminen ja erottelu .....	24
5.2 Koon pienennys .....	25
5.3 Muotoon perustuva erottelu.....	26
5.4 Magneettinen erottelu .....	27
5.5 Sähkönjohtokykyyn perustuvat erotusmenetelmät .....	27
5.6 Tiheyteen perustuva erottelu .....	29
5.7 Fysikaaliseen erotteluun perustuvia tutkimuksia.....	30

6	Kemialliset kierrätysmenetelmät.....	32
6.1	Pyrolyysi ja vakuumimetallurgia.....	32
6.2	Kaasutus ja polttaminen.....	34
6.3	Dehalogenaatio.....	35
6.4	Superkriittinen menetelmä.....	36
6.5	Ei-metallisen jakeen hyödyntäminen.....	37
7	Piirilevyjen metallijakeen kierrätys.....	39
7.1	Pyrometallurgia.....	39
7.2	Hydrometallurgia.....	42
7.2.1	Liuotus.....	43
7.2.1.1	Syanidiliuotus.....	44
7.2.1.2	Halidiliuotus.....	44
7.2.1.3	Tiourealiuotus.....	46
7.2.1.4	Tiosulfaattiliuotus.....	46
7.2.2	Saostus ja sementaatio.....	47
7.2.3	Neste-nesteuutto.....	48
7.2.4	Aktiivihili.....	49
7.2.5	Ioninvaihto.....	50
7.3	Pyro- ja hydrometallurgian vertailua.....	52
7.4	Hydrometallurgiaan perustuvia tutkimuksia.....	55
7.5	Biometallurgia.....	64
7.6	Muut uudet tekniikat ja tulevaisuuden näkökulmat.....	66
8	Metallien talteenotto teollisesti e-jätteestä.....	69
8.1	Teolliset prosessit.....	69
8.1.1	Umicore.....	70
8.1.2	Rönnskär.....	72
8.1.3	Noranda-prosessi.....	73
9	Yhteenvedo.....	76
	Kirjallisuusluettelo.....	78

**Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat**

<b>AAS</b>	atomiabsorptiospektrometria ( <i>atomic absorption spectroscopy</i> )
<b>ABS</b>	akrylinitriilibutadieenistyreeni ( <i>acrylonitrile butadiene styrene</i> )
<b>EDTA</b>	etyleenidiamiinitetraetikkahappo ( <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i> )
<b>ICP</b>	induktiivisesti kytketty plasma ( <i>inductively coupled plasma</i> )
<b>MS</b>	massaspektrometri ( <i>mass spectrometry</i> )
<b>OES</b>	optinen emissiospektrometri ( <i>optical emission spectrometry</i> )
<b>PBDD</b>	polybromatut dibentso- <i>p</i> -dioksiinit ( <i>polybrominated dibenzo-p-dioxins</i> )
<b>PBDE</b>	polybromatut difenyylieetterit ( <i>polybrominated diphenyl ethers</i> )
<b>PBDF</b>	polybromatut dibentsofuraanit ( <i>polybrominated dibenzofurans</i> )
<b>P<sub>c</sub></b>	kriittinen paine
<b>PCDD</b>	polyklooratut dibentso- <i>p</i> -dioksiinit ( <i>polychlorinated dibenzodioxins</i> )
<b>PCDF</b>	polyklooratut dibentsofuraanit ( <i>polychlorinated dibenzofurans</i> )
<b>PGM</b>	platinaryhmän metallit ( <i>platinum group metals</i> )
<b>PM<sub>2,5</sub> ja PM<sub>10</sub></b>	halkaisijaltaan alle 2,5 ja 10 µm:n hiukkaset

<b>REE</b>	harvinaiset maametallit <i>(rare earth element)</i>
<b>RoHS</b>	vaarallisten aineiden käytön rajoittaminen <i>(Restriction of Hazardous Substances)</i>
<b>TBBPA</b>	tetrabromibisfenoli A <i>(tetrabromobisphenol A)</i>
<b>T<sub>c</sub></b>	kriittinen lämpötila
<b>TSL</b>	patentoitu sulatusuuniratkaisu <i>(top submerged lanced)</i>

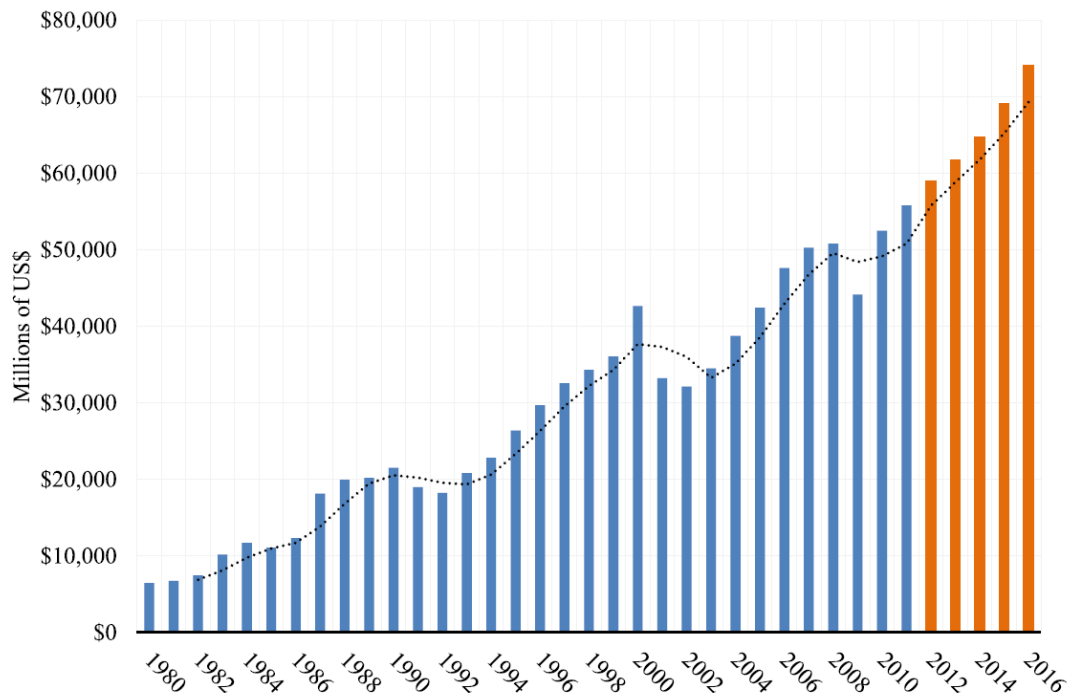
## 1 Johdanto

Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden valtava kulutuksen kasvu ja laitteiden melko nopea vanhentuminen ja hävittäminen synnyttävät elektroniikkajätettä eli e-jätettä. Se on yksi suurimmista kasvavista jätevirroista maailmanlaajuisesti ja lisääntyy vuosittain 4–5 %.<sup>1</sup> Erilaisia elektronisia laitteita hävitetään maailmanlaajuisesti vuosittain 20–50 miljoona tonnia ja vuonna 2013 e-jätteen määrä oli 48,9 miljoonaa tonnia. On arvioitu, että e-jätteen määrä nousee 33 % vuoteen 2017 mennessä eli 65,4 miljoonaa tonniin.<sup>2,3</sup> E-jätettä on noin 3–5 % yhdyskuntajätteen määrästä. Maailmanlaajuisesti tuotetusta e-jätteestä poisheitettyjen piirilevyjen osuus kaikenlaisista laitteista on noin 3–6 p- %. Britanniassa poisheitetyistä piirilevyistä ainoastaan 15 % kierrätetään asianmukaisesti. Jäljelle jäävä käsittelemätön osuus kuljetetaan kaatopaikoille, poltetaan tai se häviää piilovirtana.<sup>3–6</sup>

Piirilevyjä löytyy käytännössä kaikista sähkö- ja elektroniikkalaitteista. Ne ovat elektroniikkateollisuuden perusta, sillä ne mahdollistavat sähköiset yhteydet komponenttien välillä. Piirilevyt sisältävät huomattavia määriä arvokkaita metalleja, joiden pitoisuus voi olla merkittävästi suurempi kuin vastaavissa malmeissa tai vähintään ne ovat helpommin saatavissa. Piirilevyt ovat kiinnostavia sekä taloudellisen arvon että ympäristön saastumisen kannalta.<sup>7,8</sup>

Elektroniikkateollisuuden valtava kehitys ja erilaiset innovaatiot ovat lisänneet piirilevyjen valmistusteollisuutta maailmanlaajuisesti. Kiinan osuus on lähes puolet piirilevyteollisuuden markkinoista ja piirilevyjen tuotanto kasvaa Kiinassa nopeimmin. Jos otetaan huomioon e-jätteen tuotettu määrä ja maahantuonti, pelkästään Kiinassa tarvitsee käsitellä yli 500 000 tonnia piirilevyjätettä vuosittain. Käsiteltävän jätteen määrä kasvaa joka vuosi johtuen elektroniikkalaitteiden lyhentyneestä käyttöiästä. Kuvassa 1 esitetään piirilevyteollisuuden tekemät investoinnit ja tulevaisuuden kasvunäkymät maailmanlaajuisesti. Tästä trendistä voidaan olettaa, että tulevana vuosina piirilevyjen valmistus kasvaa huomattavasti ja lopulta se johtaa valtavaan piirilevyjätteen muodostumiseen.<sup>5</sup>





Kuva 1. Trendit piirilevyjen maailmanlaajuisessa tuotannossa ja ennustus vuosille 2012–2016 miljoonina US-dollareina.<sup>5</sup>

Tarkoituksenmukaisesti kierrätettynä e-jäte on tärkeä arvokkaiden metallien sekundäärinen varanto. Myös harvinaisten maametallien ja jalometallien tarve primäärilähteistä kasvaa. Urbaani kaivostoiminta onkin houkutteleva vaihtoehto, missä antropogeenisiä jätteitä hyödynnetään metallien raaka-aineina. Vaikka sekundääriset raaka-aineet vaikuttavat lupaavilta metallilähteiltä, niiden hyödyntämisessä on kuitenkin paljon käytännön ongelmia. Näihin sisältyvät muun muassa taloudelliset, logistiset, teknologiset ja raaka-aineen monimuotoiseen koostumukseen liittyvät ongelmat. Perinteisillä jätteenhävitystavoilla, kuten kaatopaikoilla ja polttamisella, piirilevyjen metalleja ei kuitenkaan saada talteen.<sup>1,8,9</sup>

Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden valmistukseen käytettävät metallit hankitaan pääosin primäärituotannolla. Metallien hankkiminen kaivostoiminnalla aiheuttaa laajamittaista maan, energian ja veden kulutusta sekä kaasupäästöjä. Lisäksi muodostuu valtava määrä erilaisia sekundäärisiä kiinteitä ja nestemäisiä jätteitä. Metallien kulutus kasvaa koko ajan ja samaan aikaan primäärimalmiesiintymät hupenevat. Metallien talteenotto e-jätteestä vähentäisi kaatopaikoille hävitettävän jätteen määrää, parantaisi resurssien hyödyntämistä, minimoisi kaasupäästöjä ja myrkyllisten aineiden muodostumista sekä säästäisi energiaa. Esimerkiksi matkapuhelinten piirilevyjen materiaali on 96 % kierrätettävää ja metalleista suurin osa on piirilevyissä. Yksi tonni matkapuhelinjätettä

sisältää noin 300 g hyödynnettävää kultaa. Se voi säästää louhinnassa 110 tonnia kultamalmia ja jopa 65 % energiaa verrattuna primäärituotantoon. Hopeaa, kultaa ja palladiumia on mineraaleissa alle 10 g/tonni, kun tietokoneen piirilevyissä niitä on keskimäärin vastaavasti 1000, 250 ja 110 grammaa piirilevytonnissa. Metallien erotus piirilevyistä ei kuluta energiasta edes kymmenesosaa verrattuna malmin louhintaan. Tästä näkökulmasta piirilevyt ovat runsas ja luotettava lähde sekä jalometalleille että muille metalleille. Taulukossa 1 on esitetty eräiden luonnon malmeissa ja piirilevyissä esiintyvien metallien prosentuaaliset osuudet. Kuparia, tinaa, lyijyä ja nikkeliä on jättepiirilevyissä korkeampia tai yhtä suuria pitoisuuksia kuin luonnon malmiesiintymissä.<sup>1,8-10</sup>

Taulukko 1. Malmien ja piirilevyjen tyypilliset prosenttiosuudet<sup>10</sup>

<b>Metalli</b>	<b>Malmi (%)</b>	<b>Piirilevyt (%)</b>
<b>Kupari (Cu)</b>	0,5–3,0	12,0–29,0
<b>Sinkki (Zn)</b>	1,7–6,4	0,1–2,7
<b>Tina (Sn)</b>	0,2–0,85	1,1–4,8
<b>Lyijy (Pb)</b>	0,3–7,5	1,3–3,9
<b>Rauta (Fe)</b>	30–60	0,1–11,4
<b>Nikkeli (Ni)</b>	0,7–2,0	0,3–1,6
<b>Kulta (Au)</b>	0,0005	0,0029–0,112
<b>Hopea (Ag)</b>	0,0005	0,01–0,52

## 2 E-jätteen vaikutukset terveyteen ja ympäristöön

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivissä 2002/96/EY, joka koskee sähkö- ja elektroniikkalaiteromua, on listattu materiaalit ja komponentit, jotka pitää käsitellä erikseen jätteen hävityksen yhteydessä.<sup>11</sup> Piirilevyissä olevat useimmat vaaralliset alkuaineet eivät kuitenkaan tavallisesti aiheuta suurta vaaraa ympäristölle, koska ne esiintyvät pieninä pitoisuuksina. Vaarallisten aineiden pitoisuudet kuitenkin konsentroituvat monikertaisiksi avoimessa poltossa tai epävirallisessa kierrätyksessä.<sup>5</sup> On arvioitu, että jätteen poltosta aiheutuu vuosittain 36 tonnin elohopeapäästöt ja 16 tonnin kadmiumpäästöt EU:n alueella.<sup>12</sup> Ympäristöriskeistä johtuen metalleja sisältävän jätteen lainsäädäntö on kiristynyt jatkuvasti ja se myös toimii kierrätykseen kannustavana voimana.<sup>8</sup> Ympäristöystävällisten, kestävien ja tehokkaiden e-jätteen kierrätystapojen kehittäminen on erityisen tärkeää, jotta kaatopaikoille hävitettävän jätteen määrää saadaan vähennettyä.<sup>13</sup>

Nykyään pääasialliset e-jätteen käsittelytavat ovat uudelleenkäyttö, uusiokäyttö, kierrätys, polttaminen ja loppusijoitus kaatopaikalle.<sup>12</sup> Perinteisesti suurin osa e-jätteestä päätyy kaatopaikoille. Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (US Environmental Protection Agency, US EPA) mukaan e-jätteestä poltetaan 19 % ja kaatopaikoille sijoitetaan 81 %. E-jäte sisältää muun muassa halogeeneja ja muita haitallisia aineita, kuten elohopeaa ja kadmiumia. Vaaralliset metallit, kuten antimoni, beryllium ja lyijy, huuhtoutuvat kaatopaikoilta ja saastuttavat maaperää ja pohjavesiä vahingoittaen veden laatua ja maan viljavuutta. Lisäksi e-jätteen hävittäminen aiheuttaa myrkyllisten ja vaarallisten yhdisteiden vapautumista ja ilman saastumista.<sup>14</sup>

Useilla mailla on puutteita e-jätteen käsittelyyn liittyvässä lainsäädännössä, etenkin kolmannen maailman kehittyvillä alueilla ja Afrikassa.<sup>1</sup> E-jätettä, mukaan lukien piirilevyjätettä, pidetään varastoissa tai ne kuljetetaan kehitysmaihin. Noin 50–80 % kehittyneissä maissa kierrätykseen kerätystä e-jätteestä päätyy kehittyviin maihin, kuten Kiinaan tai Intiaan. Kehitysmaissa köyhin väestö yrittää hyötyä taloudellisesti e-jätteestä ottamalla jalometalleja talteen alkeellisilla menetelmillä ilman asianmukaisia suojarusteita.<sup>5</sup> E-jätteestä irrotetaan materiaaleja esimerkiksi avoimella poltolla ja happoliuotuksella.<sup>1</sup> Aasiassa ja Afrikassa, etenkin Kiinassa, Intiassa ja Ghanassa, primitiivinen kierrätys on huolestuttavaa.<sup>5</sup>

Primitiiviset e-jätteen käsittelytavat tuottavat huomattavia määriä sekundäärisiä jätteitä ja vapauttavat erilaisia saasteita, kuten polybromattuja difenyyliettereitä (PBDE), polykloorattuja dibentso-*p*-dioksiineja (PCDD-yhdisteet) ja polykloorattuja dibentsofuraaneja (PCDF-yhdisteet) sekä raskasmetallien päästöjä. Näillä on vahingollisia vaikutuksia ihmisten terveyteen.<sup>13</sup> Muun muassa dioksiinit aiheuttavat ihmiskehelle paljon haitallisia vaikutuksia. Lyhytaikainen altistus korkeille dioksiinipitoisuuksille aiheuttaa maksan toiminnan häiriöitä ja klooriaknea. Pitkäaikainen altistus aiheuttaa hermoston, immuunijärjestelmän sekä lisääntymis- ja hormonitoiminnan häiriöitä. Epävirallisissa kierrätyskeskuksissa työskentelevillä ihmisillä on havaittu hengitysteiden ärsytystä sekä myrkytyksiä jatkuvasta altistuksesta väkeville hapoille, joita käytetään jalometallien talteenotossa.<sup>5</sup>

E-jätteen kierrätys vaikuttaa huomattavasti ympäristöön ja lähellä asuviin ihmisiin. Esimerkiksi Kiinan Gyyussa asuvien lasten veren keskimääräinen lyijypitoisuus ( $15,3 \pm 5,79 \mu\text{g/dL}$ ,  $n = 165$ ) on hälyttävästi korkeampi kuin viereisessä kaupungissa asuvilla lapsilla ( $9,94 \pm 4,05 \mu\text{g/dL}$ ,  $n = 61$ ), missä ei käsitellä e-jätettä. Maaperä, vesi ja ilma ovat e-jätteen käsittelyalueilla 100 kertaa saastuneempia polybromatuilla difenyyliettereillä, raskasmetalleilla ja polysyklisillä aromaattisilla yhdisteillä (PAH) kuin muut alueet.<sup>5</sup>

Hiili- ja materiaalijalanjäljet ovat yksi tärkeimmistä keinoista arvioitaessa metallien ympäristöystävällistä talteenottoa e-jätteestä. E-jätteen käsittely ja metallien talteenotto ovat tärkeitä, jotta hiili- ja materiaalijalanjälki saadaan pienennettyä. Esimerkiksi kuparilla on suuri hiilijalanjälki. Se on lähes 4 kg hiilidioksidia jokaista tuotettua kuparitonnia kohden. Vaikka kultaa käytetään sähkö- ja elektroniikkalaitteissa pieniä määriä, sillä on suurin materiaalijalanjälki. Se on lähes 50 kertaa suurempi kuin kuparin ja 5000 kertaa suurempi kuin alumiinin materiaalijalanjälki. E-jätteen materiaalijalanjälkidataan perustuen on ehdotettu, että kierrätyksessä tulisi keskittyä ensisijaisesti kultaan ja tinaan, jonka jälkeen nikkelin, kuparin ja lyijyn kierrätys on erityisen tärkeää ekologisen kestävyuden kannalta.<sup>15</sup>

Metallien kierrätyksen kannattavuus voidaan myös laskea erilaisilla laskutavoilla, joissa otetaan huomioon yksittäisen metallin painon osuus, ympäristölle aiheutuvat haitat kyseisestä metallista, energiankulutus, luonnonvarojen ehtyminen jne. Arviointi-indekseistä käytetyin on resurssien käytön tehokkuus RRE (Resource Recovery Efficiency) ja eräs toinen käytetty menetelmä on QWERTY (Quotes for environmentally Weighted Recyclability), joka arvioi kierrätettävyyden ympäristöpainotteisesti.

MEMRECS (Model for Evaluating Metal Recycling Efficiency from Complex Scraps) perustuu kahteen edelliseen lähestymistapaan. Se priorisoi kohdemetallit ja tämän mallin mukaan jalometallien (Au, Ag ja Pd) tulisi olla perusmetallien ohella (Cu, Sn ja Ni) ensisijaisesti kierrätettäviä metalleja.<sup>5</sup>

### 3 Metallien eri käyttötarkoitukset sähkö- ja elektroniikkalaitteissa

Elektroniikkateollisuus käyttää huomattavia määriä jalometalleja niiden kemiallisen pysyvyyden, korroosionkestävyyden ja sähkönjohtavuuden vuoksi.<sup>1</sup> Kultaa käytetään elektroniikkateollisuudessa tällä hetkellä noin 300 tonnia vuodessa. Muita tärkeitä käytettäviä metalleja ovat mm. hopea, palladium, niobium ja tantaali.<sup>5</sup> Metalleja käytetään usein kontaktimateriaaleissa, liittimissä sekä kontaktipintojen galvanoinnissa.<sup>1</sup> Etenkin hopeaa käytetään liittimissä, kytkimissä ja juotteissa. Kultaa on liitinlangoissa, kontakteissa ja mikropiireissä.<sup>1</sup> Lisäksi hopeaa ja kultaa käytetään hybridilinkeissä.<sup>16</sup> Platinaryhmän metalleja käytetään muun muassa kytkinpinnoissa (releet ja katkaisimet) ja sensoreina.<sup>12,17</sup> Palladiumia löytyy monikerroksisista kondensaattoreista ja liittimistä ja platinaa puolestaan käytetään kiintolevyissä ja termopareissa.<sup>1</sup>

Kuparin ja berylliumin metalliseoksia hyödynnetään sähköisissä liittimissä, joissa halutaan valmiudet toistuviin yhteyksien katkaisuihin. Tällaiset liittimet ovat usein kullattu. Berylliumia käytetään elektroniikkateollisuudessa myös berylliumoksidina, joka siirtää lämpöä hyvin tehokkaasti.<sup>17</sup> Indiumia käytetään LCD-näytöissä indiumtinaoksidina, tantaalia korkean kapasiteetin kondensaattoreissa ja galliumia älypuhelinien tehokkaissa prosessoreissa (GaAs tai GaN) ja ledeissä (GaN ja InGaN).<sup>11</sup> Piirilevyissä kadmiumia on joissakin komponenteissa, kuten SMD-siruissa, infrapuna-ilmaisimissa ja puolijohteissa.<sup>14</sup>

Ledivaloissa yleisesti käytettäviä harvinaisia maametalleja ovat europium, gadolinium ja yttrium. Yttriumia käytetään lisäksi litteissä näytöissä. Harvinaisia maametalleja käytetään myös kestopagneeteissa. Harvinaisiin maametalleihin perustuvat magneetit tunnetaan englanniksi nimellä neodymium iron boron (NIB) magnets. Vuonna 2008 yli 30 % neodyymistä käytettiin kovalevyjen magneetteihin ja vuonna 2003 osuus oli noin 35 %. Kovalevyt ovat tärkeä sekundäärinen lähde neodyymille ja tiettyssä määrin myös praseodyymille ja dysprosiumille. Magneeteissa oleville harvinaisille maametalleille ei vielä ole luotu kierrätysmenetelmää teollisessa mittakaavassa.<sup>11</sup>

Taulukossa 2 on esitetty kannettavan tietokoneen magneeteissa olevia harvinaisten maametallien prosentiosuuksia. Puhekelojen magneettien osalta tulee ottaa huomioon, että jotkut valmistajat korvaavat kustannussyistä neodyymiä osittain hieman halvemmalla praseodyymillä. On oletettu, että neodyymin ja praseodyymin keskimääräinen suhde on noin 5:1.<sup>11</sup> Taulukkoon 3 on koottu elektroniikassa käytettävien metallien käyttökohteita.

Taulukko 2. Kannettavan tietokoneen harvinaisten maametallien prosenttiosuudet magneeteissa<sup>11</sup>

Magneetin tyyppi	Nd (%)	Pr (%)	Dy (%)
<b>Puhekelojen magneetit</b>	Yhteensä 29		2,3
<b>Moottorien rengasmagneetit</b>	29	0	0
<b>Kaiuttimien magneetit</b>	Yhteensä 31		0

Taulukko 3. Eri metallien käyttökohteita<sup>11</sup>

Metalli	Käyttökohteet
<b>Hopea (Ag)</b>	Piirilevyt, kontaktit
<b>Kulta (Au)</b>	Piirilevyt, kontaktit
<b>Palladium (Pd)</b>	Piirilevyt, kontaktit
<b>Platina (Pt)</b>	Kiintolevyt
<b>Koboltti (Co)</b>	Litiumioniakut
<b>Gallium (Ga)</b>	Puolijohdesirut
<b>Indium (In)</b>	Näyttöjen sisäpinnoite, puolijohdesirut
<b>Tantaali (Ta)</b>	Kondensaattorit
<b>Yttrium (Y)</b>	Luminoiva aine
<b>Lantaani (La)</b>	Kylmäkatodiputkien taustavalaistus
<b>Cesium (Ce)</b>	Luminoiva aine
<b>Praseodyymi (Pr)</b>	Puhekelankiihdyttimet, kaiuttimet, kylmäkatodiputkien taustavalaistus
<b>Neodyymi (Nd)</b>	Kestomagneetit
<b>Europium (Eu)</b>	Luminoiva aine
<b>Gadolinium (Gd)</b>	Luminoiva aine
<b>Terbium (Tb)</b>	Kylmäkatodiputkien taustavalaistus
<b>Dysprosium (Dy)</b>	Puhekelan kiihdyttimet

### 3.1 Piirilevyjen rakenne

Kaikki piirilevyt koostuvat kolmesta perusosasta: johtamattomasta kiinnitysalustasta tai laminaatista, johtavasta alustasta, joka on painettu tai laminaatin sisäinen sekä komponenteista, jotka on kiinnitetty kiinnitysalustaan. Riippuen piirilevyn rakenteesta ne voidaan luokitella yksi-, kaksi- tai monikerrospiirilevyihin. Yksi- ja kaksikerrospiirilevyissä johtavat kerrokset ovat joko yhdellä puolella laminaattia tai sen molemmin puolin. Puolet voidaan myös yhdistää läpikuparoitujen reikien kautta. Piirilevy yhdistää komponentit sähköisesti toisiinsa ja se toimii myös mekaanisena tukena.<sup>5</sup>

Johtamattomat kiinnitysalustat voivat olla muovia, kuten ABS-muovia, epoksihartseja, lasikuituvahvistettua muovia tai keramiikkaa, mutta tavallisesti ne on valmistettu lasikuituvahvistetuista epoksihartseista. Kulutuselektronikassa kiinnitysalusta on usein selluloosapaperia, joka on vahvistettu fenolihartseilla.<sup>5,17,18</sup> Paljas kiinnitysalusta on noin 23 p- % koko piirilevyn painosta. Pääasiassa piirilevyjen kiinnitysalustan vahvikemateriaali on valmistettu lasikuidusta tai silikasta. Muita käytettyjä epäorgaanisia materiaaleja ovat alumiini, alkali- ja maa-alkalioksidit sekä pienet määrät muita seosoksideja, kuten bariumtitanaattia. Keraamisia materiaaleja, kuten berylliumoksidia ja lasia, löytyy myös piirilevyjen kiinnityskohdista.<sup>5,17</sup> Monikerrospiirilevyissä käytetään epokseja tai syanaattihartseja. Kertamuoveissa hartsiensa ohella käytetään myös muita kovetteita. Tavallisesti käytettyjä kovetteita ovat disyanididiamiidi, 4,4'-diaminodifenyyliisulfoni ja 4,4'-diaminodifenyyliimetaani.<sup>5</sup> Perinteisiä hartseja voitaisiin korvata esimerkiksi biopohjaisilla komposiiteilla.<sup>17</sup>

Kiinnitysalussa oleva kytkentäkuvio voidaan muodostaa painamalla tai kemiallisella syövytyksellä eli etsauksella, jossa ylimääräinen kuparifolio poistetaan. Etsaamista kestäviä materiaaleja, kuten kultaa, nikkeliä, hopeaa, tinaa ja tina-lyijyä, käytetään suojaamaan kuparia etsauksen aikana.<sup>5</sup> Kuparilaminaatti voidaan päällystää kullalla tai palladiumilla. Nikkeli tai rauta voidaan puolestaan päällystää kullalla tai hopealla.<sup>16</sup> Kiinnitettävät komponentit voivat olla esimerkiksi kondensaattoreita, vastuksia, mikropiirejä tai termistoreita ja ne liitetään juottamalla jäljellä olevaan folioon. Komponenttien yhdistelmät ja asettelu ovat erilaisia riippuen piirilevyjen toiminnoista ja käyttökohteista.<sup>18</sup>



### 3.2 Piirilevyjen ja e-jätteen koostumus

Piirilevyjen koostumuksen analysoinnille ei tiettävästi ole käytössä standardimenetelmää. Täydellisen koostumuksen analysointiin tarvittaisiin laaja joukko analysointitekniikoita spektroskopisista menetelmistä gravimetrisiin menetelmiin. Piirilevyjä on tutkittu useilla tekniikoilla, kuten atomiabsorptiospektrometrialla (AAS), induktiivisesti kytketyllä plasma-optisella spektroskopiolla (ICP-OES), induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrillä (ICP-MS), erilaisilla liuotusmenetelmillä, röntgenfluoresenssilla (XRF) ja röntgendiffraktiolla (XRD). Spektroskopiset menetelmät (röntgen, liekki, plasma ja infrapuna) voivat antaa yleisesti ottaen hyvää kvalitatiivista informaatiota, mutta kvantitatiiviseen analyysiin jokainen virhelähde voi olla vahingollinen erittäin heterogeenisessä näytteessä. Näyttemateriaalin heterogeenisuudesta johtuen virhelähteitä on paljon. Virheitä voi syntyä esimerkiksi näytteenotossa, liuottamisessa, laimennoksissa, kalibraatioissa ja erilaisissa mittauksiin liittyvissä häiriöissä.<sup>19</sup>

E-jätteen metallit voidaan luokitella jalometalleihin (Au, Ag), platinaryhmän metalleihin (Pd, Pt, Rh, Ir ja Ru), perusmetalleihin (Cu, Al, Ni, Sn, Zn ja Fe), vaarallisiin metalleihin (Hg, Be, In, Pb, Cd, As ja Sb) sekä kriittisiin metalleihin (Te, Ga, Se, Ta ja Ge). Yleisesti ei-metallinen fraktio koostuu pääosin lämpökovetetuista hartseista ja lasikuidusta.<sup>9,14</sup> Piirilevyissä tyypillisesti esiintyviä metalleja ovat Cu, Sn, Ni, Pb, Zn, Ag, Au ja Pd. Erilaisten elektronisten laitteiden piirilevyjen kokonaisrakenne on samankaltainen, mutta metallien, muovien, keramiikan ja polymeerien määrä vaihtelee eri materiaaleissa.<sup>2,5,9,13,20</sup>

Eri valmistajien ja eri vuosina valmistettujen laitteiden piirilevyjen koostumus vaihtelee paljon uusien tekniikoiden kehittyessä. Elektronisten laitteiden pienentyminen periaatteessa vähentää piirilevyjätteen tilavuutta, mutta se tekee osien keräämisen ja korjaamisen kalliimmaksi, joten piirilevyjätettä on todennäköisesti paljon myös tulevaisuudessa. Ei-rautametallien ja jalometallien pitoisuudet ovat laskeneet asteittain jätteen määrässä. 80-luvulla kontaktikerroksen paksuus oli 1–2,5 µm ja nykyään se on noin 300–600 nm. Lisäksi piirilevyjen alkuainekoostumus riippuu piirilevyn tyypistä ja käyttökohteesta.<sup>5,12,17</sup>

Piirilevyissä on arvokkaita metalleja alle 1 %, mutta niiden rahallinen arvo piirilevymateriaalista voi olla jopa 80 %.<sup>9</sup> Matkapuhelinten, laskimien ja piirilevyjätteen jalometallit voivat muodostaa yli 70 % näiden tuotteiden hinnasta ja televisioiden ja DVD-soittimien hintaan ne vaikuttavat noin 40 %. Elektroniikkajätteen teollisen

kierrätyksen kannustin onkin peräisin jalometallien talteenotosta. Jalometallien jälkeen kupari ja sinkki kiinnostavat eniten, kun taas alumiinilla, lyijyllä ja raudalla on vähemmän arvoa.<sup>11,12,16,17</sup>

Yleisesti piirilevyt sisältävät noin 30 % metalleja ja 70 % ei-metalleja.<sup>2,9</sup> Metallipitoisuuksien on raportoitu vaihtelevan välillä 28–40 %.<sup>5,17</sup> Jäljelle jäävässä osuudessa on noin 30 % orgaanista ainetta ja 30 % keramiikkaa.<sup>17</sup> Piirilevyjen painosta kuparia on noin 14–27 %, alumiinia 2–8 %, tinaa 4–6 %, lyijyä 2–5 %, rautaa 1–5 %, nikkeliä 0,5–3 %, hopeaa 1000–2000 mg/kg, kultaa 80–500 mg/kg ja palladiumia 50–100 mg/kg.<sup>2,16,17</sup> Pb–Sn-juotetta on noin 4–6 p- %. RoHS-direktiivin myötä kulutuselektroniiikan juotemateriaaleissa ei kuitenkaan enää käytetä lyijyä. Nykyään käytetään lyijyttömiä metalliseoksia, joita ovat esim. Sn–Cu–Ag ja Sn–Cu–Co. Tinan osuus on aikaisempaa suurempi lyijyttömissä metalliseoksissa. Piirilevyissä oleva muovimateriaali koostuu pääasiassa C–H–O-polymeereistä, kuten polyeteenistä, polypropeenista, polyestereistä, polykarbonaateista, fenoleista ja formaldehydistä. Pääasiassa loput muoveista ovat halogenoituja tai tyyppiä sisältäviä polymeerejä.<sup>5,17</sup>

Komponentteja juotettaessa tai piirilevyn ollessa sähkövirran vaikutuksen alaisena syttymisvaara on mahdollinen. Tästä syystä piirilevyissä käytetään palonestoaineita, jotka estävät helposti palavien muovien syttymisen. Polybromattuihin difenyyliettereihin ja tetrabromibisfenoli A:han (TBBPA) perustuvat palonestoaineet ovat kaksi bromattujen palonestoaineiden ryhmää. Palonestoaineet sisältävät tavallisesti noin 15 % bromia.<sup>5,17</sup>

Lähes kaikki bromatut palonestoaineet muodostavat polybromattuja dibentsodioksiineja (PBDD) ja polybromattuja dibentsofuraaneja (PBDF) niiden elinkaaren loppuvaiheessa jopa vain kohtuullista lämpöä käytettäessä.<sup>17</sup> Elektroniikkajätettä ei tulisi polttaa tavallisen kiinteän yhdyskuntajätteen polttolaitoksilla. Esimerkiksi kupari toimii katalyyttinä dioksiinien muodostumiselle.<sup>12</sup> Kun bromatut palonestoaineet reagoivat ilmakehän hapen kanssa kuparin läsnä ollessa, muodostuu vastaavan kaltaisia dioksiineja ja furaaneja, polybromattuja dibentso-*p*-dioksiineja tai polybromattuja dibentso-*p*-furaaneja ja otsonia hajottavia bromattuja orgaanisia yhdisteitä, kuten metyylibromidia.<sup>5</sup>

PBDE:n käyttöä sähkö- ja elektroniikkalaitteissa on nykyään rajoitettu, joten tulevaisuudessa niiden pitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä. Markkinoille ei vielä ole valittu standardikorviketta bromatuille palonestoaineille, mutta TBBPA:n käyttöön reaktiivisena palonestoaineella ei ole näillä näkymin tulossa rajoituksia. Euroopan

komission terveys- ja ympäristöriskejä käsittelevä tiedekomitea (SCHER) vahvisti, että TBBPA:n käyttö ei aiheuta riskejä reaktiivisena palonestoaineena.<sup>17</sup>

### 3.2.1 E-jätteen koostumus

Taulukkoon 4 on koottu kirjallisuudesta löytyviä esimerkkejä erilaisen e-jätteen koostumuksesta. Elektroniikkajätteen koostumus vaihtelee huomattavasti sen iän, alkuperän ja valmistajan perusteella. Tyypillisesti annetut e-jätteen keskiarvopitoisuudet edustavat ainoastaan tiettyä aikaa ja valmistajaa.<sup>3,12</sup>

Taulukko 4. Erilaisen e-jätteen metallikoostumus painoprosentteina ja mg/kg<sup>3,12</sup>

<b>E-jäte</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>Pb (%)</b>	<b>Ni (mg/kg)</b>	<b>Ag (mg/kg)</b>	<b>Au (mg/kg)</b>	<b>Pd (mg/kg)</b>
<b>TV</b>	28	10	10	1,0	0,3	280	20	10
<b>Tietokone</b>	7	20	5	1,5	1	1000	250	110
<b>Matkapuhelin</b>	5	13	1	0,3	0,1	1380	350	210
<b>DVD-soitin</b>	62	5	2	0,3	0,05	115	15	4
<b>Tietokoneen emolevy</b>	4,5	14,3	2,8	2,2	1,1	639	566	124
<b>Jätepiirilevy</b>	12	10	7	1,2	0,85	280	110	–
<b>TV-romu, josta on poistettu katodisädeputket</b>	–	3,4	1,2	0,2	0,038	20	< 10	< 10
<b>Laskin</b>	4	3	5	0,1	0,5	260	50	5
<b>Kannettava audio</b>	23	21	1	0,14	0,03	150	10	4
<b>Tyypillinen sähkölaiteromu</b>	8	20	2	2	2	2000	1000	50
<b>E-jätenäyte 1</b>	37,4	18,2	19	1,6	–	6	12	–
<b>E-jätenäyte 2</b>	27,3	16,4	11	1,4	–	210	150	20

### 3.2.2 Matkapuhelinten piirilevyt

Yksi matkapuhelin voi sisältää jopa yli 40 alkuainetta, mukaan lukien Fe, Al, Cu, Ni, Sn, Co, In, Sb, Au, Ag, Pt, Pd, As, Pb, Cd ja Br.<sup>21</sup> Matkapuhelimissa on sekä myrkyllistä että myrkytöntä materiaalia.<sup>9</sup> On raportoitu, että yhdessä tonnissa matkapuhelinjätettä on hyödynnettävänä 340 g kultaa, 3,5 kg hopeaa, 140 g palladiumia ja 130 kg kuparia.<sup>9</sup> Yamane *et al.*<sup>22</sup> suorittaman tutkimuksen mukaan matkapuhelimissa oli 64 p- % metalleja, 24 p- % keramiikkaa ja 13 p- % polymeerejä. Kuparia oli 34,5 p- %.<sup>22</sup> Kuvassa 2 on esitetty kierrätyksestä kerättyjä murskattuja matkapuhelinten piirilevyjä.



Kuva 2. Murskattuja matkapuhelinten piirilevyjä.

### 3.2.3 Tietokoneiden piirilevyt

Oh *et al.*<sup>23</sup> käyttämässä tutkimuksessa tietokoneiden piirilevyt sisälsivät perusmetalleja (Cu 10,9 %, Fe 7,7 %, Ni 2,5 %, Sn 3,9 %, Pb 1,5 %, Al 1,7 % ja Zn 1,1 %) ja jalometalleja (Au 0,00498 %, Ag 0,00813 % ja Pd 0,002 %). Muoveja oli 30 p- % ja yli 25 % niistä koostui C–H–O-polymeereistä, joihin sisältyivät polyesterit ja fenoliformaldehydit. Halogenoituja polymeerejä (pääasiassa polyvinyylidikloridi, polytetrafluorieteeni ja polybromatut yhdisteet) oli vähemmän kuin 5 %. Tyyppiä sisältäviä polymeerejä (nylon ja polyuretaanit mukaan lukien) oli vähemmän kuin 1 %. Metallioksideja oli 40 p- % ja ne sisälsivät 15 % silikaa, 6 % alkali- ja maa-alkalioksideja, 6 % alumiinia ja 13 % muita oksideja.<sup>23</sup> Yamane *et al.*<sup>22</sup> suorittaman tutkimuksen mukaan kotitietokoneiden piirilevyissä oli 45 p- % metalleja, 28 p- % keramiikkaa ja 27 p- % polymeerejä. Kuparia oli 20 p- %.<sup>22</sup>

### 3.2.4 Kannettavien tietokoneiden, LCD-näyttöjen ja kovalevykiekkojen metallipitoisuudet

Taulukossa 5 on esitetty kannettavissa tietokoneissa esiintyviä metallipitoisuuksia, taulukossa 6 litteiden LCD-näyttöjen metallipitoisuuksia ja taulukossa 7 kovalevykiekoissa olevia metallipitoisuuksia.<sup>11</sup>

Taulukko 5. Jalometallien paino ja pitoisuus kannettavan tietokoneen piirilevyissä<sup>11</sup>

Komponentti	Paino yksikköä kohti (g)	Ag (mg/kg)	Au (mg/kg)	Pd (mg/kg)
Emolevy	310	800	180	80
Muistikortti	20	1650	750	180
Pieni piirilevy	28	800	180	80
Kiintolevyaseman piirilevy	12	2600	400	280
Optisen aseman piirilevy	25	2200	200	70
Näytön piirilevy	37	1300	490	99

Taulukko 6. Nestekidenäyttöjen piirilevyjen metallipitoisuuksia<sup>11</sup>

Nestekidenäytön piirilevy	Paino yksikköä kohti (g)	Ag (mg/kg)	Au (mg/kg)	Pd (mg/kg)
LCD-näyttö	400	1300	490	99
LCD-televisio	2300	250	60	19

Taulukko 7. Kovalevykiekoissa esiintyviä metallipitoisuuksia<sup>11</sup>

Kovalevykiekko	Ag (mg/kg)	Au (mg/kg)	Pt (mg/kg)	Pd (mg/kg)	Rh (mg/kg)	Ru (mg/kg)
Alumiinipohjainen	850	21	0	14	0	< 7
Lasipohjainen	< 3	< 6	38	< 2,3	< 3	< 6

Taulukossa 8 on esitetty piirilevyistä määritettyjä metallipitoisuuksia neljästätoista eri tutkimuksesta, jotka sijoittuvat aikavälille 1993–2014. Metallien prosenttiosuudet vaihtelivat välillä 22,2–46,5 %. Metallipitoisuuksien suuri vaihtelu johtuu muun muassa käytettyjen piirilevyjen eri tyypeistä, erilaisista analyysimenetelmistä ja piirilevyjen koostumuksen vaihtelusta vuosien aikana. Kupari, alumiini, rauta, tina ja lyijy ovat piirilevyissä vallitsevia metalleja. Jalometallien, kuten hopean ja kullan, määrä piirilevyissä on laskenut viime vuosien aikana. Nykyään useimmat kultapitoisuudet ovat

alle 100 mg/kg, kun 90-luvun alkupuoliskolla on raportoitu noin 1000 mg/kg suuruisia kultapitoisuuksia.<sup>10</sup>

Taulukko 8. Piirilevyjen metallipitoisuudet painoprosentteina ja mg/kg<sup>10,14\*</sup>

Metalli- pitoisuus	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
<b>Cu (%)</b>	19	20	22	12,5	26,8	15,6	19,66	28,7	27,6	14,6	12,58	19,19	28	14,2
<b>Al (%)</b>	4,1	2	–	2,04	4,7	–	2,88	1,7	–	–	2,38	7,06	2,6	–
<b>Pb (%)</b>	1,9	2	1,55	2,7	–	1,35	3,93	1,3	–	2,96	2,44	1,01	–	2,50
<b>Zn (%)</b>	0,8	1	–	0,08	1,5	0,16	2,10	–	2,7	–	–	0,73	–	0,18
<b>Ni (%)</b>	0,8	2	0,32	0,7	0,47	0,28	0,38	–	0,3	1,65	0,39	5,35	0,26	0,41
<b>Fe (%)</b>	3,6	8	3,6	0,6	5,3	1,4	11,47	0,6	2,9	4,79	3,24	3,56	0,08	3,08
<b>Sn (%)</b>	1,1	4	2,6	4,0	1,0	3,24	3,68	3,8	–	5,62	1,41	2,03	–	4,79
<b>Cr (%)</b>	–	–	–	–	–	–	0,005	–	–	0,356	–	–	–	–
<b>Na (%)</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,48
<b>Ca (%)</b>	–	–	–	–	–	–	1,13	–	1,4	–	–	–	–	1,69
<b>Sb (mg/kg)</b>	–	–	–	–	600	–	–	–	–	–	–	–	–	500
<b>Ag (mg/kg)</b>	5210	2000	–	300	3300	1240	500	79	–	450	–	100	135	317
<b>Au (mg/kg)</b>	1120	1000	350	–	80	420	300	68	–	205	–	70	29	142
<b>Pt (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	–	0	–	–	–	–	–	–
<b>Cd (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1183
<b>K (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	180
<b>In (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	500	–	–	–	–	–	–	–
<b>Mn (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	9700	–	4000	–	–	–	–	81
<b>Se (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	21
<b>As (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	11
<b>Mg (mg/kg)</b>	–	–	–	500	–	–	1000	–	–	–	–	–	–	–
<b>Pd (mg/kg)</b>	–	50	–	–	–	–	–	33	–	220	–	–	–	–
<b>Co (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	300	–	–	–	–	400	–	–
<b>Ti (mg/kg)</b>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	400	–	–
<b>Yht. (%)</b>	<b>31,9</b>	<b>39,3</b>	<b>30,1</b>	<b>22,6</b>	<b>40,2</b>	<b>22,2</b>	<b>46,5</b>	<b>36,1</b>	<b>35,3</b>	<b>30,1</b>	<b>22,5</b>	<b>39,1</b>	<b>31,1</b>	<b>27,6</b>

\* **a** Feldman (1993), **b** Menetti *et al.* (1995), **c** Iji ja Yokoyama (1997), **d** Veit *et al.* (2002), **e** Zhao *et al.* (2004), **f** Kim *et al.* (2004), **g** Wang *et al.* (2005), **h** Creamer *et al.* (2006), **i** Marco *et al.* (2008), **j** Hino *et al.* (2009), **k** Das *et al.* (2009); **l** Yoo *et al.* (2009), **m** Oliveira *et al.* (2010), **n** Bizzo *et al.* (2014)

### 3.3 Talteen otettavat metallit

#### 3.3.1 Jalometallit

Useimmat jalometallit ovat alkuainemuodossa muiden metallien joukossa, mikä tekee yksittäisten metallien erottamisen vaikeaksi. Jalometallien talteenottoa monimutkaisista systeemeistä tutkitaan hyvin paljon, mutta niiden talteenoton edistyminen on hyvin vähäistä. Metallit ovat inerttejä normaalissa ympäristössä ja tarvitsevat suuren hapetuspotentiaalilin liuotuksen aikana. Jotta jalometallien selektiivisyyttä voitaisiin parantaa ja epäpuhtauksien määrää vähentää, liuottaminen tulisi tehdä perusmetallien poiston jälkeen. Kuningasveden ja typpihapon käyttö edellyttäisi liuosreaktoria, joka kestäisi voimakkaasti syövyttäviä reagensseja. Tämä vaatimus rajoittaa teollista toteutusta. Tällä hetkellä tutkimus onkin siirtymässä voimakkaasti syövyttävien typpihapon ja kuningasveden käytöstä vähemmän syövyttävien reagenssien (syaniidi, halidi, tiourea ja tiosulfaatti) käyttöön. Eräs kiinnostava lähestymistapa kullin liuotukseen on kaliumpersulfaattipohjainen liuotus, jossa perusmetallit ja hopea liukenevat, mutta kulta jää kiinteään jäännökseen. Jäännös voidaan puhdistaa myöhemmin sulattamalla.<sup>5</sup>

Edistyneitä jalostusmenetelmiä korkean puhtausasteen jalometalleille on ollut olemassa kauan. Kulta, hopeaa, palladiumia ja platinaa on otettu talteen useista sekundaarisista materiaaleista, kuten vanhoista koruista, teollisuuden katalysaattoreista, autojen katalysaattoreista, hammaslääkintätuotteista ja elektroniikkajätteestä.<sup>11</sup> Raudan, alumiinin ja muovien mekaaninen erottaminen e-jätteestä aiheuttaa jalometallien häviämistä. Jalometallit ovat tiukasti kiinni ei-rautametalleissa ja piirilevyjen muoveissa. Raudan, alumiinin ja muovien hyväksyminen kuparijakeeseen voisi parantaa jalometallien kokonaissaantoa.<sup>14</sup>

Jalometallit otetaan tavallisesti talteen sivutuotteena sekundaarisen kuparin tuotannossa. Kupari toimii kollektorina jalometalleille, eli jalometallit sitoutuvat kuparivaiheessa muodostuvaan nesteeseen. Elektroniikkajätteen muovijae hyödynnetään prosessin energiantuotannossa. Arvottomat komponentit, kuten lasi ja alumiini, sitoutuvat kuonaan. Kuparivaiheen jälkeen on vuorossa lisäkäsittelyvaihe, jossa raakakupari puhdistetaan elektrolyysillä. Kulta, hopea, platina ja palladium kerääntyvät huomattavissa määrin elektrolyysissä muodostuvaan anodilietteeseen. Niiden talteenottoon käytetään erityismenetelmiä, jotka vaihtelevat eri yritysten välillä. Metallit saadaan talteen korkealla puhtausasteella ja hyvillä saannoilla, jotka voivat olla jopa yli 90 %.<sup>11</sup>

### 3.3.2 Kupari

Kupari esiintyy mekaanisesti käsitellyissä piirilevyissä lähinnä alkuainemuodossa ja lämpökäsitellyissä piirilevyissä metalliseoksena. Viime vuosina on julkaistu useita tieteellisiä julkaisuja, joiden tarkoituksena on liuottaa kuparia piirilevyistä. Kuparin talteen ottamiseksi piirilevyistä on käytetty paljon happoliuotusta hapettimen läsnä ollessa. Myös hapettavaa ammoniakiliuotusta voidaan käyttää kuparin talteenottoon.<sup>5,15</sup> Raaka-aineessa oleva korkea kuparipitoisuus saattaa kuitenkin häiritä hopean, kullan ja palladiumin selektiivistä talteenottoa.<sup>16</sup>

Jalometallien ja kuparin lisäksi mm. tina, nikkeli ja lyijy voivat lisätä taloudellista arvoa. Tina ja lyijy voidaan liuottaa piirilevyistä kuparin kanssa epäorgaanisella hapolla.<sup>5</sup> Teollisessa mittakaavassa kuparin liuotukseen jättemateriaaleista käytetään rikkihappoa edullisen hinnan ja helpon regeneroinnin vuoksi. Rikkihappoa käytettäessä myöhemmät erotusvaiheet muuttuvat kuitenkin hankalammiksi epäorgaanisten happojen huonon liuotusselektiivisyyden vuoksi.<sup>5</sup>

Elektrolyyttinen metallien talteenotto on yksi yleisimmistä menetelmistä metallien talteenottoon happamista liuoksista. Metallisen kuparin teollista talteenottoa happamasta liuoksesta (CuSO<sub>4</sub>-liuos) on tehty kauan. Sen tehokkuuden on kuitenkin todettu olevan alhaisempi kuin synteettisessä CuSO<sub>4</sub>-liuoksessa. Lisäksi epäpuhtauksien läsnäolo, kuten Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ja Cl<sup>-</sup>, aiheuttavat Pb-anodin syöpymistä.<sup>5</sup>

### 3.3.3 Harvinaiset maametallit

Harvinaisten maametallien kierrätysaste on alle 1 %. Vielä muutama vuosi sitten harvinaisten maametallien ja niiden yhdisteiden kierrättämiseen oli vähän kannustimia. Harvinaisten maametallien hinnat olivat alhaisia ja niiden kemiallisten ominaisuudet pyrometallurgiseen käsittelyyn eivät olleet sopivia. Harvinaiset maametallit eivät absorboitu kuparifaasiin korkeilla saannoilla niin kuin jalometallit. Harvinaiset maametallit päätyvät laimentuneina kuonaan niiden oksideina. Tämän vuoksi niitä ei ole voitu kierrättää. Elektroniikkajätteen esikäsittelymenetelmille on tyypillistä, että neodyymikestomagneeteissa käytettävät neodyymi, praseodyymi, dysprosium ja terbium päätyvät pieninä hiukkasina teräksen jätevirran kierrätykseen, jolloin ne menetetään talteenottoprosessissa. Harvinaisten maametallien tarjonta läntisiin teollisuusmaihiin on



heikentynyt huomattavasti, joten niiden kierrätys on muuttunut keskeiseksi asiaksi. Nykyään 97 % harvinaisista maametalleista louhitaan ja prosessoidaan Kiinassa.<sup>11</sup>

### **3.3.4 Gallium ja indium**

Galliumin ja indiumin kierrätysasteet ovat alle 1 % maailmanlaajuisesti harvinaisten maametallien tavoin. Näitä metalleja käytetään muutenkin hyvin vähän, mutta niitä kierrätetään prosessijäämistä Japanissa ja Saksassa. Galliumia ja indiumia ei vielä ole kierrätetty jäte-elektroniikasta. Galliumin primäärituotanto on vain hieman yli 100 t/v ja indiumilla se on noin 600 t/v.<sup>11</sup>

### **3.3.5 Tantaali**

Myös tantaalin kierrätysaste on alle 1 %. Samalla tavalla kuin harvinaiset maametallit, tantaali siirtyy jäljelle jäävään kuonaan tantaalioksidina emäsluonteensa vuoksi. Tantaalin pitoisuudet kuonassa ovat aivan liian pieniä, jotta suurimittainen talteenotto olisi kannattavaa. Tantaalin kierrätys kondensaattoreista vaatisi tantaalikondensaattoreiden mekaanisen erottamisen.<sup>11</sup>

#### 4 Resurssitehokkuuden suunnittelu ja e-jätteen kierrätys yleisesti

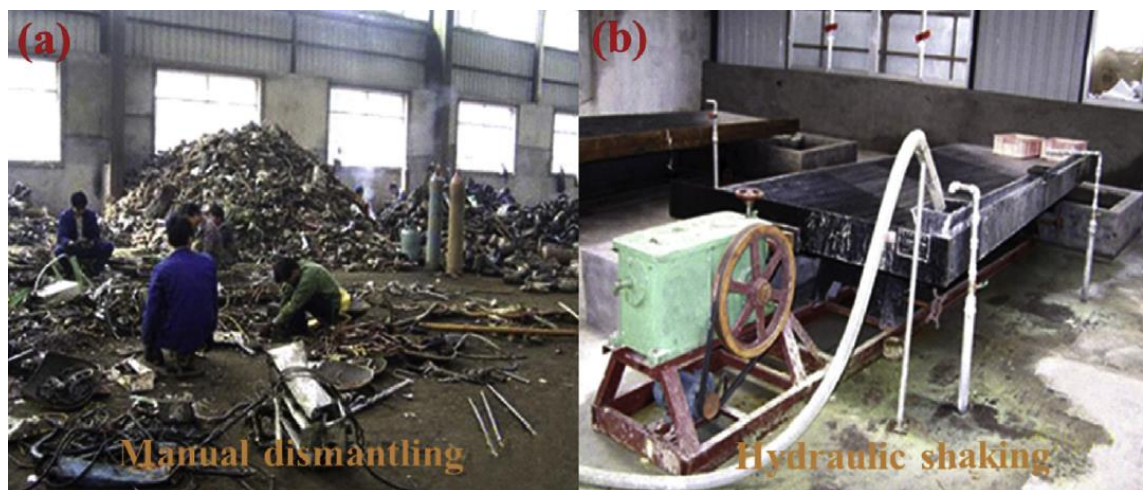
Resurssitehokkuuden suunnittelu (Design for Resource (DfR) Efficiency) on yksi avaintekijä e-jätteen kierrätyksen hallintaan. Se tarkoittaa tuotteiden suunnittelua, joka pyrkii käyttämään mahdollisimman vähän resursseja tuotteen elinkaaren aikana. Resurssitehokkuuden suunnittelulla pyritään metallien tehokkaaseen kierrätykseen. Piirilevyt käsitellään usein kuparisulatoissa. Tuotteiden suunnittelijoiden pitäisi välttää jalometallien käyttöä muovien tai muiden metallien kanssa, jotka erotellaan kuparijakeesta prosessoinnin aikana. Suunnittelijoiden tulisi konsultoida kierrätysasiantuntijoita ja muokata piirilevyjä siten, että e-jätteen kierrätyksessä piirilevyistä saadaan jalometalleja enemmän talteen. Metallit, joilla on samankaltaiset termodynaamiset ominaisuudet tulisi pitää yhdessä, jotta niiden saanto ja resurssitehokkuus saataisiin maksimoitua. Esimerkiksi kultaa ja hopeaa tulisi käyttää ennemmin kuparin kuin nikkelin tai lyijyn kanssa, jolloin ne voidaan käsitellä kuparisulatoissa.<sup>14</sup>

Euroopan komissio on luokitellut 14 raaka-ainetta, jotka ovat erittäin merkittäviä tai kriittisiä (Sb, Be, Co, CaF<sub>2</sub>, Ga, Ge, C, In, Nb, PGM, REE, Ta ja W).<sup>8</sup> Öko-Institutin mukaan koboltti, gallium, germanium, indium, platinaryhmän metallit, harvinaiset maametallit ja tantaali ovat näistä erityisen tärkeitä.<sup>11</sup> E-jätteestä saadaan takaisin vain alle 15 % niihin käytetystä metalleista ja loput päätyvät varastoihin tai kaatopaikoille.<sup>9</sup> Yhdistyneiden kansakuntien ympäristöohjelman (UNEP) mukaan kierrätysasteet kriittisille metalleille (Ge, In, Mo ja Re), arvokkaille metalleille (Ag, Au, Pd ja Pt), arvokkaille perusmetalleille (Co, Cu ja Ni) ja harvinaisille maametalleille (REE) ovat: Ge < 1 %, In < 1 %, Mo = 30 %, Re > 50 %, Ag = 30–50%, Au = 15–20%, Pd = 60–70%, Pt = 60–70%, Co = 68 %, Cu = 43–53%, Ni = 57–63% ja REE < 1 %. Näiden metallien kierrätysasteet yltyvät parhaimmillaan 70 prosenttiin ja tämän perusteella sekundääriset raaka-aineet ovat potentiaalinen lähde useille eri metalleille.<sup>8</sup>

E-jätteen kierrätysprosessin valintaan ja kehitykseen vaikuttavat tärkeimmät tekijät ovat jätteessä olevat jalometallipitoisuudet, metallien häviöt, ympäristövaikutukset, e-jätteen määrä ja toiminnan laajuus. E-jätteen koostumus voi vaihdella hyvin suuresti tietyn jätetyypin välillä ja erilaisten jätelaatujen sekoittaminen keskenään pienentää arvokkaiden metallien pitoisuuksia. Koostumuksen analysointi on hyvin tärkeää, jotta voidaan kehittää kustannustehokas ja ympäristöystävällinen kierrätysmenetelmä. E-jätteen kierrätysteknologioiden yksi suurimmista haasteista liittyy parempaan ja

tehokkaampaan lajitteluun ja arvokkaiden metallien kierrätykseen. Lisäksi metallien kierrätys e-jätteestä eroaa mineraalien erotteluun käytettävästä teknologiasta.<sup>3,15,24</sup> Laitevalmistajat, ympäristöjärjestöt ja hallitukset ympäri maailman etsivät jätepiirilevyjen kierrätykseen systemaattista ja ympäristöystävällistä kierrätysteknologiaa, jonka avulla voidaan ottaa talteen kaikki metallit ja ei-metallit mahdollisimman vähäisillä ympäristövaikutuksilla.<sup>5</sup>

Perinteiset e-jätteen kierrätysmenetelmät ovat polttaminen, mekaaninen erottelu ja erilaiset liuotusprosessit.<sup>3</sup> Kuvissa 3 a ja b on esitetty kuvat manuaalisesta lajittelusta ja mekaanisesta erottelusta. 1970-luvulta 1980-luvun alkupuoliskolle elektroniikkajätteen vallitsevat kierrätysmenetelmät olivat sulatus masuuneissa sekundäärinen kuparin tai lyijyn sulatoissa.<sup>12</sup> Hydraulista ravistuserottelua käytettiin aiemmin yleisesti piirilevyjätteen kierrätykseen. Tällä menetelmällä saadaan raakakuparipartikkeleita, mutta muiden metallien talteenotto on vaikeaa ja ei-metallista jätettä ei voi kierrättää. Lisäksi prosessissa muodostuu valtavat määrät jätevesiä ja erilaisia jäämiä.<sup>3</sup> Perinteisissä hydrometallurgisissa prosesseissa metallien talteenottoon käytetään happoliuotusta. 1980-luvun puolivälin jälkeen on siirrytty enemmän kohti hydrometallurgista prosessointia.<sup>12</sup>



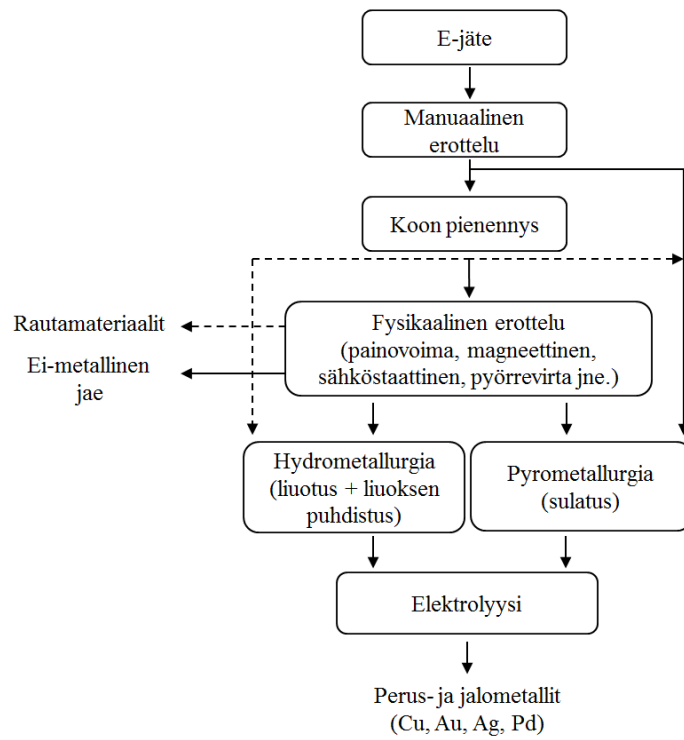
Kuva 3. (a) Manuaalista lajittelua (b) Mekaanista erottelua.<sup>3</sup>

Tällä hetkellä on olemassa hyvin kehittyneitä kierrätysprosesseja elektroniikkajätteessä olevien metallien (pääasiassa kuparin ja jalometallien) jalostukseen. Lisäksi muita metalleja saadaan talteen, mutta muut kriittiset metallit, kuten tantaali, menetetään prosessissa.<sup>11</sup> Kehittyneistä kierrätysprosesseista huolimatta keräys- ja esikäsittelyvaiheissa on huomattavia puutteita. Esimerkiksi ledivalot ja älypuhelimet eivät vielä ole huomattavissa määrin merkittävä osa kierrätysteollisuutta, sillä ne ovat

markkinoilla melko uusia. Kriittisiä metalleja menetetään kierrätysketjun alkuvaiheissa, koska kierrätys on kohdistettu vääränlaisesti. Tämä johtuu muun muassa viranomaisten antamista suuntaviivoista, kuten määrään perustuvista kierrätyskiintiöistä (artikla 7 Euroopan WEE-direktiivissä). Pelkästään määrään perustuvat säädökset eivät kannusta kriittisten materiaalien talteenottoon.<sup>11</sup>

Vanhentuneet poisheitettävät sähkö- ja elektroniikkalaitteet ovat huomattava ongelma. Näiden jätteiden käsittely ympäristöä vahingoittamattomalla tavalla on monimutkainen prosessi poisheitettyjen laitteiden heterogeenisuudesta johtuen.<sup>16</sup> Piirilevyjen materiaalit ja komponentit ovat vaihtelevia ja ne on tehty monenlaisista osista. Monimutkaisen rakenteensa vuoksi piirilevyt tarvitsevat monialaisen lähestymistavan erottamaan kuitu-, metalli- ja muoviosuudet toisistaan. On tärkeää, että piirilevyjen kierrätykseen kehitetään kunnollinen kierrätysteknologia. Yleisesti piirilevyjen kierrätysmenetelmät voivat olla joko fysikaalisia tai kemiallisia kierrätysmenetelmiä.<sup>20</sup>

Piirilevyjen kierrätys sisältää yleensä kolme vaihetta, joita ovat esikäsittely, fysikaalinen kierrätys ja kemiallinen kierrätys. Esikäsittelyvaihe sisältää yleensä uudelleenkäytettävien ja myrkyllisten osien purkamisen. Esikäsittely on oleellista, jotta metallit ja epämetallit saadaan erotettua toisistaan.<sup>7</sup> Piirilevyjäte hienonnetaan ja metalliset ja ei-metalliset osat erotellaan toisistaan ja kerätään myöhempää käsittelyä varten. Fysikaalisessa kierrätyksessä metallijae erotellaan epämetalleista esimerkiksi muotoon perustuvalla erottelulla, magneettisella erottelulla tai sähköjohtokykyyn perustuvalla erottelulla. Materiaalit otetaan lopuksi talteen kemiallisessa kierrätysprosessissa. Kemiallinen kierrätys voi koostua esimerkiksi pyrolyysistä, kaasutuksesta tai polttamisesta. Tästä jäljelle jäävä metallijae voidaan käsitellä pyrometallurgisesti, hydrometallurgisesti tai bioteknologisilla prosesseilla metallien talteen ottamiseksi.<sup>20</sup> Kuvassa 4 on esitetty yleinen prosessikaavio metallien talteenottoon e-jätteestä.<sup>15</sup>



Kuva 4. Yleinen kaavio metallien talteen ottamiseksi e-jätteestä.<sup>15</sup>

## 5 Fysikaaliset kierrätysmenetelmät

Fysikaalisten kierrätysprosessien tarkoituksena on ottaa metallinen materiaali talteen sellaisenaan ilman arvokkaiden metallien menetystä. Vapautumisaste on ratkaisevassa roolissa fysikaalisissa erotteluprosesseissa, sillä erottumisen tehokkuus riippuu muodosta, koosta ja partikkelien kokojakaumasta. Fysikaaliset menetelmät ovat olleet ensisijaisia tekniikoita e-jätteen ja etenkin piirilevyjen käsittelyssä. Niitä pidetään ympäristöystävällisinä menetelmiä, mutta fysikaalisella käsittelyllä jalometalleja ei saada talteen.<sup>5,13</sup>

Fysikaalisen erotteluprosessin etuja ovat matalat pääoma- ja operointikustannukset. Piirilevyjen fysikaalisen käsittelyn suurin ongelma on metallisen jakeen huono talteenotto hienojakoisista partikkeleista (75 µm), joita muodostuu koon pienennyksessä ja erottelussa. Muita menetyksien syitä ovat mm. jalometallien pieni osuus jätepiirilevyissä, niiden pieni massa sekä inertti luonne ja riittämätön metallien erottuminen muoveista. Arvokkaita metalleja menetetään jopa 10–35 % mekaanista voimaa käytettäessä ja se aiheuttaa merkittävän kokonaistulojen pienenemisen.<sup>5,13–15</sup>

Yleisesti mekaaniset esikäsittely- ja lajitteluvaiheet ovat puutteellisia monimutkaisen jäteseoksen käsittelyyn. Tärkeitä materiaaleja sisältävät komponentit lajitellaan vain osittain oikeisiin jakeisiin. Tämän vuoksi menetetään paljon kriittisiä raaka-aineita. Mekaanisessa käsittelyprosessissa 74,4 % kullasta ja palladiumista ja 88,5 % hopeasta päätyvät jakeisiin, joista jalometalleja ei saada talteen. Jalometallien menetykseksi voidaan arvioida täsmällisemmällä esikäsittelymenetelmillä noin 70 % ja harvinaisten maametallien osalta häviö voi olla jopa 100 %, koska magneetit ovat kiinni teräsosissa ja näin ollen ne päätyvät teräsjakeeseen.<sup>11</sup>

Huono talteenotto on suuri haaste fysikaaliselle prosessoinnille, joten jotkin menetelmät suosivat koko syötevirran polttamista.<sup>19</sup> Valikoivien mekaanisten laitteiden kehittäminen jalometallien talteen ottamiseksi on kallista ja talteen otettavien arvokkaiden metallien määrä ei välttämättä riitä kattamaan mekaanisten laitteiden kustannuksia.<sup>13</sup> Piirilevyjen yksittäiset komponentit ovat integroituneet kiinnitysalustoihin ja toisiinsa tiukasti. Tämän vuoksi osiin purkaminen ja erottelu ovat yksittäisille komponenteille hyvin vaikeaa. Lisäksi eroteltavilla komponenteilla voi olla hyvin pieni tai olematon jälleenmyyntiarvo.<sup>5</sup> Fysikaalisten menetelmien avulla saadaan konsentroituneempi ja puhtaampi raaka-aine pyro- ja hydrometallurgisiin prosesseihin.<sup>2</sup>

Fysikaaliset menetelmät tarjoavat kuitenkin vaihtoehtoja arvokkaiden metallien talteenottoon e-jätteestä. Mekaaniset menetelmät, kuten seulonta, magneettinen erottelu, pyörrevirtaerottelu, sähköstaattinen erottelu ja hytkytinrikastus, ovat laajasti käytettyjä kierrätysteollisuudessa. E-jätteen mekaanista käsittelyä käytetään tavallisesti esikäsittelyvaiheena ja sen tarkoituksena on erotella yhdisteet ja komponentit alkuperäisestä jätevirrasta. Esikäsittelyn jälkeen metallinen ja ei-metallinen jae erotellaan toisistaan myöhempää käsittelyä varten. Tämä tehdään jätteen koon pienentämisellä, lajittelulla ja erottelulla (tiheys, paino, koko, magneettiset ominaisuudet jne.). Näiden vaiheiden jälkeen saadut jakeet saadaan konsentroitua ja eroteltua päävirrasta. Lopuksi konsentraatit ja jätteet voidaan käsitellä vielä ilmaerottelulla tai hydraulisella erottelulla ja tiheuserottelulla.<sup>16,17</sup>

## 5.1 Osiin purkamisen ja erottelu

Lähes kaikki piirilevyjen käsittelymenetelmät sisältävät jonkinlaisen osiin purkamisen tai erotteluvaiheen. Jakeiden erottelu on tärkeää, jotta myöhemmässä vaiheessa tapahtuva metallien talteenotto olisi helpompaa. Valikoiva erottelu, joka kohdistuu arvokkaiden ja/tai vaarallisten komponenttien erotteluun, on välttämätöntä e-jätteen kierrätyksessä. Erottelu tehdään usein vielä manuaalisesti, sillä automaattiset menetelmät eivät ole tarpeeksi tehokkaita. Erotteluvaiheen jälkeen piirilevyt voidaan lähettää tehtaisiin jatkokäsittelyyn. Erotteluprosessit ja erottelulaitokset ovat aktiivisen tutkimuksen kohteena.<sup>5,17,20,24</sup>

Erilaiset komponentit ja laitteet voidaan erotella useisiin eri jakeisiin: metalleihin (rauta, kupari, alumiini, magnesium jne.) muoveihin, keramiikkaan, paperiin, puuhun ja erillisiin komponentteihin, kuten kondensaattoreihin, akkuihin, nestekidenäyttöihin ja piirilevyihin. Erilliset komponentit voidaan käyttää uudelleen tai ohjata erillisiin kierrätysprosesseihin. Myrkyllisiä aineita ja raskasmetalleja sisältävät osat käsitellään erityislaitoksissa. Esikäsittelyn avulla vaaralliset komponentit saadaan poistettua ja konsentroitua arvokkaiden metallien pitoisuutta, jolloin taloudellinen arvo kasvaa ja samalla kierrätyksen mahdollisuudet paranevat.<sup>15</sup>

Useimmat kierrätyslaitokset hyödyntävät manuaalista purkamista. Puoliautomaattisissa menetelmissä komponentit poistetaan lämmön ja voiman avulla. Juotteet tulee lämmittää noin 40–50 °C sulamispistettä korkeampaan lämpötilaan, jotta erottuminen on tehokasta.<sup>17,20</sup> Automaattisen erotteluprosessin käytännöllisin tarve liittyy reaaliajassa

tapahtuvaan tuotteen laadun arviointiin ja joustavaan erottelualgoritmiin, joka muokkaa itseään tuotteen laadun mukaan. Kuvakäsittelyä ja tietokantaa voidaan käyttää erilaisten komponenttien tunnistamiseen. Myöhemmin voidaan käyttää erilaisia ohjelmoitavia logiikkoja (Programmable Logic Controller, PLC) suunnittelemaan lajittelua pidemmälle. Useita lähestymistapoja automaattisiin tai puoliautomaattisiin erottelumenetelmiin on raportoitu, mutta tällä hetkellä manuaalinen osiin purkaminen on yleisimmin käytetty tekniikka useimmilla kierrätyslaitoksilla.<sup>5</sup>

Parhailtaan on vain muutamia pilottiprojekteja automaattiseen näppäimistöjen, näyttöjen ja piirilevyjen erotteluun, eikä tietokoneille ole olemassa kokonaisuudessaan automatisoitua ratkaisua. Automaattisen erottelun taloudellisen onnistumisen esteenä ovat liian erilaiset tuotetyypit, saman tyypin tuotteiden määrän vähäisyys, tuotteiden suunnittelu siten, että ne on vaikea purkaa, paluulogistiikkaan liittyvät ongelmat ja purettavien tuotteiden määrän vaihtelu.<sup>24</sup>

Myös tuotteiden purkamiseen liittyvä tuotesuunnittelun tutkimus on lisääntynyt. Eräs tutkimus perustuu aktiiviseen erotteluun älykkäiden materiaalien avulla (active disassembly using smart materials, ADSM). Esimerkiksi muodon muistavia polymeerejä (shape memory polymer, SMP) on sovellettu matkapuhelimien purkamisessa. Tutkimuksissa näitä materiaaleja on käytetty lisäksi mm. piirilevyissä, kameroissa, latureissa, kopiokoneen patruunoissa, hiirissä, näppäimistöissä ja pelikoneissa.<sup>24</sup>

## 5.2 Koon pienennys

Vaarallisten komponenttien poiston jälkeen käytetään erilaisia yksikköoperaatioita, esim. murskausta ja jauhamista. Niiden tarkoituksena on vapauttaa metalleja ympäröivät materiaalit, kuten hartsit, lasikuitu ja muovit. Murskaus- ja erotteluvaiheet ovat jatkokäsittelyn kannalta erittäin oleellisia vaiheita. Monikerrospiirilevyissä olevat vahvistetut hartsit, kuparijohdot ja lasikuitu tekevät murskaamisesta haastavaa. Metallien maksimaalista talteenottoa varten e-jäte tulisi kuitenkin jauhaa pieniksi partikkeleiksi. Tavallisilla murskaimilla metalleja ei välttämättä saada vapautettua riittävän hyvin, mutta leikkausperiaatteella toimivien koonpienennyslaitteiden on havaittu olevan hyödyllisiä. Yksi suurimmista murskauksen haasteista on hienojakoisen pölyn muodostuminen, jota voi olla hyvin hankala käsitellä seuraavissa prosessivaiheissa.<sup>5,17,20,24</sup>



Valittava talteenotto prosessi määrittää kuinka pieneksi syöttömateriaali pienennetään. Yleensä piirilevyt leikataan aluksi noin 1–2 cm palasiksi, jonka jälkeen ne pienennetään 5–10 mm kokoisiksi. Suhteellisen karkea materiaali voidaan sulattaa heti. Fysikaalisissa ja hydrometallurgisissa prosesseissa materiaalin pitää tyypillisesti olla hienojakoista, jotta metallit saadaan tehokkaasti talteen. Piirilevyn lämpötila voi saavuttaa murskauksen aikana paikallisesti jopa 250 °C lämpötilan, jolloin voi muodostua sekä broamaamattomia että bromattuja fenoleita ja aromaattisia ja alifaattisia estereitä. Myös murskaamista matalissa lämpötiloissa on ehdotettu, mutta tällöin energiakustannukset olisivat huomattavat ja niistä aiheutuisi ympäristövaikutuksia.<sup>5,17,20</sup>

Metallit jakautuvat niiden fysikaalisten ominaisuuksien mukaan, joten partikkelien koolla ja muodolla on suuri merkitys mekaanisen kierrätysjärjestelmän suunnittelussa. Seulontaa käytetään tasakokoisen materiaalin valmistamiseen ja metallipitoisuuden lisäämiseen. Seulonta on välttämätöntä, koska metallien partikkelikoko ja muoto ovat erilaisia kuin muovin ja keramiikan. Metallien talteenottoon käytetään ensisijaisesti rumpuseulaa, jota käytetään laajasti myös yhdyskuntajätteen käsittelyssä. Toisin kuin mineraaleilla, piirilevyjen metalleilla ei ole tiettyä kokojakaumaa, jossa ne vapautuvat. Sen sijaan eri alkuaineet vapautuvat tietyissä kokofraktioissa. Alumiini vapautuu karkeammassa (> 6,7 mm) jakeessa ja muut metallit ovat hienojakoisessa jakeessa (< 5 mm). Alle 6 mm kokoisessa jakeessa ferromagneettiset metallit ja kupari vapautuvat kokonaan.<sup>5,15,17,20,24</sup>

### 5.3 Muotoon perustuva erottelu

Muotoon perustuvia erottelumenetelmiä on kehitetty lähinnä kontrolloimaan partikkeleita, joita muodostuu jauhemaisia materiaaleja valmistavassa teollisuudessa. Jauhettaessa metallipartikkelit muuttuvat pallomaisiksi niiden korkean muokattavuuden ja sitkeyden vuoksi. Ei-metalliset partikkelit, kuten muovit ja lasikuitu, pysyvät muodoltaan ei-pallomaisina niiden hauraasta rakenteesta johtuen.<sup>5</sup> Muotoon perustuva erottelu kallistetuilla tasoilla ja seuloilla on yksinkertaisin menetelmä, jota käytetään kierrätysteollisuudessa. Sen avulla voidaan kontrolloida partikkelien ominaisuuksia. Partikkelit voidaan erotella perustuen partikkelin nopeuteen kallistetulla seinällä, partikkelin kuluttamaan seulan läpäisy aikaan, partikkelien ja seinän väliseen koheesioon sekä partikkelien laskeutumisenopeuteen nesteessä.<sup>17,20,24</sup>

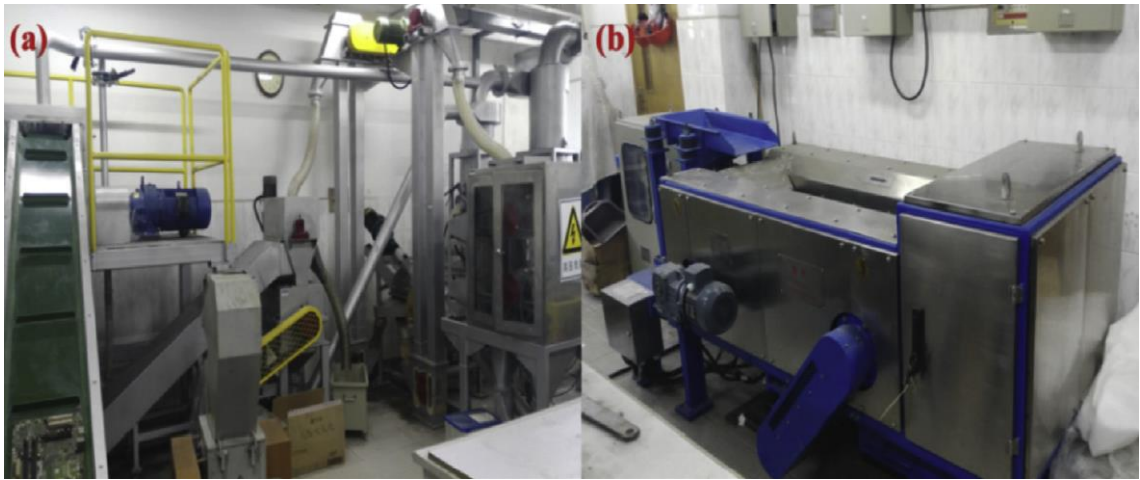
#### 5.4 Magneettinen erottelu

Magneettisella erottelulla voidaan erottaa rautametallit. Magneettinen erottelu soveltuu parhaiten teräksen ja raudan erotteluun, mutta se ei sovellu ei-rautametallien erotukseen.<sup>3</sup> Matalatehoisia magneettisia erottimia käytetään ferromagneettisten metallien erottamiseen muista kuin rautametalleista ja ei-magneettisesta jätteestä. Korkeatehoiset magneettierottimet ovat kehittyneet viimeisimmän vuosikymmenen aikana. Harvinaisista maametalleista valmistetuilla kestopagneeteilla saadaan aikaan voimakas magneetikenttä ja kuparin metalliseokset on mahdollista erottaa jätteen joukosta näiden avulla. Magneettinen erottelu voidaan tehdä joko kuiva- tai märkäerotteluna. Kuivaerottelua käytetään pääasiassa poistamaan joko mukaan kulkeutunut rauta, vahvasti magneettiset epäpuhtaudet tai vahvasti magneettiset arvokkaat komponentit.<sup>17,20,24</sup>

Magneettiset erottimet eivät ole kovin tehokkaita murskatuille piirilevyille, sillä kuivamekaanisissa konsentrintimenetelmissä ja pyörrevirtaerottelussa sähköstaattisten voimien seurauksena ei-metalliset partikkelit (muovit ja keramiikka) kerääntyvät yhteen aggregaateiksi. Aggregaatit sisältävät myös magneettisia partikkeleita, jalometalleja ja ei-rautametalleja. Ei-magneettiset materiaalit ajautuvat rautaa sisältävien materiaalien joukkoon. Tämän vuoksi jalometalleja häviää magneettisten tuotteiden mukana, mutta siitä huolimatta magneettista erottelua voidaan käyttää esikäsittelyvaiheena ennen sähköstaattista erottelua.<sup>5,25</sup>

#### 5.5 Sähkönjohtokykyyn perustuvat erotusmenetelmät

Sähkönjohtokykyyn perustuvat erotusmenetelmät erottelevat eri sähkönjohtokyvyn omaavat materiaalit toisistaan. Niiden avulla saadaan erotettua esimerkiksi rautametallit inerteistä metalleista. Pyörrevirtaerotin, korona-sähköstaattinen erotin ja tribosähköinen erotin ovat kolme perinteisesti käytettyä erotinta. Kuvassa 5 a on esitetty korona-sähköstaattinen erottimen automaattinen tuotantolinja ja kuvassa 5 b pyörrevirtaerotin. Sähköstaattista erottelua on käytetty lähinnä kuparin ja alumiinin talteenottoon paloitetuista sähköjohdoista ja kaapeleista, mutta sitä on käytetty myös kuparin ja jalometallien talteenottoon piirilevyjätteestä. Pyörrevirtaerottelua ja sähköstaattista erottelua on käytetty magneettisten metallien, kuten raudan, nikkelin ja koboltin, talteenottoon.<sup>3,17,20,24</sup>



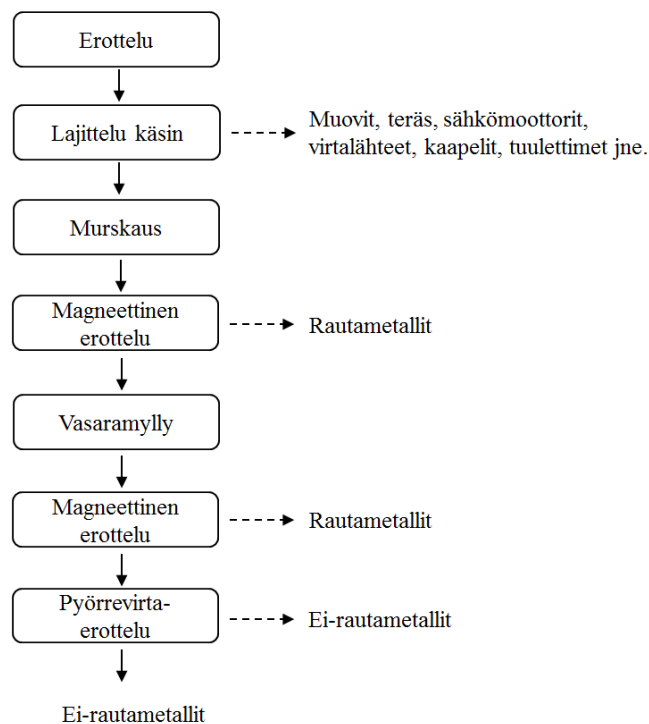
Kuva 5. (a) Automaattinen korona-sähköstaattisen erottimen tuotantolinja  
(b) Pyörrevirtaerotin.<sup>3</sup>

Sähköstaattinen erottelu on lupaava tekniikka ei-johtavien ja johtavien materiaalien erottelussa. Sen etuina ovat vähäiset ympäristöhaitat, matala energiankulutus ja helppokäyttöisyys. Pyörrevirtaerottelua on käytetty onnistuneesti muovipartikkelien ja metalli/muoviseoksien sekä ei-rautametallien ja rautametallien erottelussa. Erotustehokkuus riippuu partikkelien erilaisista liikeradoista pyörrevirrassa ja ulkoisessa magneettikentässä, joka kääntää rautapartikkeleita enemmän kuin ei-rautapartikkeleita.<sup>5</sup> Pyörrevirtaerottelua on suositeltu käytettävän ei-rautametallisten partikkelien erottelussa, mutta rautametallit ja muut metallit on usein hankala erottaa toisistaan.<sup>3</sup>

Korona-sähköstaattista erottelua voidaan käyttää eri tiheyden ja sähkönjohtokyvyn omaaville muoveille, metalleilla ja keramiikalle. Korona-sähköstaattinen erottelu on soveltuva 0,6–1,2 mm kokoisille partikkeleille, mutta sen tuottavuus laskee hienojakoisemmilla partikkeleilla.<sup>5</sup> Metallipartikkelien liikeratojen ja keräyspaikkojen sijainti on kuitenkin hankala ennustaa ja laskea.<sup>3</sup> Tribosähköiseen ilmiöön perustuva erotin mahdollistaa muovin jaottelun niiden sähköisten ominaisuuksien perusteella. Se on riippumaton partikkelien koosta, kuluttaa vähän energiaa ja sillä on suuri kapasiteetti.<sup>24</sup>

## 5.6 Tiheyteen perustuva erottelu

Tiheyteen perustuvissa erotusmenetelmissä raskaammat metallit erotetaan kevyemmistä metalleista. Menetelmät perustuvat komponenttien välisiin tiheyseroihin. Eri tiheyden omaavat kiinteät aineet voidaan upottaa esimerkiksi raskaaseen nesteeseen, kuten sinkkikloridiin tai asetonilla laimennettuun tetrabromietaaniin. Nesteen tiheyden tulee kuitenkin olla erotettavien aineiden välillä. Tällöin kevyemmät partikkelit kelluvat ja painavimmat uppoavat. Partikkelin nopeus riippuu tiheyden lisäksi sen koosta ja muodosta. Piirilevyistä on erotettu metalleja ei-metallisesta jakeesta tiheyteen perustuvilla erotusmenetelmillä, joita ovat mm. raskas väliaine -erotus, hytkytinrikastus ja ylävirtaerottelu. Lisäksi ilmaerottelua on käytetty kevyiden partikkelien erottamiseen raskaammista partikkeleista, jossa ilmapirran nopeus ja partikkelikoko ovat erittäin oleellisia tekijöitä.<sup>3,17,18,20,24</sup> Kuvassa 6 on kaavio fysikaaliseen erotteluprosessiin, jossa suuret komponentit, rautametallit ja epämetallit poistetaan käsin, kaksivaiheisella magneettisella erottelulla ja pyörrevirtaerottimella ennen perus- ja jalometallikonsentraattien sulatusta.<sup>15</sup>



Kuva 6. Ei-rautametallien erottelu.<sup>15</sup>

## 5.7 Fysikaaliseen erotteluun perustuvia tutkimuksia

Useat tutkijat ovat käyttäneet mekaanisia menetelmiä piirilevyjen sisältämien metallien erotteluun ja metallipitoisuuden rikastamiseen. Yamane *et al.*<sup>22</sup> analysoivat tietokoneiden ja matkapuhelimien käytettyjä piirilevyjä mineraalien prosessointiin käytetyillä menetelmillä. He käyttivät hienonnusta, partikkelikoon analyysiä sekä magneettista ja sähköstaattista erottelua. Kasper *et al.*<sup>21</sup> suorittivat samankaltaisen tutkimuksen, mutta käyttivät matkapuhelinten piirilevyjä, joista komponentit oli poistettu.<sup>2</sup>

Viime vuosina useissa julkaisuissa on hyödynnetty ilmaa ja nesteitä (metyylifenyylisilikoniöljyä ja veteen liukenevia ionisia nesteitä) lämmönjohteina sekä ultraääntä juotteiden tehokkaassa poistossa.<sup>5</sup> Eswaraiah *et al.*<sup>18</sup> tutkivat metallien ja muovien erottumista jauhetusta piirilevystä ilmaerottimen avulla vakionäytteesyötöllä. Tunnettu määrä jauhetta piirilevyä eri kokojakaumista analysoitiin eri ilmannopeuksilla ja ilmaerottimen suoritusteho kvantifioitiin raskas väliaine -erotusmenetelmällä. Raskas väliaine -erotusmenetelmä validoitiin AAS:n ja kalorimetrian avulla. Ilmaerottelun kuvattiin olevan yksi puhtaimmista mekaanisista erottelumenetelmistä, jonka avulla voidaan saavuttaa kohtuullisen hyvä metallien ja muovien erotuskyky piirilevymateriaalista.<sup>2,18</sup>

Hytytinrikastusta ja vaahdotusta on käytetty melko vähän elektroniikkaromun käsittelyssä, vaikka niillä on hyvä erotuskyky ja ne ovat soveltuvia tällaisen jätteen käsittelyyn. Vaahdotus on fysikaalis-kemiallinen erotusprosessi, jossa hyödynnetään arvokkaiden mineraalien ja arvottomien mineraalien pintaominaisuuksia, etenkin kostuvuutta. Ogunniyi ja Vermaak<sup>5</sup> käyttivät vaahdotusta hienojakoisille partikkeleille metallirikastetusta jakeesta. Kulta ja palladium rikastuivat parhaiten uppoamalla. Das *et al.*<sup>5</sup> käyttivät vaahdotusta yhdessä muiden menetelmien kanssa, joita olivat tärypöytärikastus, painovoimaerottelu, sähköstaattinen erottelu ja korkeajännite-erottelu. Useimmissa tutkimuksissa on hyödynnetty yksi- tai kaksivaiheista hienonnusta, jotta fysikaalinen erottelu olisi tehokkaampaa ja metallit saataisiin erotettua paremmin ei-metalleista.<sup>2</sup>

Sarvar *et al.*<sup>2</sup> kehittivät uudenlaisen mekaanisen prosessin piirilevyjen metallipitoisuuden rikastamiseen korkealla saannolla. Piirilevyt murskattiin ja jaettiin kolmeen eri kokojakaumaan: pieneen jakeeseen (-0,59 mm), keskikokoiseen jakeeseen (+0,59–1,68 mm) ja karkeaan jakeeseen (+1,68 mm). Karkea ja keskikokoinen jae prosessoitiin märkäerotuksella ja pieni jae vaahdotuksella. Tutkimuksessa huomattiin, että vaahdotus

ilman keräimien käyttöä on lupaava menetelmä erottelemaan ei-metallit piirilevyistä. Saannot olivat 95,6 % karkealle jakeelle, 97,5 % keskikokoiselle jakeelle ja 85 % pienelle jakeelle. Puhtausasteet vastaavasti olivat 63,3 %, 92,5 % ja 75 %. Kokonaissaannoksi oli laskettu 95,64 % ja jäljelle jäävän konsentraatin puhtausasteeksi 71,26 %. Vaahdotusprosessissa kullasta menetetään huomattava osa ja konsentroidinnissa menetetään 4,95 % kuparista ja 24,46 % kullasta.<sup>2</sup>

Jiang *et al.*<sup>2</sup> rakensivat uudenlaisen ”two-roll-type” korona-sähköstaattisen erottimen välttääkseen perinteisen ”roll-type” korona-sähköstaattisen erottimen rajoitukset. Guo *et al.*<sup>2</sup> käyttivät fysikaalisia menetelmiä piirilevyjen metallipitoisuuden konsentroidimiseksi. Käytettyjä menetelmiä olivat pneumaattinen erottelu, sähköstaattinen erottelu ja magneettinen erottelu. Bizzo *et al.*<sup>10</sup> tutkivat piirilevyjen metallien ja energian talteenottoa jauhamisen ja mekaanisen erottelun jälkeen. Tutkimus osoitti, että jätepiirilevyjen mekaaninen esikäsitteily on hyödyllistä, sillä se parantaa seuraavien prosessien metallien talteenottoa. Lisäksi tutkimuksessa korostettiin, että piirilevyjä voidaan käyttää metallien talteenoton raaka-aineena, sillä niiden metallipitoisuus on suurempi tai yhtä suuri kuin vastaavissa malmeissa.

## 6 Kemialliset kierrätysmenetelmät

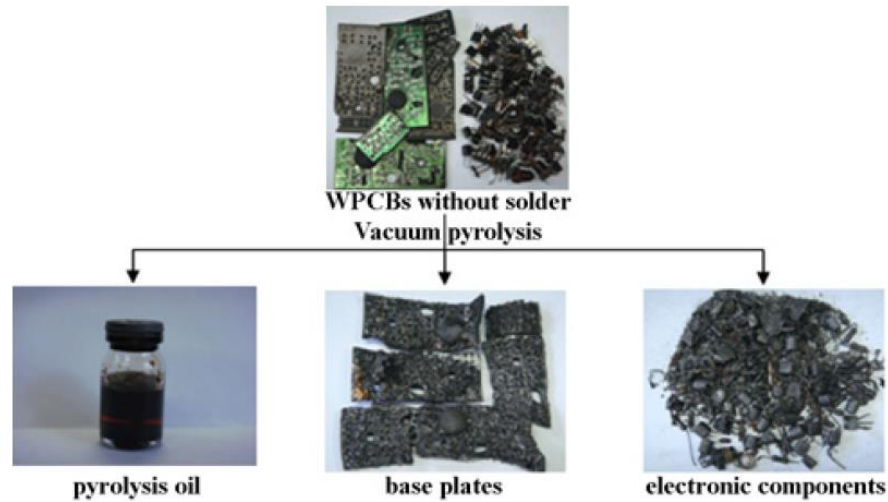
Piirilevyjen ei-metallinen osa voidaan kierrättää kemiallisella kierrätyksellä ja metallijae voidaan käsitellä pyro-, hydro- tai biometallurgisesti. Kemiallisella kierrätyksellä tarkoitetaan jätepolymeerien hajottamista niiden monomeereiksi tai hyödyllisiksi kemikaaleiksi kemiallisten reaktioiden avulla. Tyypillinen kemiallinen kierrätysprosessi koostuu pyrolyysistä ja kaasutuksesta. Muita kemiallisia kierrätysmenetelmiä ovat muun muassa hydrogenolyttinen hajotus ja depolymerisaatio superkriittisten fluidien avulla. Kaasujen ja öljyjen jalostus kuuluu myös kemialliseen kierrätykseen ja se voidaan tehdä tavanomaisilla jalostusmenetelmillä kemianteollisuuden tehtaissa. Piirilevyissä oleva ei-metallinen jae voidaan hyödyntää esimerkiksi pyrometallurgisissa prosesseissa polttoaineena tai pelkistimenä. Joidenkin kierrätyslaitosten pääasiallinen energianlähde onkin orgaanisen aineksen polttaminen. Viimeisimpien vuosien aikana on kuitenkin keskitytty muovisten materiaalien ja muiden ei-metallisten materiaalien vaihtoehtoisiin käyttötapoihin.<sup>4,5,14,17,20</sup>

### 6.1 Pyrolyysi ja vakuuimetallurgia

Pyrolyysissä piirilevyjen orgaaninen aines hajotetaan kuumentamalla hapen, hiilidioksidin ja vesihöyryn pääsemättä vaikuttamaan prosessiin. Pyrolyysin aikana tyydyttyneet hiilivedyt lohkeavat pienemmiksi fragmenteiksi ja samalla muodostuu tyydyttymättömiä hiilivetyjä. Inertin atmosfääriin luomiseen voidaan käyttää esimerkiksi typpeä tai argonia. Pyrolyysissä muodostuu tavallisesti kolme jaetta: metallikonsentroitunut kiinteä fraktio, nestemäinen fraktio ja kaasufraktio, joka sisältää myös haihtuvat metallit. Pyrolyysissä voidaan käyttää myös kemian tai voimateollisuuden nestemäisiä tuotteita. Metallit eivät hapetu pyrolyysissä vaan ne pysyvät samassa muodossa kuin ne olivat jätteessä.<sup>26</sup>

Pyrolyysin avulla orgaanisen, metallisen ja lasikuitujakeen erottelu helpottuu. Jos lämpötila on tarpeeksi korkea, pyrolyysiprosessi sulattaa piirilevyjen elektronisten komponenttien väliset juotteet, jolloin metallit saadaan eroteltua paremmin. Pyrolyysi on yksi yleisimmistä tekniikoista muovien hajottamiseksi mm. kaasuiksi ja öljyiksi. Kuvassa 7 on esitetty juotteettomia piirilevyjä, pyrolyysiöljyä sekä jäljelle jäävät pohjalevyt ja sähkökomponentit pyrolyysin jälkeen. Pyrolyysissä muodostuvilla kaasuilla on korkea lämpöarvo ja muodostuvat öljyt voidaan kierrättää kemianteollisuuden raaka-aineiksi. Piirilevyissä olevat hartsit on alun perin valmistettu raakaöljystä ja myös ne

voidaan hajottaa termisesti polttoaineiksi tai petrokemikaaleiksi. Kaasutuksessa ja pyrolyysissä muodostuvat kaasumaiset tuotteet ovat lähes samoja, mutta kiinteä jäännös eroaa kemiallisen reaktiivisuuden kannalta.<sup>4,5,17,20</sup>



Kuva 7. Piirilevyjen pyrolyysi.<sup>27</sup>

Pyrolyysi suoritetaan hapettomissa olosuhteissa tai inertissä atmosfäärissä 400–700 °C:n lämpötilassa. Kokeellisesti jätapiirilevyjen pyrolyysi tuottaa noin 22,7 % öljyä, 4,7 % kaasuja ja 70 % kuparirikasta jäännöstä. Pyrolyysissä muodostuvien kaasujen ja öljyjen koostumus vaihtelee riippuen käytetystä pyrolyysilämpötilasta, reaktorin viipymääjasta, reaktorin tyypistä ja piirilevyjen partikkelikoosta. Jos partikkelit ovat yli senttimetrin kokoisia, huonommasta lämmönsiirrosta johtuen partikkelit hajoavat hitaammin.<sup>5,20</sup> Pyrolyysillä tapahtuvan piirilevyjen kierrätyksen suurin huolenaihe on dioksiinien prekursorit, kuten dibentsofuraanit, 4-metyyli-bentsofluorietaani ja muut pyrolyysiöljyn bromatut yhdisteet. Joissakin tutkimuksissa on ehdotettu  $\text{CaCO}_3$ :n ja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :n lisäämistä pyrolyysiprosessiin, jolloin bromattujen ja muiden orgaanisten yhdisteiden, kuten bentseenin, muodostumista voidaan kontrolloida.<sup>5</sup>

Viime vuosina vakuumia hyödyntävää metallurgista tekniikkaa on käytetty metallien talteenottoon e-jätteestä, sillä se ei saastuta jätevesiä. Vakuumimetallurgista erottelua on käytetty vismutin, antimonin, lyijyn ja muiden korkean höyrynpaineen metalleille.<sup>5</sup> Sitä on käytetty myös vismuttinanopartikkelien valmistukseen. Vakuumimetallurgia-tekniikoilla voidaan erotella ja kierrättää materiaaleja useilla eri keinoilla, kuten vakuumi-haihdutuksella, -sublimaatiolla, -pelkistyksellä ja -pyrolyysillä. Sen etuina metallien erottelussa ovat matalat energiakustannukset ja huomattavat taloudelliset hyödyt.<sup>3</sup>



Vakuumimetallurgiassa metallien erottuminen perustuu metallisten alkuaineiden eri höyrynpaineisiin samassa lämpötilassa. Eri metalleja voidaan erottaa ja kierrättää onnistuneesti piirilevyistä tietyillä erotuskriteereillä. Metallien vakuumitislauksessa lämmönsiirto, haihtuminen, kulkeutuminen ja tiivistyminen ovat erityisen tärkeitä prosesseja.<sup>3,5</sup> Tavallisesti vakuumimetallurgiassa eri höyrynpaineen omaavat metallit erotellaan tislamalla tai sublimaatiolla. Tämän jälkeen metallit voidaan ottaa talteen tiivistämällä erityisolosuhteissa. Viimeisaikaisissa tutkimuksissa vakuumipyrolyysiä on käytetty lähinnä juotteiden talteenottoon ja helpottamaan metallien ja lasikuidun erottamista piirilevyromusta. Vakuumipyrolyysillä saadaan vähennettyä sekundääristen reaktioiden mahdollisuutta, sillä se lyhentää orgaanisen höyryn viipymäaika reaktorissa ja alentaa hajoamislämpötilaa.<sup>17,20</sup>

Joissakin teollisesti käytetyissä vakuumimetallurgian menetelmissä kaasuvirtausta voidaan kontrolloida tehokkaasti eikä jätevesiä ja pölypäästöjä muodostu. Tällainen tekniikka on ympäristöystävällinen ja lupaava menetelmä metallien kierrätykseen e-jätteestä. Se tarvitsee vielä kuitenkin lisäkehitystä. Vakuumitekniikalla on ilmeiset hyödyt, joita ovat mm. matalat kiehumispisteet ja korkeat kyllästymishöyrynpaineet perusmetallien (esim. Zn, Pb ja Cd) erotuksessa. Toisaalta matalan kyllästymishöyrynpaineen omaaville harvinaisille maametalleille ja jalometalleille vakuumitislauksen menetelmä ei ole täydellinen. Teollisuudessa metallien tulee täyttää tietyt laatustandardit ja vakuumierotuksen jälkeen metallien puhtautta tulisikin tutkia enemmän. Myös eräitä teoreettisia asioita tulisi tutkia tarkemmin ennen kuin vakuumitekniikan teollisia sovelluksia päästään hyödyntämään kunnolla.<sup>3</sup>

## 6.2 Kaasutus ja polttaminen

Kaasutuksessa orgaaninen materiaali reagoi korkeassa lämpötilassa (> 1200 °C) kontrolloidun happimäärän tai höyryn kanssa, jolloin muodostuu synteetikaasua. Synteetikaasu on tavallisesti hiilimonoksidin ja vetykaasun seos. Sitä voidaan käyttää polttoaineena, kemikaalien lähtöaineena tai se voidaan polttaa kaasuturbiineissa sähköntuotantoa varten. Polttamalla ja yhteispoltolla voidaan myös tuottaa sähköä ja ne kilpailevat kaasutuksen sähköntuotannon kanssa. Jätteessä oleva bromi muuttuu osittain yhteispoltossa tuhkaksi ja kaasutuksessa hiileksi. Suurin osa bromista muuntuu polttokaasuiksi tai synteetikaasuiksi ja se voidaan ottaa talteen märkäpesureilla.<sup>17,20</sup>

Bientinesin ja Petarcan<sup>28</sup> suorittaman tutkimuksen mukaan kaasutusta voidaan pitää yhteispolttota ympäristöystävällisempänä menetelmänä, jos sähkö- ja elektroniikkaromua käytetään syötemateriaalina. Kaasutus oli tutkimuksen mukaan energian kannalta tehokkaampi ja sen avulla bromin keräys oli tehokkaampaa.<sup>17</sup> Zheng *et al.*<sup>5</sup> raportoivat saaneensa talteen lasikuituja piirilevyjen ei-metallisesta jakeesta kiertoleijupetikattilalla. Lasikuitua saatiin talteen 94,8 % yli 95,4 prosentin puhtausasteella 400–600 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen käytettiin ilmasyklonierotinta.

### 6.3 Dehalogenaatio

Öljyn kontaminoituminen haitallisilla yhdisteillä on valitettava ongelma ja se vaikuttaa materiaalien kierrätykseen sekä termiseen kierrätykseen. Pyrolyysissä muodostuvat tuotteet voivat kontaminoitua PBDD- ja PBDF-yhdisteillä, jotka muodostuvat bromatuista fenoleista Ullmann-kondensaatiolla. Piirilevyjen koko kierrätysprosessin arvoa voidaankin lisätä vähentämällä bromattujen fenolien määrää pyrolyysiöljyssä. Dehalogenaatiota on käytetty malliyhdisteissä, suoraan piirilevyjätteen pyrolyysissä ja pyrolyysiöljyn jalostuksessa.<sup>17</sup>

Jätepiirilevyjä on onnistuttu debromaamaan pyrolyysillä natriumhydroksidin tai natriumpohjaisten silikaattien läsnä ollessa, jolloin bromietaanin muodostuminen lisääntyy ja bromattujen fenolien muodostuminen vähenee. Sähkö- ja elektroniikkaromun pyrolyysissä muodostuneita nestemäisiä tuotteita, piirilevyjä ja niiden seoksia on parannettu termisellä ja katalyyttisellä hydrogenaatiolla. Parannetut hajoamistuotteet eroteltiin neste- ja kaasumaisiin jäämiin. Nestemäisissä jäämissä oli paljon aromaattisia aineita, mutta useimmat vaaralliset yhdisteet eliminoitiin hydrogenaation jälkeen muuntamalla ne kaasumaiseksi vetybromidiksi.<sup>17</sup>

Hydrohalogenaatio vetyä luovuttavassa ympäristössä on lupaava vaihtoehto halogeenia sisältävien aromaattisten pyrolyysiöljyjen hävittämiselle. Ne muunnetaan halogenoimattomiksi aromaattisiksi aineiksi ja vetyhalideiksi. Esimerkiksi polypropeenin on huomattu olevan tehokas ja selektiivinen hydrodehalogenointiaine, sillä ainoastaan vetybromidia saatiin talteen 290–350 °C:ssa kloorattujen ja bromattujen fenolien joukosta. Myös muita polymeerejä on kokeiltu mallibromattujen fenolien dehalogenoinnissa. Saman molekyylimäärän sisältävän polymeeriseoksen ja 2,4-dibromifenolin pyrolyysistä vetybromidi saatiin talteen kaasuna ja myrkylliset bromatut yhdisteet öljynä tai hiiltyneenä jäännöksenä.<sup>17</sup>

## 6.4 Superkriittinen menetelmä

Viime vuosina superkriittinen tekniikka on esitetty ympäristöystävällisenä menetelmänä hajottamaan orgaanisia polymeerejä ja kierrättämään metalleja. Sen avulla voidaan hajottaa tehokkaasti e-jätteen orgaanisia aineita, mutta jäljelle jäävä metalliseos tulee silti erotella vielä hydrometallurgisesti tai muilla tekniikoilla. Superkriittisen menetelmän etuina ovat matala viskositeetti, suuri massan kulkeutumiskerroin, suuri diffuusiokerroin ja orgaanisten aineiden hyvä liukoisuus. Haittapuolia ovat prosessissa muodostuvat nesteet ja kaasut, joilla on jossain määrin negatiivisia vaikutuksia ympäristöön. Esimerkiksi nestefaasi sisältää huomattavan määrän fosfaattiyhdisteitä ja fenolijohdannaisia.<sup>3</sup>

Superkriittisiä fluideja on käytetty tehokkaasti tuhoamaan piirilevyjen epoksikerros ja tuottamaan pieniä orgaanisia molekyyliä. Orgaaniset materiaalit hapettuvat nopeasti hiilidioksidiksi ja vedeksi hyvin lyhyessä ajassa superkriittisiä fluideja, kuten vettä ( $T_c > 647 \text{ K}$ ,  $P_c > 218 \text{ atm}$ ) ja metanolia ( $T_c > 513 \text{ K}$ ,  $P_c > 79,84 \text{ atm}$ ), käytettäessä. Metanolin matalampi kriittinen lämpötila ja paine mahdollistavat miedomprien olosuhteiden käytön. Prosessin aikana alkalikationeita on käytetty sieppaamaan bromia, jotta prosessi olisi ympäristöystävällisempi. Keskimääräinen erotustehokkuus oli yli 90 %, kun superkriittistä etanolia käytettiin liuottimena.<sup>5,17</sup>

Xiu ja Zhang<sup>3,17</sup> keskittyivät tutkimuksessaan sekä öljyihin että kiinteisiin tuotteisiin, joita saatiin superkriittisellä metanolilla käsitellyistä piirilevyistä. Jauhetun piirilevyn (< 1 mm) öljyt käsiteltiin 350 °C:ssa superkriittisellä metanolilla, jolloin fenoleja saatiin talteen 58 %:n puhtaudella. Niiden puhtaus oli paljon suurempi kuin tavanomaisia pyrolyysimenetelmiä käytettäessä. Muodostuneet öljyt eivät sisältäneet bromattuja yhdisteitä. Kaasumaisissa tuotteissa oli suuri määrä vetybromidia, joka saatiin tehokkaasti talteen tislaamalla. Piirilevyissä olevat metallit konsentroituihin jopa 62 % kiinteässä jäännöksessä. Pidemmällä reaktioajalla ja matalammilla lämpötiloilla saatiin suuremmat öljysaannot.

Metallien talteenottoon on kehitetty myös tekniikka, jossa superkriittisen veden hapetusprosessi (supercritical water oxidation, SCWO) on yhdistetty sähkökineettiseen prosessiin. Sitä on käytetty kuparin ja lyijyn talteenottoon sekä  $\text{Cu}_2\text{O}$ -nanopartikkelien valmistukseen. Menetelmässä piirilevyt esikäsitellään superkriittisellä vedellä, jonka jälkeen ne käsitellään sähkökineettisessä prosessissa. Menetelmän on osoitettu olevan tarpeeksi tehokas hajottamaan jätepiirilevyn orgaaniset yhdisteet.<sup>3</sup>

## 6.5 Ei-metallisen jakeen hyödyntäminen

Tällä hetkellä suurin osa piirilevyjen ei-metallisesta jakeesta päätyy kaatopaikalle tai poltettavaksi.<sup>5</sup> Ei-metallisen jakeen lämpökestävyys on erittäin tärkeä ominaisuus niiden fysikaalisessa kierrätyksessä ja sen on sovelluttava muovausprosesseihin.<sup>17</sup> Piirilevyissä olevaa ei-metallista jaetta voidaan käyttää rakennusmateriaalina, komposiittilautoihin, mallien tekoon ja kotitalouksien käyttöesineisiin mm. tarjottimiin. Vaikka erilaiset käyttökohteet ovat paljon parempia kuin sijoittaminen kaatopaikoille tai polttaminen, kehitystä tarvitaan ei-metallisen piirilevyjätteen uudelleenikäytön tutkimiseen tuottavammissa ja käytännöllisemmissä käyttökohteissa. Komposiittilautojen ja vastaavien tuotteiden valmistus ovat kuitenkin tehokkaita keinoja vähentämään resurssien tuhlausta.<sup>4</sup>

Useimpien kierrätysteknologioiden ensimmäisenä vaiheena on murskaus, joten kiinnitysalustojen kuidut saadaan lyhyempinä talteen. Niillä on silti korkea pituus/tiheysuhde, korkea kimmokerroin ja matala venyvyys, joten niitä voidaan käyttää termoplastisissa polymeereissä.<sup>17</sup> Ei-metallisesta jakeesta valmistettua jauhetta voidaan käyttää sellaisenaan täyteaineena tai komposiitteina. Niillä on vastaavanlaiset ominaisuudet kuin perinteisillä täyteaineilla. Ei-metallisesta jakeesta valmistettua jauhetta on käytetty mm. vahvistavana täyteaineena polyesterikomposiiteissa.<sup>5</sup>

Lämpökäsitellyistä matriiseista fenoliset hartsit, tyydyttymättömät polyesterihartsit ja epoksihartsit ovat soveltuvimpia piirilevyjätteestä valmistettaviin komposiitteihin. Ei-metallisen jakeen on oltava alle 0,15 mm, jotta pinnan sileys voidaan taata. Tällä tavoin valmistettua ei-metallista jaetta käytetään esim. keittiötarvikkeissa ja kytkimissä.<sup>17</sup> Lisäksi on osoitettu, että piirilevyjen ei-metallisen jakeen käyttö polypropeenin täyteaineena parantaa tehokkaasti sen lujuutta ja jäykkyyttä. 0,104–0,178 mm kokoisia silaanilla muokattuja partikkeleita voitaisiin käyttää korvaamaan polypropeenikomposiittien tavanomaisia täyteaineita.<sup>17</sup>

Paperipohjaisesta piirilevyjätteestä talteen otettavat ei-metallit voivat korvata puujauhoa puumuovikomposiittien (polyeteenikomposiittien) valmistuksessa.<sup>4,5</sup> Ei-metallista jaetta voidaan käyttää jossain määrin korvaamaan betonissa olevia epäorgaanisia aggregaatteja.<sup>17</sup> Piirilevyistä talteen otettava ei-metallinen jauhe on kevyempää kuin sementti ja hiekka. Se on raekooltaan myös hienompaa, mikä tekee sen mikrorakenteesta luotettavamman. Jauheessa olevan lasikuidun avulla voidaan parantaa valmistettavien materiaalien mekaanista kestävyttä.<sup>4</sup> Lasikuitua ja hartsipulveria sisältävää ei-metallista

jaetta voidaan käyttää asfaltin vahvistukseen.<sup>17</sup> Piirilevyjen ei-metallista jaetta voidaan käyttää myös myrkyllisten raskasmetallien absorboimiseksi. Se soveltuu lähinnä Cu- ja Pb-ioneille. Jätepiirilevyistä saatavan lasikuidun soveltuvuutta on testattu lisäksi ääni- ja lämpöeristemateriaaleina. Tulosten perusteella talteen otetut lasikuidut suoriutuivat paremmin kuin kaupalliset ääntä eristävät materiaalit.<sup>5</sup>

## 7 Piirilevyjen metallijakeen kierrätys

E-jätteestä eroteltu metallijae voidaan käsitellä esikäsittelyn jälkeen hydrometallurgisesti, pyrometallurgisesti, biometallurgisesti tai näiden yhdistelmillä. Hydro- ja pyrometallurgiset prosessit ovat yleisimmät menetelmät e-jätteen käsittelyyn. Näiden jälkeen voidaan käyttää esimerkiksi sähkömetallurgisia tai sähkökemiallisia prosesseja valittujen metallien erotteluun ja kierrätykseen.<sup>14,17</sup> Piirilevyjen kierrätykseen ajava voima on talteen otettavat metallit. Tästä huolimatta kaikkien metallien talteenotto ei ole kannattavaa taloudellisista syistä tai tekniikoiden puutteista johtuen.<sup>5</sup>

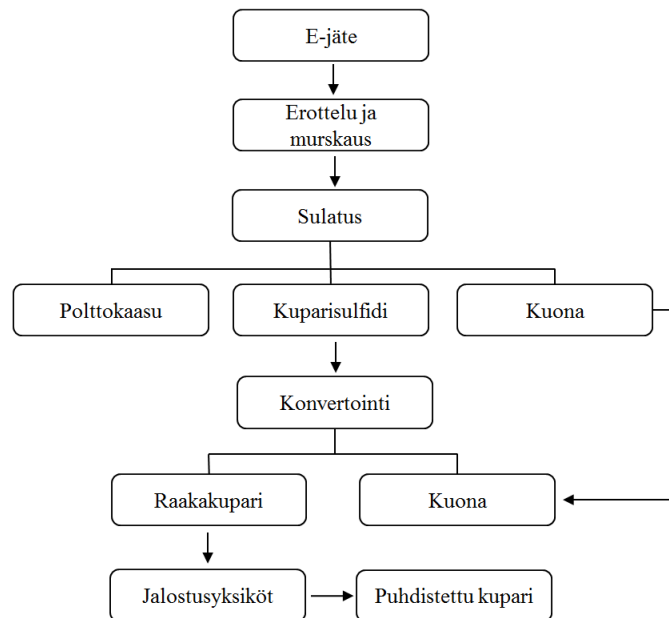
### 7.1 Pyrometallurgia

Pyrometallurgia on yleisin tapa jalometallien talteen ottamiseksi e-jätteestä, mutta yksittäisten metallien kierrätys on kuitenkin hankalaa. Tällä hetkellä yli 70 % jätepiirilevyistä käsitellään ennemmin sulatoissa kuin mekaanisella käsittelyllä.<sup>5</sup> Pyrometallurgian avulla voidaan kierrättää jalometallien lisäksi perusmetalleja, kuten kuparia, lyijyä ja sinkkiä. Näitä metalleja saadaan korkealla puhtausasteella sulatusprosessin avulla. E-jäte on kannattavaa lähettää sulatusuuneihin, joihin voi syöttää kupari- ja lyijyromua, sillä kuparia ja lyijyä on e-jätteessä raudan ja alumiinin jälkeen eniten.<sup>14</sup> Edistyneissä pyrometallurgisissa tekniikoissa e-jäte käsitellään aluksi mekaanis-fysikaalisesti ja metallien sulatuksessa ja jalostuksessa muodostuvien kaasujen käsittelyyn kiinnitetään erityistä huomioita.<sup>3</sup> Pyrometallurgisia e-jätteenkäsittelylaitoksia on useita maailmanlaajuisesti ja metallien talteenottoa teollisesti on käsitelty enemmän luvussa 8.

Pyrometallurgisen käsittelyn vaiheita ovat poltto, sulatus valokaariuunissa, käsittely masuunissa tai kuparin sulatusuunissa sekä käsittely korkeassa lämpötilassa tiettyjen selektiivisten kaasujen läsnä ollessa, jotta ei-rautametallit saadaan talteen.<sup>5</sup> Muoveja tai muita helposti syttyviä materiaaleja voidaan käyttää syötemateriaalina, jolloin energiakustannuksia saadaan pienennettyä. Siirtymämetallien oksidit ja metallioksidit muodostavat kuonafaasin ja talteen otettavat materiaalit jatkokäsittellään tai puhdistetaan kemiallisella prosessoinnilla. Käsittelyvaiheet sisältävät siis metallien vapauttamisen, erottelun ja puhdistuksen, jotka ovat pohjimmiltaan samanlaisia kuin mekaanisissa ja hydrometallurgisissa menetelmissä. Arvokkaat metallit saadaan vapautettua sulatusuunien korkeissa lämpötiloissa ja metallit lajitellaan niiden kemiallisten ja

metallurgisten ominaisuuksien perusteella. Esimerkiksi jalometallit lajitellaan niitä liuottavan kupari- tai lyijyfaasin perusteella.<sup>14,17,20</sup>

Useimmissa tapauksissa sulatus on pyrometallurgisen prosessin tärkein vaihe. Sulatus liekillä ja hauteella ovat kaksi yksinkertaista ja laajasti käytettyä sulatusprosessia. Liekkisulatuksessa prosessi tuottaa itse tarvitsemansa energian. Ulkopuolelta tarvitaan ainoastaan hapetettua ilmaa. Hauteella sulattaminen on riippuvainen lämpö- ja sulatusvaiheista. Reaktiot tapahtuvat altaassa, joka sisältää sekä sulate- että kuonafaasit. Sulatusvaiheen jälkeen seuraava vaihe on konvertointi, jossa sulatettu elektroniikkaromu hapetetaan. Raakakuparia saadaan, kun ilmaa puhalletaan kuparikonvertteriin. Tämän vaiheen avulla rautasulfidi voidaan hapettaa ja kuparisulfidi voidaan muuntaa metalliseksi kupariksi. Raakakupari pelkistetään anodiunissa, jolloin saadaan korkean puhtausasteen kuparia. Anodikupari voidaan puhdistaa  $H_2SO_4$ -elektrolyytillä.<sup>3</sup> Kuparin sulatusmenetelmää käytettäessä jalometallit otetaan talteen perinteisellä elektrolyysiprosessilla, jossa jalometallit on erotettu lietteistä.<sup>14</sup> Kuvan 8 kaaviossa on esitetty kuparin kierrätys e-jätteestä pyrometallurgisella prosessilla.



Kuva 8. Kuparin kierrätys e-jätteestä pyrometallurgisella prosessilla.<sup>3</sup>

E-jätettä voidaan käsitellä myös lyijysulatoissa. Prosessi koostuu malmien sintrauksesta, pelkistyksestä ja puhdistusvaiheista. Viimeisessä vaiheessa jalometallit ja muut alkuaineet erotellaan raakalyijystä. Jalometallit erotellaan Parkes-prosessilla, jossa sinkki muodostaa liukenemattoman metalliseoksen kullan ja hopean kanssa. Muut epäpuhtaudet (Sb, Sn, As, Bi ja hivenaineet) erotellaan jalostusvaiheen aikana. Jalostusvaiheen viimeinen vaihe sisältää metallurgisen puhtausasteen lyijyä (99,99 %), jalometalleja ja muita alkuaineita.<sup>14</sup>

Muutamia tutkimuksia on julkaistu, joissa jalometalleja otetaan talteen piirilevyistä pyrometallurgisesti. Zhou *et al.*<sup>17</sup> osoittivat, että 12 painoprosenttisen natriumhydroksidin lisääminen kuonaan edistää metallien erottumista kuonasta. Kupari erottui muista metalleista ja mahdollisesti jalometallien siirtymisen metallifaasiin. Muodostuvan kuonan todettiin olevan tehokas pyrolyysikaasujen puhdistukseen. Lopulta 68,4 % kuparista, 92,6 % hopeasta ja 85,5 % kullasta saatiin talteen.

Flandinet *et al.*<sup>1,5</sup> valmistivat kalium- ja natriumhydroksidia sisältävän eutektisen seoksen, joka liuotti lasia, oksideja sekä hajotti orgaanista ainesta. Murskattuja piirilevyjä lämmitettiin 300 °C:ssa argonvirtauksessa. Valmistettu metallijae (25 p- %) sisälsi 287 g/kg kuparia, 0,959 g/kg nikkeliä, 0,725 g/kg kultaa ja 0,238 g/kg hopeaa. Sivutuotteena muodostui ruskeaa jauhetta (75 p- %), joka sisälsi fluorideja, klorideja ja bromideja. Joitakin haihtuvia komponentteja vapautui ppm-skaalalla.

Cayumil *et al.*<sup>1</sup> keskittyivät tutkimuksessaan arvometallien konsentroiintiin ja talteenottoon jätepiirilevyjen pyrometallurgisessa kierrätyksessä. Muun muassa kullan, hopean, palladiumin ja platinan talteenottoa tutkittiin korkean lämpötilan pyrolyysillä argonatmosfäärissä. Lämpökäsittelyn seurauksena muodostui metallijae, jossa oli kupari- ja lyijyrikkaat fraktiot, hiilipitoinen ei-metallinen jae sekä kaasufraktio. Huomattava osuus hopeasta, kullasta, palladiumista ja platinasta oli konsentroitunut metallisiin jakeisiin ja vain hyvin pieni osuus oli ei-metallisessa jakeessa. Hopea, kulta, palladium ja platina onnistuttiin konsentroidaan pieneen tilavuuteen ja jatkoprosessointiin tai jalostukseen menevä liuostilavuus pieneni jopa 75 %. Menetelmän kuvattiin olevan kustannustehokas ja tuottavan vain vähän sekundääristä jätettä.



## 7.2 Hydrometallurgia

Hydrometallurgiset erotusmenetelmät ovat olennainen osa kaivannaisteollisuutta ja niitä hyödynnetään useilla metallinjalostustehtailla maailmanlaajuisesti. Hydrometallurgisilla menetelmillä on suuri potentiaali ratkaista tulevaisuuden haasteet metallien ympäristöystävällisessä tuotannossa ja taloudellisessa kestävyudessa.<sup>8</sup> Hydrometallurgia mahdollistaa korkeat metallisaannot ja ne sopivat myös pienen mittakaavaan sovelluksiin.<sup>15</sup> Hydrometallurgisilla prosesseilla on raportoitu olevan enemmän etuja kuin pyrometallurgisilla prosesseilla, sillä hydrometallurgiset prosessit ovat täsmällisempiä, ennustettavampia, joustavampia, ne ovat helpommin kontrolloitavissa ja kuluttavat vähemmän energiaa. Hydrometallurgisia tekniikoita voidaan käyttää metallien talteenottoon e-jätteestä, mutta sen monimutkainen koostumus tekee prosessista vaikean verrattaessa luonnon malmeihin.<sup>8,14,18</sup>

Arvokkaiden metallien pitoisuudet ovat pieniä sekundäärisissä raaka-aineissa ja niiden talteenottoon tarvitaan selektiivisiä erotusmenetelmiä. Hydrometallurgiset prosessit sopivatkin hyvin monimutkaisen ja matalan puhtausasteen raaka-aineen käsittelyyn.<sup>8,14</sup> Hydrometallurginen lähestymistapa perustuu metallien liuottamiseen happoon tai emäkseen. Metallit pelkistyvät tai hapettuvat prosessin aikana, jolloin ne saadaan liukenemaan.<sup>16</sup> Elektriikkajätteen liuotukseen käytetään usein happo- ja/tai halidikäsittelyä. Happoliuotusta käytetään, koska se liuottaa perusmetalleja ja vapauttaa arvometallien pinnan.<sup>17</sup>

Hydrometallurginen prosessi sisältää jätteen mekaanisen esikäsittelyvaiheen, metallien liuotuksen sopivaan liuottimeen, liuotukseen käytetyn liuottimen puhdistuksen ja metallien talteenoton. Mekaaninen esikäsittelyvaihe on välttämätön, jotta metallijae saadaan eroteltua muista jakeista ja parannettua eri käsittelyvaiheiden tehokkuutta. Kiinnostuksen kohteena olevat metallit pitää saada vapautettua ja liuotettua tehokkaasti.<sup>8,15</sup> Liuoksen puhdistusprosessin ja metallien talteenotto-prosessien valinta ja kehitys perustuvat muun muassa liuotinreagenssisysteemiin (esim.  $\text{Cl}^-$  tai  $\text{SO}_4^{2-}$ ), metallien konsentraatioon ja epäpuhtauksiin. E-jätteen hydrometallurginen käsittely sisältää usein kaksivaiheisen liuotusprosessin, jossa ensin liuotetaan perusmetallit ja lopuksi jalometallit.<sup>15</sup>

Liuosten puhdistamiseen on käytetty useita erilaisia kemiallisia erottelumenetelmiä. Metallien erottelu ja puhdistus voidaan tehdä neste-nesteuutolla, adsorptiolla aktiivihieleen tai muuhun materiaaliin, ioninvaihtomenetelmillä, ioninesteiden avulla tai

membraanierottelulla, jolloin saadaan eristettyä tai konsentroitua kiinnostavat metallit. Kun metallit on saatu eroteltua toisistaan, puhdasta metallia voidaan tuottaa esimerkiksi saostuksella, sementaatiolla, kiteytyksellä tai elektrolyysillä. Sähkökemiallisilla menetelmillä metalleja voidaan myös puhdistaa edelleen. Sähkökemialliset tekniikat ovat ympäristöystävällisiä, mutta prosessissa muodostuva liete on vaarallista jätettä. Metallin tai metallien talteenottotavat riippuvat prosessin taloudellisuudesta ja siitä, kuinka tehokas se on tietylle metallille.<sup>3,5,8,12,14,17,20</sup>

### 7.2.1 Liuos

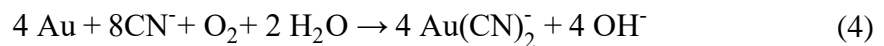
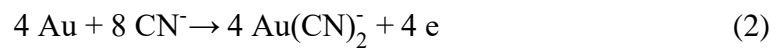
Tavallisesti hydrometallurginen metallien talteenotto vaatii tarkat menetelmät liuotukseen ja saostukseen useilla eri reagensseilla. Liuotusprosessia valittaessa tai kehitettäessä on tärkeä tietää ovatko e-jätteessä olevat metallit metallisena alkuaineena vai metalliseoksina. Yleisesti perus- ja jalometallien liuottamiseen tarvitaan hapettavaa liuotusprosessia.<sup>15</sup> Tyypillisiä liuottimia ovat vesi, hapot (esim.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ja  $\text{HNO}_3$ ), emäkset (esim.  $\text{NaOH}$  ja  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), suolaliuokset ja näiden yhdistelmät. Prosessia voidaan parantaa lisäämällä hapetinta (esim.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  ja  $\text{NaClO}$ ) tai pelkistintä (esim.  $\text{Fe}^{2+}$  ja  $\text{SO}_2$ ).<sup>8</sup>

Liuottimen valinta riippuu useista tekijöistä, joita ovat muun muassa liuotettavan aineen kemiallinen ja fysikaalinen luonne, selektiivisyys, hinta ja reagenssin regeneroinnin mahdollisuus.<sup>29</sup> Liuotuksessa tasapaino ja kinetiikka suosivat tavallisesti NTP-olosuhteita aggressiivisempia olosuhteita, joten usein käytetään korkeita lämpötiloja ja paineita.<sup>8</sup> Metallien liukenemiseen vaikuttavat muun muassa lämpötila, pH ja sekoitus.<sup>14</sup> Lämpötila pidetään tavallisesti 100–250 °C:ssa.<sup>16</sup>

Kuparin liuotukseen on käytetty kuningasvettä, yleisiä mineraalihappoja ja ammoniakkia erilaisten hapettimien kanssa.<sup>8</sup> Kuparin, lyijyn ja sinkin liuotukseen on käytetty muun muassa  $\text{HNO}_3$ :a,  $\text{HCl}$ :a ja  $\text{HClO}_4$ :a.<sup>3</sup> Kuparia, nikkeliä, rautaa ja hopeaa on onnistuttu liuottamaan tehokkaasti jätepiirilevyistä  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :n,  $\text{CuSO}_4$ :n ja  $\text{NaCl}$ :n seoksella.<sup>8</sup> Sulfaattiympäristö tarjoaa jonkin verran selektiivisyyttä kuparin ja hopean erottamiseen. Kloridipohjaisella ympäristöllä on potentiaalia erottamaan perus- ja jalometallit toisistaan yksivaiheisella liuotuksella etenkin, jos se on yhdistetty elektrolyyttiseen metallien talteenottoon ja kloorin regenerointiin.<sup>15</sup> Syanidia, tiosulfaattia, tioureaa ja halideja (kloori, bromi ja jodi) on käytetty jalometallien liuotuksen tehostamiseen primäärisistä malmiesiintymistä.<sup>8,14,15</sup>

### 7.2.1.1 Syanidiliuotus

Kullan liuotukseen on käytetty syanidiliuotusta yli vuosisadan ajan kaivosteollisuudessa. Ennen syanidin käyttöä kultaa on liuotettu halideilla.<sup>3,12</sup> Syanidin menestyksellä käyttö kultan liuotukseen johtuu selektiivisesti muodostuvasta erittäin stabiilista disyanoauraattikompleksista.<sup>3,16</sup> Syanidiliuotukseen liittyvät reaktiot on esitetty kaavoissa 1–4. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu hapettuminen, toisessa kompleksin muodostuminen, kolmannessa pelkistys ja viimeisenä on esitetty kokonaisreaktio.<sup>5</sup>

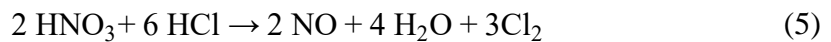


Syanidiliuotus on taloudellisesti toteuttamiskelpoisen jalometallien talteen ottamiseksi e-jätteessä verrattaessa sitä kuningasveteen, tioureaan ja tiosulfaattiin.<sup>12</sup> Syanidiliuotuksen ongelmana on sen toksisuus. Syanidi on vaarallinen liuotin ja sen käyttö edellyttää korkeita turvallisuusvaatimuksia. Kullan syanidiliuotuksesta eri kaivoksilla on aiheutunut ympäristöonnettomuuksia maailmanlaajuisesti. Onnettomuudet saastuttavat jokia ja pohjavesiä ja ne voivat vaarantaa myös työntekijöiden turvallisuuden. Tämä on aiheuttanut suuren huolenaiheen syanidin käytölle. Useita korvaavia vaihtoehtoja on ehdotettu, mutta tioureaa ja tiosulfaattia pidetään realistisimpina vaihtoehtoina.<sup>3,12,14</sup> Syanidiprosessissa pitää estää myös vaarallisen HCN-kaasun muodostuminen ja jäljelle jäävä syanidi on poistettava jäteliuksesta.<sup>16</sup>

### 7.2.1.2 Halidiliuotus

Kulta muodostaa sekä Au(I)- että Au(III)-komplekseja kloridin, bromidin ja jodidin kanssa riippuen liuoksen kemiallisista olosuhteista. Halideista ainoastaan klooria/kloridia on käytetty merkittävästi teollisessa mittakaavassa.<sup>12</sup> Halidien on raportoitu olevan tehokkaita vaihtoehtoja liuottamaan jalometalleja malmeista ja konsentraateista, mutta huomiota ei ole juurikaan kiinnitetty piirilevyissä olevan kullan liuottamiseen.<sup>5</sup>

Elektroniikkajätteessä olevien perus- ja jalometallien (Cu, Pb, Zn, Ag jne.) ei-selektiiviseen ja aggressiiviseen liuotukseen on käytetty kuningasvettä, joka on väkevän HCl:n ja HNO<sub>3</sub>:n 3:1 seos.<sup>3,12</sup> Kuningasvettä on käytetty perinteisesti etenkin kullan liuotukseen. Kuningasvesiliuotukseen liittyvät reaktioyhtälöt on esitetty kaavoissa 5 ja 6.<sup>12</sup>



Yleisesti kuningasvesi liuottaa useimpia metalleja, mutta hopealla on vahva kemiallinen kestävyys kuningasveteen. Kuningasvesi on todella tehokas liuotin, koska sen avulla hopea, kulta ja palladium voidaan liuottaa samanaikaisesti. Hopeakloridikerroksen muodostuminen saattaa kuitenkin estää hopeaa liukenemasta kuningasveteen.<sup>30</sup>

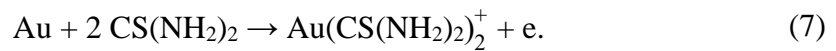
Shengin ja Etsellin<sup>31</sup> mukaan tietokoneen piirilevyissä oleva kulta liukenee lähes täydellisesti kuningasveteen 30 minuutissa 90 °C:ssa. Piirilevyjen liuotusta kuningasvedellä voidaan parantaa, jos käytetään typpihappopesua ennen kuningasveden käyttöä. Jäännöksessä olevat hopeakloridit laskevat saostuvan kullan puhtautta. Lisäksi kullan liukeneminen hankaloituu, kun juotteissa oleva tina liukenee. Tinan liuetessa muodostuu metastanniinihappoa, joka ehkäisee kullan liukenemistä. Piirilevyjen kemiallinen pesu typpihapolla ennen kuningasvesiliuotusta minimoi hopeakontaminaation kultasaostumassa ja ehkäisee metastanniinihapon muodostumista. Typpihapossa lyijy liukenee, tina halkeilee ja hiutaloituu, mutta kulta pysyy inerttinä. Lisäksi kuningasvesi on tehoton liuottamaan platinaryhmän metalleista iridiumia, ruteniumia, rhodiumia ja osmiumia. Näitä metalleja on kuitenkin hyvin vähän esimerkiksi tietokoneiden piirilevyissä.<sup>31</sup> Maguyon *et al.*<sup>5</sup> suorittaman tutkimuksen perusteella piirilevyjen käsittely väkevällä typpihapolla liuotti kuparia paremmin kuin kuningasvesi. Kuparin elektrolyysiä varten liuosta tulee kuitenkin laimentaa.

Halidiliuotuksen, etenkin kloori/kloridiliuotuksen, on osoitettu olevan hyvä kullan liuotukseen happamassa ympäristössä. Vahvasti syövyttävien happojen ja hapettavien olosuhteiden takia halidiliuotus on vaikea toteuttaa. Kloorikaasun käsittely ja vaadittava erikoisreaktori hankaloittavat sen täysimittakaavaista soveltamista. Tällöin tarvittaisiin ruostumattomasta teräksestä ja kumista valmistettuja erikoisvälineitä. Kloorikaasu on erittäin myrkyllistä ja sen käyttöä on valvottava, jotta voidaan välttää sen aiheuttamat

terveysriskit. Jodidiliuotusta pidetään myrkyttömänä ja syövyttämättömänä. Se on hyvin selektiivinen kullalle ja kultajodidikompleksi on pysyvin kullan ja halogeenin muodostama kompleksi. Hyvin suuri reagenssikulutus liuotuksen aikana ja reagenssin hinta ovat kuitenkin sen käytön esteenä.<sup>5,12,14</sup>

### 7.2.1.3 Tiourealiuotus

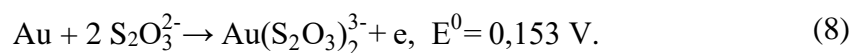
Toisin kuin syanidi, tiourea ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS) muodostaa kationisen kompleksin kullan kanssa happamassa ympäristössä. Se voi liuottaa nopeasti jopa 99 % kullasta seuraavan reaktion mukaisesti:



Tioureaan käyttö kullan liuotukseen malmeista on vaikuttanut lupaavalta. Se on kuitenkin paljon kalliimpaa kuin syanidi. Tiourealiuottimia kuluu paljon kullan liuotuksessa, koska se hapettuu nopeasti. Tiourealiuotus on kuitenkin saanut paljon huomiota johtuen sen vähäisemmistä ympäristövaikutuksista, mutta tioureaan korkea hinta on todennäköisesti rajoittanut sen käyttöä. Tioureaan perustuva kullan liuotus tarvitsee parannuksia ja kehitystä olemassa olevaan teknologiaan ja myös kullan talteenottovaiheet tarvitsevat kehitystä. Tioureaan käyttö on vasta alkuvaiheessa.<sup>5,12,14</sup>

### 7.2.1.4 Tiosulfaattiliuotus

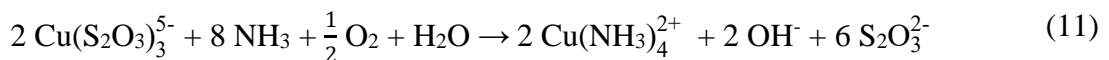
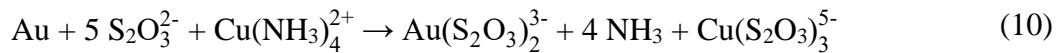
Tiosulfaatti on tioureaan tavoin myrkytön ja syövyttämätön reagenssi. Se muodostaa liuoksessa stabiilin kompleksin kullan kanssa:



Kulta liukenee emäksiseen tiosulfaattiliuokseen, kun liuennutta happea käytetään hapettimena. Tällöin muodostuu Au(I)-kompleksi yhtälön 9 mukaisesti:



Edellä esitetty reaktio etenee kuitenkin hyvin hitaasti ilman katalyytti-ionia tai hapen kuljetinta. Tiosulfaattiliuotuksessa tulee olla korkea pH, joten Cu(II)-ioneja ammoniakissa (esim.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -ioneja) voidaan käyttää katalyyttinä kullan liuotukseen. Cu(II)-ionien käyttö kullan hapetuksessa voidaan yksinkertaistaa reaktioiden 10 ja 11 avulla.<sup>5,12</sup>



Tiosulfaattiliuotuksen suurin ongelma on reagenssin suuri kulutus liuotuksen aikana eivätkä useimmat tiosulfaattimenetelmät ole taloudellisesti kannattavia. Lisäksi liuotusprosessi on myös melko hidas, vaikka reaktioita voidaan nopeuttaa ammoniakin ja kupari(II):n avulla. Nämä tekijät rajoittavat tiosulfaattiliuotuksen soveltamista kullan erotukseen niin malmeista kuin e-jätteestäkin. Tällä hetkellä ei tiettävästi ole olemassa yksinkertaista ja edullista menetelmää kullan talteenottoon tiosulfaattiliuoksesta.<sup>12,14</sup>

### 7.2.2 Saostus ja sementaatio

Saostus on välttämätön yksikköprosessi hydrometallurgisessa teollisuudessa. Se perustuu tuotteen liukenemattomuuteen. Käytännössä saostus tehdään hydroksidilla (esim. CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , NaOH ja  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), sulfidilla (esim. FeS, CaS,  $\text{Na}_2\text{S}$ , NaHS,  $\text{NH}_4\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ja  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) tai karbonaatilla. Saostus on riippuvainen pH:sta, joten sitä tulee tarkkailla ja säätää.<sup>8</sup>

Sementaatio on sähkökemiallinen prosessi, jossa vesiliuoksessa oleva metalli pelkistetään alkuainemuotoon jollakin elektropositiivisemmalla kiinteällä metallilla. Sementaation yleinen reaktioyhtälö on:



Käytettyjä sementaatioreagensseja ovat esimerkiksi alumiini, sinkki, kupari ja rauta.<sup>8</sup> Sinkkijauhetta käytetään usein sementaatioreagenssina, koska se on useita muita metalleja elektropositiivisempi. Sinkkisementaatiota on käytetty kullan talteenottoon

syamidiliuoksista 1890-luvulta lähtien kaupallisella mittakaavalla Merrill-Crowe-prosessilla. Kullan sementaatio on melko vakio pH alueella 8–11. Epäpuhtaudet, kuten lyijy, kupari, nikkeli, arseeni, antimoni ja rikki, ovat sementaation onnistumisen kannalta haitallisia.<sup>8,12</sup>

Kuparia on sementoitu useista erilaisista liuoksista romuraudan kanssa, mutta sen teollinen käyttö on vähentynyt viime aikoina. Sinkkisulfaattiliuokset puhdistetaan usein teollisissa prosesseissa sinkkijauhesementaatiolla ja joidenkin aktivaattoreiden avulla ennen elektrolyysiä. Sementaatiota voidaan mahdollisesti käyttää myös tiosulfaattiliuoksille, sillä teollisesti käytetty hiiliadsorptio ei sovellu niille. Tieteellisissä tutkimuksissa sementaatiota on käytetty mm. hopealle, kullalle ja palladiumille. Saostusta on käytetty esimerkiksi kullalle ja hopealle.<sup>8</sup>

Awadalla ja Ritcey<sup>12</sup> raportoivat natriumboorihydridillä tehdystä kullan talteenotosta pelkistys-saostus -menetelmällä. Natriumboorihydridiä käytettiin stabiloituna liuoksena, joka sisälsi 12 p- % natriumboorihydridiä ja 40 p- % natriumhydroksidia. Tulosten perusteella kultaioni voidaan pelkistää tehokkaasti metalliseksi kullaksi happamasta tiourealiuoksesta natriumboorihydridin lisäyksellä. Tätä reaktiota voidaan hyödyntää niin laimeille kuin väkevillekin liuoksille. Tulosten perusteella tioureaa voitaisiin käyttää vaihtoehtoisena liuottimena kullan liuotukseen sekä strippausaineena kultapitoisille liuoksille ja hartseille. Tutkimuksessa todettiin myös, että kontrolloimalla huolellisesti lisätyn reagenssin määrää kulta voidaan ottaa selektiivisesti talteen happamasta kulta-tiourealiuoksesta, jossa on mukana vieraita ioneja.

### 7.2.3 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto on erittäin yleinen yksikköprosessi kaikenlaisten metallien tuotannossa ja siihen on saatavilla useita erilaisia laiteratkaisuja. Sitä on käytetty lähes kaikkiin jaksollisen järjestelmän alkuaineisiin ja sitä käytetään myös laajasti orgaanisten yhdisteiden erotteluun. Jaksollisessa järjestelmässä vierekkäisten alkuaineiden erotuskertoimet eivät ole kovin suuria, joten korkean puhtausasteen tuotteen saamiseksi tarvitaan monia eri vaiheita. Ensimmäisessä vaiheessa vierekkäiset alkuaineet eivät erotu vielä merkittävästi. Metallit uutetaan sopivalla reagenssilla veteen liukenemattomaan orgaaniseen faasiin esimerkiksi kerosenipohjaiseen hiilivetyliuottimeen.<sup>8,32</sup> Kuvassa 9 on esitetty laboratoriossa tehtävää neste-nesteuuttoa.



Kuva 9. Neste-nesteuutto.

Neste-nesteuuttoreagenssit voidaan jakaa kolmeen ryhmään niiden erotusmekanismin perusteella. Erotusmekanismi voi sisältää yhdisteen muodostumisen, ionin muodostumisen tai solvaation. Ensimmäinen ryhmä sisältää happamia reagensseja, jotka erottavat metalleja kelaatiolla tai kationinvaihtomekanismilla. Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat organofosforihapon johdannaiset, karboksyylihapot ja hydroksioksiimit. Toinen ryhmä koostuu amiineista, jotka voivat olla vahvoja tai heikkoja anioninvaihtajia. Kolmas ryhmä sisältää eetterit, esterit, ketonit, aldehydit ja alkoholit organofosforihappojohdannaisten kanssa. Happi tai rikki toimii elektronin luovuttajana. Kolmannen ryhmän mekanismina on neutraalien epäorgaanisten molekyylien tai kompleksien solvaatio. Teollisesti käytettävien ja kaupallisesti saatavien uuttoreagenssien kauppanimiä ovat mm. D2EHPA, LIX<sup>®</sup>84-I, Versatic<sup>™</sup>10, Aliquat<sup>®</sup>336, TBP ja Cyanex<sup>®</sup>921.<sup>8</sup>

#### 7.2.4 Aktiivihiili

McQuiston ja Chapman patentoivat kullan ja hopean syanidikompleksien talteenoton aktiivihiilellä vuonna 1946. Prosessia on kehitetty ja nykyään CIP (carbon-in-pulp) ja CIL (carbon-in-leach) ovat kaupallisesti käytettyjä aktiivihiiliä kullan talteenottoon syanidiliuoksista.<sup>12</sup> Hiiliadsorptiota käytetään tällä hetkellä pääasiallisena teollisena yksikköprosessina.<sup>8</sup> Useat tutkijat ovat tutkineet kullan adsorption mekanismia ja kinetiikkaa aktiivihiilessä. Kiinteä/neste –adsorptioprosessia voidaan tutkia muun muassa

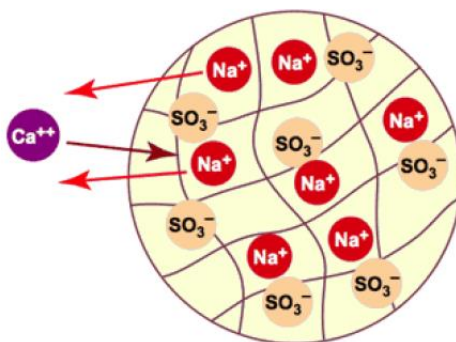


adsorptioisotermien avulla. Esimerkiksi Langmuir- ja Freundlich-isotermit ovat hyvin tunnettuja adsorptioisotermejä. Aktiivihiiliadsorptiota on käytetty esim. hopealle, kullalle ja palladiumille.<sup>8,12</sup>

### 7.2.5 Ioninvaihto

Ioninvaihto oli yleisin erotusmenetelmä 1950-luvulla, mutta ioninvaihto korvattiin pääosin neste-nesteuutolla seuraavan vuosikymmenen aikana. Ioninvaihto soveltuu hyvin laimeille ja monimutkaisille syöttöliuksille, mutta sen käyttö metallurgisessa teollisuudessa on vähäistä. Ioninvaihtoa käytettiin aluksi harvinaisten maametallien ja aktinoidien erotteluun, mutta pian niitä sovellettiin kaikenlaisiin metalleihin. Ioninvaihdon käytännön sovellukset eivät ole yhtä laajalle levinneitä kuin neste-nesteuuton sovellukset, mutta sitä käytetään edelleen korkean puhtausasteen sovelluksissa. Tällä hetkellä suuren mittakaavan ioninvaihtoerotusmenetelmän tutkimus on käynnistetty Barrick Goldstrik-kaivoksella Nevadassa vaihtoehtoisten kultaa liuottavien aineiden, kuten tiosulfaatin, tutkimiseksi.<sup>8,33</sup>

Ioninvaihtomateriaalissa positiiviset tai negatiiviset ionit ovat kiinnittyneet liukenemattomaan orgaaniseen matriisiin. Kationinvaihtohartseissa ionit ovat positiivisia ja anioninvaihtohartseissa ne ovat negatiivisia. Varautuneet ionit voidaan korvata toisella ionilla asettamalla hartsit suolaliuokseen, jolloin orgaanisen hartsin ionit korvautuvat liuoksessa olevilla ioneilla. Prosessi on stoikiometrinen ja tyypillisesti korkeammin varautunut ioni korvaa heikommin varautuneen ionin. Jos ioneilla on sama varaus, niin suuremman säteen omaava ioni korvaa pienempisäteisen ionin. Kuvassa 10 on havainnollistettu ioninvaihtoa.<sup>8,33</sup>



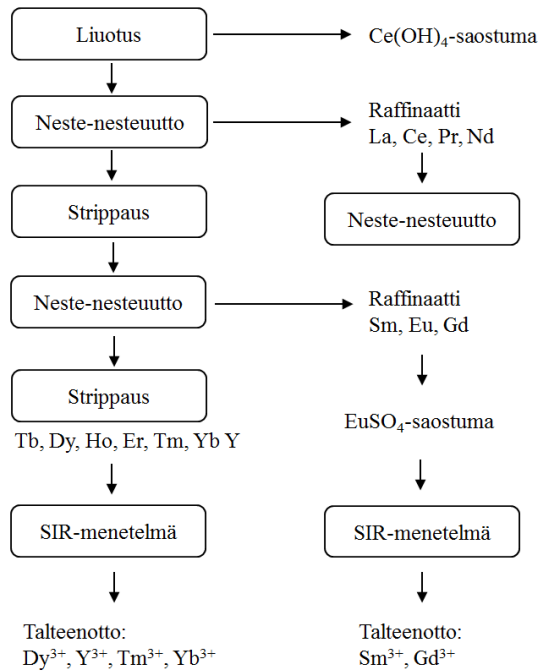
Kuva 10. Ioninvaihdon periaate.<sup>8</sup>

Ioninvaihtajissa käytetään monia erilaisia materiaaleja, kuten mineraaleja, synteettisiä epäorgaanisia materiaaleja, ioninvaihtohartseja, ioninvaihtajahiiliä (aktiivihiili), nestemäisiä ioninvaihtajia (neste-nesteuuttoreagensseja ja ioninesteitä), ioninvaihtomembraaneja sekä selluloosaioninvaihtajia. Teollisuuden kannalta ioninvaihtohartsit ovat näistä tärkein ryhmä pois lukien nestemäiset ioninvaihtajat. Hartsit ovat luonnostaan hydrofobisia muuten kuin funktionaalisten ryhmien osalta. Ioninvaihtajahartsit voidaan jakaa neljään ryhmään niiden funktionaalisten ryhmien perusteella, joita ovat vahvat ja heikot kationinvaihtajat sekä vahvat ja heikot anioninvaihtajat. Hartsit voivat olla myös kelatoivia.<sup>8</sup>

Käytännön sovelluksissa ioninvaihto tehdään tavallisesti kolonneissa. Erottuminen tapahtuu kolonneissa useilla adsorptio ja eluutiosarjoilla. Syöttöliuoksen metallit kyllästetään hartsiin ja adsorboituneet metallit eluoidaan. Lopuksi hartsi muunnetaan tarvittaessa haluttuun ionimuotoon hapolla, emäksellä tai suolaliuoksella. Eluutiosarjojen välissä hartsi pestään tavallisesti vedellä tai jollakin suolaliuoksella, koska syöttö-, eluutio- ja regenerointiliuokset eivät saa sekoittua keskenään. Teollisesti käytettävien ja kaupallisesti saatavien uuttoreagenssien kaupunimiä ovat mm. Dowex<sup>TM</sup> 50, Purolite<sup>®</sup> C-104, Amberlite<sup>TM</sup> IRA-410 ja Amberlite<sup>TM</sup> IRA-743.<sup>8,32</sup>

Kaupallisia vahvasti emäksisiä IEX-hartseja on käytetty onnistuneesti kullan talteenottoon tiosulfaattiliuoksista, ja harvinaisia maametalleja on adsorboitu kationinvaihdolla.<sup>12,32</sup> Zhangin ja Dreisingerin suorittamassa tutkimuksessa osoitettiin, että ilman kuparin läsnäoloa kulta voidaan adsorboida tehokkaasti emäksiseen ioninvaihtohartsiin tiosulfaattiliuoksesta nopeasti ja suurina pitoisuuksina. Kuparin läsnäollessa ioninvaihto voidaan suorittaa vain rajoitetuissa olosuhteissa, koska tiosulfaattiliuos on tällöin epästabiili ja myrkyllisten polytionaattien muodostuminen on mahdollista.<sup>12</sup>

Harvinaisten maametallien erottelu voidaan tehdä erilaisten kelatoivien aineiden, kuten EDTA:n ja sitruunahapon, avulla. Kuvassa 11 on esitetty kaavio harvinaisten maametallien erotusprosessista, jossa käytetään useita menetelmiä. Raaka-aine liuotetaan laimeaan vetykloridiin hapettavan lämpökäsittelyn jälkeen. Cerium ja europium poistetaan liuoksesta  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ :nä ja  $\text{EuSO}_4$ :na. Neste-nesteuuttoa käytetään kevyemmille harvinaisille maametalleille (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu ja Gd) ja SIR-menetelmää (solvent impregnated resin, SIR) käytetään samariumin ja gadoliniumin erotteluun sekä raskaampien dysprosiumin, yttriumin ja ytterbiumin erotteluun.<sup>32,34</sup>



Kuva 11. Harvinaisten maametallien erotusprosessi.<sup>32,34</sup>

### 7.3 Pyro- ja hydrometallurgian vertailua

Erilaisiin jättemateriaaleihin on käytetty pyrometallurgisia prosesseja kahden viimeisimmän vuosikymmenen aikana metallien talteen ottamiseksi, sillä pelkällä mekaanisella erottelulla arvokkaita metalleja ei saada tehokkaasti talteen. Pyrometallurginen käsittely on ollut perinteinen tekniikka jalometallien talteenottoon elektroniikkalaitteista, mutta hydrometallurgiseen tekniikkaan on alettu kiinnittää enemmän huomiota viimeisimmän vuosikymmenen aikana. Primääriset malmiesiintymät metallien jalostukseen ovat tulleet entistä huonolaatuisemmiksi. Hydrometallurgiset menetelmät ovat soveltuvampia niiden käsittelyyn. Mineraalien jalostukseen käytetyt tekniikat voivat myös tarjota vaihtoehtoja metallien talteenottoon e-jätteestä. Mineraalijalostuksen tutkimustulosten soveltaminen elektroniikkajätteeseen ei kuitenkaan aina ole mahdollista, sillä partikkelikoko ja materiaalisäily ovat melko erilaisia mineraalien ja piirilevyjen välillä.<sup>8,12,14,17,20</sup>

Hydrometallurginen menetelmä on selektiivisempi metallien talteenottoon jättepiirilevyistä tai esikäsitellyistä piirilevyistä kuin pyrometallurginen menetelmä. Hydrometallurgiassa menetelmissä kemialliset reaktiot ovat helpommin kontrolloitavissa ja siinä muodostuu vähemmän ympäristölle haitallisia aineita kuin pyrometallurgisissa prosesseissa.<sup>5,14</sup> Hydrometallurgisilla menetelmillä on kuitenkin tietyt haittapuolet, jotka

rajoittavat niiden soveltamista teolliseen mittakaavaan. Prosessit ovat hitaita ja kuluttavat paljon aikaa.<sup>14</sup> Yleisesti märkäprosesseissa muodostuu kontaminoituneita nesteitä ja kuivaprosesseissa muodostuva pöly voi aiheuttaa ongelmia. Hydrometallurgiset prosessit voivat käyttää suuret määrät myrkyllisiä ja vahvasti happamia, emäksisiä tai helposti syttyviä reagensseja. Tällöin muodostuu runsaasti jätevesiä, joissa on paljon ionimuodossa olevia liuenneita aineita sekä kiinteitä aineita.<sup>18</sup> Jätevesien puhdistukseen on kuitenkin olemassa ympäristömääräysten täyttämiä puhdistusmenetelmiä ja keinoja ottaa hyödylliset reagenssit ja materiaalit talteen.<sup>15</sup>

Hydrometallurgisia menetelmiä on käytetty onnistuneesti etenkin jalometallien talteenottoon e-jätteestä.<sup>14</sup> Suora hydrometallurginen menetelmä uuttaa harvoin metalleja piirilevyissä käytettyjen epoksihartsiin, keramiikan ja muovisten materiaalien vuoksi.<sup>7</sup> Liuotusta varten e-jätteen kokoa on pienennättävä ja arvokkaista metalleista noin 20 % häviää mekaanisen käsittelyn aikana. Lisäksi arvokkaita metalleja häviää liuotuksessa ja myöhemmissä vaiheissa, jolloin kokonaissaanto pienenee.<sup>14</sup> Myös perusmetallien talteenotto piirilevyistä on erittäin tärkeää taloudellisuuden kannalta, sillä piirilevyissä on perusmetalleja hyvin paljon. Hydrometallurgisessa lähestymistavassa perusmetallien talteenotossa jalometallit rikastuvat jäännökseen, mikä tekee jalometallien talteenotosta helpompaa myöhemmissä vaiheissa.<sup>5</sup> Kuitenkin jalometallien talteenoton taloudellisuus hydrometallurgisissa menetelmissä on yksi huolenaihe, kun sitä verrataan pyrometallurgiaan.<sup>14</sup>

Pyrometallurgiset menetelmät ovat yleisesti ottaen taloudellisia. Huippuluokan integroidut e-jätteen kierrätyslaitokset vaativat suuria investointeja, mutta niiden avulla saadaan maksimoitua arvokkaiden metallien talteenotto sekä kontrolloitua vaarallisia kaasupäästöjä. Hydrometallurgiset ja sähkökemialliset tekniikat ovat välttämättömiä puhtaiden metallien talteenottoon perusmetalleista, sillä pyrometallurgialla voidaan saavuttaa ainoastaan osittainen jalometallien saanto ja puhtaus. Pyrometallurgisen menetelmän suurimpana etuna on, että sen avulla voidaan käsitellä kaikenlaista romua. Haittapuolena ovat muodostuvat saasteet ja energiankulutus prosessin aikana.<sup>5,12,14</sup>

Perinteiset sulatot on suunniteltu kaivoskonsentraattien tai yksinkertaisen kupariromun käsittelyyn, joten elektroniikkajätteen käsittely voi olla haastavaa perinteisissä sulatoissa. Pyrometallurgia on kehittynyt hyvin pitkälle, mutta jotkin saasteet ovat yhä ongelma. Esimerkiksi ilmakehä saastuu pienhiukkasilla (PM<sub>2,5</sub> ja PM<sub>10</sub>) ja halogenoituja palonestoaineita sisältävää raaka-ainetta sulatettaessa muodostuu haitallisia päästöjä, kuten dioksiineja. Orgaanisen materiaalin hienojakoinen pöly voi palaa ennen

metallikylpyyn päätymistä. Tällaisessa tapauksessa agglomeraatiota saatetaan tarvita, jotta energiasisältö voidaan hyödyntää tehokkaasti ja hienojakoisten pölypartikkeleiden aiheuttamia terveystaakkoja saadaan vähennettyä. E-jätteen käsittelylaitoksissa on usein laajoja päästöjen valvontajärjestelmiä. Lisäksi laitteet ovat kalliita, kuluttavat paljon energiaa eivätkä sovellu pienille tai keskikokoisille hankkeille.<sup>3,12,14</sup>

Muovien talteenotto ei ole mahdollista pyrometallurgisissa prosesseissa, sillä muoveja käytetään korvaavana energianlähteenä. Energian talteenotto ja orgaanisten materiaalien hyödyntäminen pelkistimenä ovat vasta alkutekijöissään. Integroidut sulatot eivät voi myöskään ottaa alumiinia ja rautaa talteen metalleina, vaan ne siirtyvät oksideina kuonaan. Alumiinilla on myös ei-toivottavia vaikutuksia kuonan ominaisuuksiin. Syötemateriaalin keraamiset komponentit ja lasi lisäävät masuunien kuonan tuotantoa, jolloin jalo- ja perusmetallien menetys lisääntyy. Syötemateriaali on hyvin vaihtelevaa, joten sulatus- ja jalostusprosessien hallinta on haasteellista. Jalometallit viipyvät pitkään pyrometallurgisessa prosessissa ja ne saadaan talteen vasta prosessin loppuvaiheessa. Lisäksi prosessinkäsittelyn ja reaktioiden termodynamiikan asiantuntemus voi olla hankalaa. Pyrometallurgialla voidaan saavuttaa ainoastaan osittainen metallien erottuminen, joten metallien arvoa voidaan lisätä vain rajallisesti. Pyrometallurgisella tekniikalla on myös rajoituksia yksittäisten harvinaisten maametallien ja jalometallien kierrätyksessä.<sup>12,14</sup> Taulukkoon 9 on koottu pyro- ja hydrometallurgian hyviä ja huonoja puolia. Taulukosta nähdään, että esim. pyrometallurgisessa prosessissa muodostuu enemmän rikkidioksidipäästöjä kuin hydrometallurgisessa prosessissa.

Taulukko 9. Pyro- ja hydrometallurgian hyvien ja huonojen puolten vertailua<sup>8</sup>

Ominaisuus	Pyrometallurgia	Hydrometallurgia
<b>Rikkidioksidin muodostuminen</b>	–	+
<b>Kaasupäästöt ilmakehään</b>	–	+
<b>Nestemäiset päästöt ympäristöön</b>	+	–
<b>Energiankulutus</b>	–	+
<b>Matalan puhtausasteen ja monimuotoisen raaka- aineen käsittely</b>	–	+
<b>Korkean puhtausasteen malmien käsittely</b>	+	–
<b>Pääomakustannukset</b>	–	+
<b>Operointikustannukset</b>	+	–
<b>Päästöjen kontrollointi</b>	–	+
<b>Toiminnan skaalaus</b>	+	–
<b>Selektiivisyys/tuotteen puhtaus</b>	–	+

#### 7.4 Hydrometallurgiaan perustuvia tutkimuksia

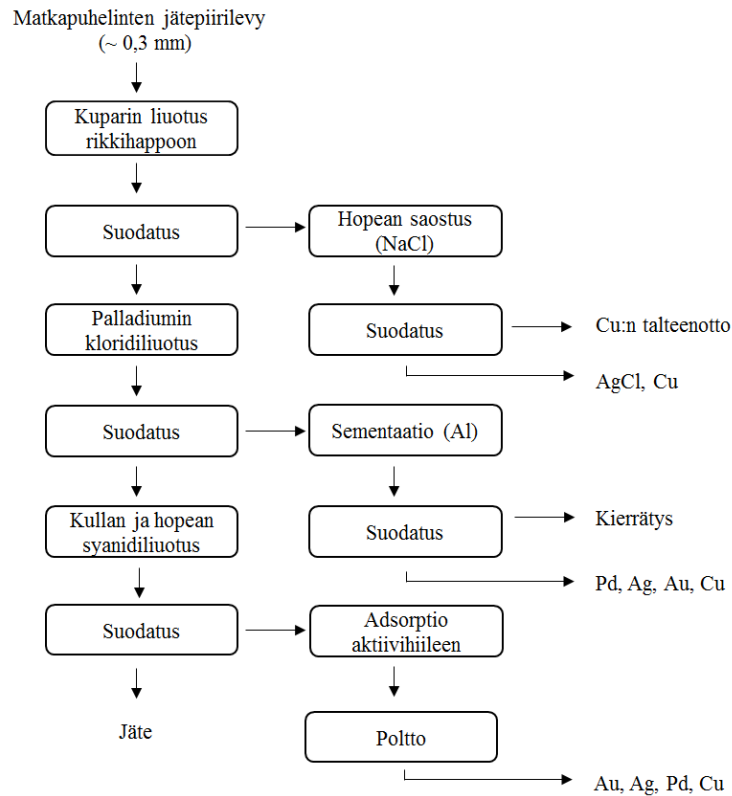
Spektroskopisissa menetelmissä (AAS, ICP-OES ja ICP-MS) tutkittava aine on liuotettava ennen pitoisuuden määrittystä. Liuotustehokkuus riippuu käytettävästä hajotusmenetelmästä sekä käytetyistä reagensseista. Piirilevynäytteiden täydelliseen hajotukseen on käytetty yhä enemmän aggressiivisiä reagensseja ja olosuhteita, kuten kuningasvettä, vetyfluoridia ja mikroaaltohajotusta. Kuningasvesi liuottaa lähes kaikki perusmetallit ja jalometallit. Sillä on vahvat hapettavat ja pelkistävät ominaisuudet, joten sen avulla saadaan liuotettua piirilevyjen jalometallit ja perusmetallit. HF+HNO<sub>3</sub> liuottaa lähes minkä tahansa matriisin ja HNO<sub>3</sub> yhdistettynä mikroaaltoenergiaan voi myös saada aikaan täydellisen liukenemisen vähemmän vaarallisissa olosuhteissa, jos sitä verrataan vetyfluoridin käyttöön.<sup>19,29</sup>

Jalometallien, kuparin, lyijyn ja sinkin erottamista on tutkittu melko paljon hydrometallurgisesti. Menetelmät perustuvat usein perinteisiin hydrometallurgisiin tekniikoihin, joita käytetään malmien erottelussa. HNO<sub>3</sub>-, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- ja HCl-pohjaisia liuoksia on käytetty usein jalometallien erotteluun e-jätteestä laboratorioskaalalla. Jalometallit otetaan liuoksista talteen vastaavilla keinoilla kuin kaivosteollisuudessa.<sup>14</sup> Kulta voidaan liuottaa piirilevyistä esimerkiksi syanidilla tai hapolla. Tällöin muodostuu jäteliuos, joka sisältää liuennetta perusmetalleja ja hienojakoista kulta. Kulta voidaan poistaa suodattamalla ja muut metallit tyypillisesti saostetaan esimerkiksi niiden hydroksideina ja viedään kaatopaikalle.<sup>29</sup> Myös patenteja (Kogan<sup>16</sup> (2006), Olper *et al.*<sup>35</sup> (2004)) on kehitetty jalometallien talteenottoon, mutta yleisesti ottaen ne tuottavat nestemäisiä jäännöksiä kierrätysprosessin aikana.<sup>1</sup>

Kupari liukenee melko hyvin erilaisiin liuottimiin, joita käytetään jalometallien liuotuksessa. Sen suuri pitoisuus voi kuitenkin aiheuttaa ongelmia. Kupari kuluttaa paljon esimerkiksi syanidia ja tioureaa. Lisäksi suuret kuparikonsentraatiot erilaisissa liuotinsysteemeissä vaikeuttavat jalometallien selektiivistä talteenottoa. Muun muassa rikkihappoliuotusta on ehdotettu liuotuksen esikäsitteilyvaiheeksi. Tällöin kupari saadaan liukenemaan alkuvaiheessa ja kalliiden reagenssien kulutusta saadaan vähennettyä.<sup>36</sup>

Kuparin lisäksi myös hopea liukenee rikkihappoon hapettavissa olosuhteissa. Hopean liukeneminen voidaan estää käyttämällä laimeaa ferrisulfaattiliuosta, mutta jos Fe<sup>3+</sup>:n konsentraatio on yli 0,01 M sekä kupari että hopea liukenevat. Fe<sup>3+</sup> ei kuitenkaan ole yksinään tarpeeksi tehokas kuparin liuotukseen. Vetyperoksidin lisääminen on tärkeää, jotta kupari saadaan liukenemaan tehokkaasti. Valitettavasti vetyperoksidia käytettäessä

hopeasta liukenee 30,6 %. Kun vetyperoksidia käytetään hapettimena, pelkän kuparin liukenemisen selektiivisyys ei ole enää taattu.<sup>36</sup> Vetyperoksidin konsentraation ja lämpötilan on kuvattu olevan tärkeimpiä tekijöitä metallien talteenotossa e-jätteestä.<sup>15</sup> Quinet *et al.*<sup>36</sup> ehdottivat piirilevyjätteen käsittelyksi kaaviota, joka on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Kuparin ja jalometallien talteenottoon ehdotettu hydrometallurginen prosessikaavio.<sup>15,36</sup>

Uusista muunnelluista hydrometallurgisista tekniikoista on tullut nykyisen tutkimuksen kannalta keskeisiä. Niiden tutkimuskohteina ovat metallien talteenotto tai esikäsittely, kemiallisten reaktioiden helpompi käsittely ja pyrkimys siihen, että ne saastuttavat vähemmän kuin pyrometallurginen teknologia.<sup>3</sup> Useat tutkijat ovatkin tutkineet erilaisia esikäsittelymenetelmiä, kuten pyrolyysiä ja mekaanista rikastamista, jonka jälkeen metallien talteenottoon jätapiirilevyistä käytetään hydrometallurgisia tekniikoita.<sup>7</sup> Piirilevyjen uuttoliuosten puhdistukseen ja yksittäisten metallien erotteluun saatavilla olevia tieteellisiä julkaisuja on kuitenkin hyvin vähän.<sup>5</sup> Taulukkoon 10 on koottu metallien talteenottoon käytettyjä hydrometallurgisia tekniikoita e-jätteestä.

Taulukko 10. Metallien talteenotto elektroniikkajätteestä hydrometallurgisilla tekniikoilla<sup>12,14,15</sup>

Tutkijat	Menetelmän päävaiheet	Talteen otettavat metallit
<b>Kumari et al.</b> <sup>7</sup> (2016)	Teollisesti toteuttamiskelpoisessa menetelmässä keskityttiin kuparin, nikkelin ja raudan talteenottoon tietokoneiden jätepiirilevyistä. Uusi pyro-hydro-hybridimetallurginen prosessi sisältää vakuumpyrolyysivaiheen (300 °C, 4 min), jonka jälkeen on vuorossa fysikaalinen rikastaminen ja hydrometallurginen prosessi metallien talteen ottamiseksi matalan metallipitoisuuden sisältävistä pyrolysoiduista piirilevyistä.	Cu (99 %), Ni (100 %) ja Fe
<b>Yazici ja Deveci</b> <sup>3,37</sup> (2015)	Kuparikloridiliuoksia (HCl–CuCl <sub>2</sub> –NaCl) käytettiin piirilevyissä olevien metallien liuotukseen. Lämpötilaa, kiinteiden aineiden suhdetta, ilman/hapen kulutusta, Cu <sup>2+</sup> :n ja NaCl:n konsentraatiota tutkittiin kuparin ja muiden metallien (Fe, Ni, Ag, Pd ja Au) liukoisuuteen.	Cu, Ag Ni ja Fe (≥ 98 %) Pd (68–90 %) ja Au (14,4 %)
<b>Birloaga et al.</b> <sup>3,6</sup> (2014)	Tutkimuksessa käytettiin kahta eri liuotinseosta piirilevyissä olevien perus- ja jalometallien kierrätykseen. Ensimmäisessä vaiheessa käytettiin rikkihappoa ja vetyperoksidia ja toisessa vaiheessa käytettiin tioureaa, rikkihappoa ja ferri-ioneja. 1. vaiheen optimiolosuhteet: 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 25 °C:ssa, 1:10 kiinteä/neste seossuhteessa ja 200 rpm. 2. vaiheessa jäljelle jäävä kiinteä aines liuotettiin tiourealiuokseen (20 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 6 g/l Fe <sup>3+</sup> , 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	1. vaihe Cu (n.100 %) 2. vaihe Au (> 70 %)
<b>Behnamfard et al.</b> <sup>3,38</sup> (2013)	1. Aluksi kupari liuotettiin piirilevyistä kahdella peräkkäisellä H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -liuotuksella ja vetyperoksidia käytettiin hapettimena. 2. Jäännös liuotettiin tiourealiuokseen Fe <sup>3+</sup> -ionien läsnä ollessa. 3. Jäljelle jäävä kiinteä jäännös liuotettiin NaClO–HCl–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -liuokseen. Palladium ja kulta saostettiin natriumboorihydridillä (2 g/l). Parhaat tulokset saatiin 5 M HCl:lla, 1 v- % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :lla, 10 v- % NaClO:lla 336 K lämpötilassa kolmen tunnin aikana 1:10 kiinteä/neste-suhteella.	1. Cu (99 %) 2. Au (85,76 %) ja Ag (71,36 %) 3. Pd ja Au (100 %)
<b>Jing-ying et al.</b> <sup>39</sup> (2012)	Matkapuhelinten jätepiirilevyjä liuotettiin 2 h aikana tiourealiuottimeen kullan ja hopean talteen ottamiseksi. Liuotukseen käytettiin liuosta, joka sisälsi 24 g/l tioureaa ja 0,6 % Fe <sup>3+</sup> :a.	Au (n. 90 %) ja Ag (n. 50 %)



Taulukko 10. jatkuu

Tutkijat	Menetelmän päävaiheet	Talteen otettavat metallit
<b>Joda ja Rashchi<sup>1,40</sup> (2012)</b>	Murskaamattomia tietokoneiden jätepiirilevyjä liuotettiin typpihapolla ja liuotusparametrien (konsentraatio, lämpötila, aika ja neste/kiinteä-suhde) vaikutusta tutkittiin ja optimoitiin. Hopean talteenottoa tutkittiin NaCl:n ja H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :n avulla. Kuparin talteenottoa puhdistetusta liuksesta tutkittiin elektrolyysillä. Lisäksi tutkittiin ultrahienojen metallipartikkelien tuottamisen mahdollisuutta uuttoliuksesta.	1. Ag (82,65 %) 2. Cu (94,08 %)
<b>Lee et al.<sup>15,41</sup> (2010)</b>	Mikropiirinäytteet tuhkistettiin 850 °C:ssa 3h aikana, jauhettiin, seulottiin ja eroteltiin rauta ja ei-rautajakeeseen magneettisella erottelulla. Ei-magneettinen jae sulatettiin. Käytettyjä liuotusmenetelmiä olivat: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Tiourea–ferrisulfaatti -liuotus</li> <li>2. kuningasvesiliuotus</li> <li>3. NH<sub>3</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> -liuotus</li> <li>4. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-liuotus</li> <li>5. 2 g näytettä, 14 g tioureaa, 200 ml 3,6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a, 2,6 g ferrisulfaattia, liuotusaika 7 h</li> </ol>	1. Au (69,36 %), Ag (100 %) ja Cu (100 %) 2. Au (100 %), Ag (88,51 %) ja Cu (100 %) 3. Au (12,76 %), Ag (100 %) ja Cu (88,87 %) 4. Au (6,05 %), Ag (90,37 %) ja Cu (100 %) 5. Au (100 %), Ag (100 %) ja Cu (100 %)
<b>Deveci et al.<sup>15,42</sup> (2010)</b>	Kuparin liukoisuutta tutkittiin rikkihapon ja vetyperoksidin eri konsentraatioilla eri lämpötiloissa 2 <sup>3</sup> -faktorikokeilla. Televisioiden jätepiirilevyt murskattiin ja liuotustestit suoritettiin 4 h aikana. Vetyperoksidi ja lämpötila olivat merkittävimmät tekijät ja rikkihapon konsentraatiolla ei ollut merkittävää vaikutusta.	Cu (> 98 %)
<b>Havlik et al.<sup>15,26</sup> (2010)</b>	Tietokoneiden piirilevyt lämpökäsiteltiin (poltto tai pyrolyysi) 300–900 °C:n lämpötiloissa 15, 30 ja 60 min aikana. Liuotukseen käytettiin 1 M vetykloridia (80 °C). Polttolämpötilan kasvattaminen paransi kuparin liukenemistä. Kupari liukeni parhaiten, kun pyrolyysi tehtiin 900 °C:n lämpötilassa. Kuparin oksidit liukenivat hyvin vetykloridiin, jonka vuoksi kupari liukeni hyvin poltetuista näytteistä. Polttamisen jälkeen voi muodostua Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :a, joka liukenee huonosti vetykloridiin. Tinan suurimmat pitoisuudet saatiin lämpökäsittämättömistä näytteistä.	Cu (98 %) ja Sn

Taulukko 10. jatkuu

Tutkijat	Menetelmän päävaiheet	Talteen otettavat metallit
<b>Li ja Huang<sup>15,43</sup> (2010)</b>	Kultaa ja hopeaa liuotettiin e-jätteestä LSSS-menetelmällä (Lime Sulfur Synthetic Solution, LSSS, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CuSO <sub>4</sub> -NH <sub>4</sub> OH). Natriumsulfiitin, kaksiarvoisten kupari-ionien ja nestemäisen ammoniakkin konsentraatioita, eri lämpötiloja ja reaktioaikoja tutkittiin kokeellisesti. Optimiolosuhteet 5 g:n suuruiselle e-jätenäytteelle olivat: kiinteä/nestesuhde 1:3, liuotusaika 2,5 h, lämpötila 318 K, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 M, Cu <sup>2+</sup> 0,03 M, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 0,5 M ja pH 10.	Au (92 %) ja Ag (90 %)
<b>Park ja Fray<sup>14,15,30</sup> (2009)</b>	Jätepiirilevyjä liuotettiin 3 h aikana kuningasveteen. Metallien ja liuottimen suhteeksi valittiin 1:20 (g/ml). Palladium muodosti liukenemisen aikana Pd(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> -saostuman. Kullan erottamiseen käytettiin neste-nesteuuttoa tolueenilla. Dodekaanitiolia ja natriumboorihydridiä lisättiin kultananopartikkeli valmistuksessa.	Ag (98 %), Pd (93 %) ja Au (97 %)
<b>Park ja Fray<sup>15,44</sup> (2009)</b>	Laimennetussa kuningasvedessä olevat sinkki- ja nikkeli-ionit erotettiin neste-nesteuutolla. Tributyylifosfaattia (TBP), Cyanex 272:ta ja Cyanex 301:tä käytettiin liuottimina. Nesteen suhde orgaaniseen faasiin oli 1:1 (v/v). Cyanex 301:llä saatiin paras Zn/Ni-erottuminen. Sinkki-ionit uuttuivat nikkeli-ioneja paremmin.	Zn (99 p- %) ja Ni (< 20 p- %)
<b>Castro ja Martins<sup>15,45</sup> (2009)</b>	Tietokoneiden piirilevyt purettiin osiin, leikattiin pieniksi palasiksi ja jauhettiin. Ei-metalliset osat poistettiin ja jäljelle jäävä metallipitoinen osa liuotettiin eri liuottimiin. 1. 2,18 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2. 2,18 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3,0 N HCl 3. 3,0 N HCl 4. 3,0 N HCl + 1,0 N HNO <sub>3</sub> . Käytetyt liuokset neutraloitiin natriumhydroksidilla ja muodostuvat saostumat saatiin eri pH-arvoilla.	1. Sn (< 0,01 %) ja Cu (< 0,01 %) 2. Sn (96,3 %) ja Cu (29,8 %) 3. Sn (98,2 %) ja Cu (20,0 %) 4. Sn (85,8 %) ja Cu (34,3 %)

Taulukko 10. jatkuu

Tutkijat	Menetelmän päävaiheet	Talteen otettavat metallit
<b>Liu et al.</b> <sup>17,20,46</sup> (2009)	Murskattu piirilevy liuotettiin ilmastettuun NH <sub>3</sub> /NH <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> -liuokseen kuparin liuottamiseksi. Tämän jälkeen jäljelle jäävä liuos tislattiin. Kuparikarbonaatin tislattu jäännös muutettiin kuparioksidiksi (partikkelikoko 0,2 µm) lämmityksellä. Kuparinpoiston jälkeen jäljelle jäävä kiinteä jäännös liuotettiin 6 N vetykloridilla tinan ja lyijyn poistamiseksi. Viimeinen jäännös käytettiin polyvinyylidikloridin täyteaineena, jolla oli sama vetolujuus kuin täyteaineettomalla muovilla. Lisäksi täyteaineellisella muovilla oli suurempi kimmoisuus, kulutuskestävyys ja ne olivat halvempia kuin täyteaineettomat muovit.	Cu
<b>Sheng ja Etsell</b> <sup>12,31</sup> (2007)	1. Tietokoneen mikrosirut liuotettiin typpihappoon (1:2 HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O, 70 °C, 1h) perusmetallien liuottamiseksi. 2. Neste-nesteuton jälkeen mikrosirut ja koaguloituneet hartsit murskattiin mekaanisesti ja käsiteltiin typpihapossa perusmetallien liuottamiseksi. 3. Muodostuneet kiinteät aineet liuotettiin kuningasvedellä useilla eri reaktioajoilla ja -lämpötiloilla. Au saostettiin ferrosulfaatilla.	Au
<b>Kogan</b> <sup>12,14,16</sup> (2006)	Kogan patentoi hydrometallurgisen tekniikan jalometallien talteenottoon e-jätteestä, jossa metallien talteenotto tapahtuu vaiheittain. E-jätettä liuotetaan erilaisiin liuottimiin erilaisissa liuotusolosuhteissa. Rikkihappoa ja magnesiumkloridia käytetään perusmetallien liuotukseen. Vetykloridia ja bromidi-ioneja käytetään jalometallien liuotukseen. Metallien talteenottoon käytetään sinkkipulveria.	1. Al (98 %), Sn (94 %), Pb (96 %) ja Zn (94 %) 2. Cu (96 %) ja Ni (98 %) 3. Au (98 %), Pd (96 %), Pt (92 %) ja Ag (84 %)
<b>Koyama et al.</b> <sup>15,47</sup> (2006)	Piirilevyissä olevan kuparin liukoisuutta tutkittiin Cu(II)-NH <sub>3</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -liuoksilla typpiatmosfäärissä. Kupari hapetettiin Cu(II):lla, jotta saatiin muodostettua Cu(I)-ammiinikompleksi-ioneja. Cu(II)-ammiinikompleksit paransivat huomattavasti liukoisuutta ja Cu(I)-ammiinikompleksit vähensivät sitä hieman.	Cu

Taulukko 10. jatkuu

Tutkijat	Menetelmän päävaiheet	Talteen otettavat metallit
<b>Veit et al.</b> <sup>12,48</sup> (2006)	Mekaanista käsittelyä ja sähkömetallurgiaa käytettiin kuparin talteenottoon jättepiirilevyistä ja sähkökomponenteista. Ensimmäisessä vaiheessa piirilevyt hienonnettiin, jaoteltiin koon mukaan ja eroteltiin magneettisesti ja sähköstaattisesti. Toisessa vaiheessa metallikonsentroitunut jae liuotettiin joko kuningasveteen tai rikkihappoon. Kupari otettiin talteen elektrolyysillä.	Cu (> 98 %)
<b>Quinet et al.</b> <sup>12,14,15,36</sup> (2005)	Matkapuhelinten piirilevyihin käytettiin monivaiheista menetelmää. Hapettavaa rikkihappoliuosta käytettiin liuottamaan kupari ja osa hopeasta. Palladiumin ja kuparin liuotukseen käytettiin hapettavaa kloridiliuosta. Syanidiliuosta käytettiin kullan, hopean, palladiumin ja pienen kuparimäärän liuotukseen. Tiourealiuosta tutkittiin vaihtoehtona syanidille, mutta se ei antanut riittävän korkeita saantoja. Metallien talteenotto: hopea natriumkloridilla sulfaattiliuoksesta, palladium alumiinisementaatiolla kloridiliuoksesta, kulta, hopea ja palladium adsorptiolla aktiivihiiileen syanidiliuoksesta. Prosessikaavio on esitetty kuvassa 12 sivulla 56.	Ag (93 %), Au (95 %), Pd (99 %) ja Cu
<b>Zhou et al.</b> <sup>12,14</sup> (2005)	Zhou et al.:n patentoimassa menetelmässä e-jäte kuumennettiin aluksi 400–500 °C:ssa 8–12 h aikana, jonka jälkeen metallijäännös liuotettiin vetykloridilla tai rikkihapolla 90 °C:ssa perusmetallien liuottamiseksi. Jäännös liuotettiin laimeaan typpihappoon hopean liuottamiseksi 60 °C:ssa kiinteä/neste suhteella 1:2. HCl:a ja NaClO <sub>3</sub> :a käytettiin kullan ja palladiumin liuotukseen. Kulta saostettiin FeCl <sub>2</sub> :lla.	Ag, Ag ja Pd (jopa 92 %)
<b>Olper et al.</b> <sup>12,35</sup> (2004)	Olper et al.:n patentin tarkoituksena on jalometallien talteenotto e-jätteestä. Liuotusvaihe perustuu CuCl <sub>2</sub> :n ja yhden tai useamman emäksisen halidin käyttöön (NaCl, KCl), jotka ovat sopivia kompleksoimaan liuoksessa olevat metallit kultaan lukuun ottamatta. Kulta saadaan talteen kiinteänä.	Au, Ag, Cu, Al, Sn, Zn, Ni ja Pb
<b>Gibson et al.</b> <sup>12,49</sup> (2003)	Gibson et al.:n patentissa piirilevyissä olevat tina- ja/tai lyijyjuotteet tai tinaa sisältävät metalliseokset liuotetaan liuokseen, joka koostuu Ti(IV):stä ja haposta (fluoriboorihappo, heksafluorifosforihappo, fluori-antimonihappo, fluoripiihappo tai alkyylinen sulfonihappo). Tällöin muodostuu Ti(III):n, Ti(IV):n, Sn(II):n ja Pb(II):n stabiileja ja liukenevia suoloja. Tina ja lyijy otetaan talteen elektrolyysillä.	Sn ja Pb

Taulukko 10. jatkuu

Tutkijat	Menetelmän päävaiheet	Talteen otettavat metallit
<b>Kinoshita et al.</b> <sup>15</sup> (2003)	Kupari ja nikkeli erotettiin komponentittomista piirilevyistä sekä kaksivaiheisella typpihappoliuotuksella että neste-nesteuutolla. Nikkeli liuotettiin selektiivisesti 0,1 M HNO <sub>3</sub> -liuokseen ensimmäisessä liuotusvaiheessa ja toisessa vaiheessa jäljelle jäävä kupari liuotettiin 1,0 M HNO <sub>3</sub> -liuokseen. Kulta otettiin talteen kiinteänä. Neste-nesteuutossa kupari voitiin uuttaa selektiivisesti nikkeliä sisältävästä liuoksesta LIX984-reagenssilla, joka oli laimennettu keroseniin.	Cu, Ni ja Au
<b>Oh et al.</b> <sup>15,23</sup> (2003)	Tietokoneiden jätepiirilevyt murskattiin alle 1 mm kokoisiksi. Sähköä johtavien ja sähköä johtamattomien jakeiden lajitteluun käytettiin ilmaerotinta sekä sähköstaattista ja magneettista erottelua. 1. Ensimmäisessä prosessivaiheessa käytettiin 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -liuotusta 85 °C:ssa 12 h aikana. 2. Toisessa vaiheessa käytettiin 0,2 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,02 M CuSO <sub>4</sub> -0,4 M NH <sub>4</sub> OH -liuotusta 40 °C:ssa ensimmäisestä vaiheesta jäljelle jäävään jäännökseen. 3. Jäännöksissä oleviin lyijyyn ja tinaan käytettiin 2 M natriumkloridia 2 h aikana. 4. Suurin osa palladiumista liuotettiin viimeisestä jäännösestä 50 % kuningasvedellä 3 h aikana huoneenlämpötilassa.	1. Cu, Fe, Zn, Ni ja Al (> 95 %) 2. Au (95 %) ja Ag (100 %) 3. Pb (> 95 %) 4. Pd
<b>Mecucci ja Scott</b> <sup>12,14,15,29</sup> (2002)	Kuparin, lyijyn ja tinan talteenotto jätepiirilevyistä tehtiin liuotuksen ja sähkökemiallisen tekniikoiden yhdistelmällä. Ennen liuotusta piirilevyjen kokoa pienennettiin. Liuotus tehtiin 1–6 M typpihapolla, joka osoittautui olevan tehokas liuottamaan kuparia ja lyijyä sekä saostamaan tinaa oksidina. Kuparin ja lyijyn saanto olivat pH-riippuvaisia. Lyijyn liukeneminen nopeutui typpihapon konsentraation kasvaessa. Lyijyn liukeneminen ei vaikuttanut riippuvan lämpötilasta toisin kuin kuparin, jonka liukoisuus kasvoi korkeammassa lämpötilassa. Tinan liukoisuus ei kasvanut typpihapon konsentraation kasvaessa. Perusmetallien talteenotto tehtiin elektrolyysillä.	Cu, Pb ja Sn

Taulukko 10. jatkuu

Tutkijat	Menetelmän päävaiheet	Talteen otettavat metallit
<b>Chmielewski <i>et al.</i><sup>12,14,50</sup> (1997)</b>	<p>Elektroniikka- ja koruteollisuudessa muodostuvan kullan talteenottoon käytettiin lämpökäsittelyä, kaksivaiheista liuotusta, selektiivistä neste-nesteuuttoa ja pelkistystä orgaanisesta faasista. Lämpökäsittelyssä jätteet laitettiin kylmään uuniin, jonka lämpötila nostettiin 750 °C:seen 4–5 h aikana. Tämän jälkeen niitä käsiteltiin 3 h 750–850 °C:ssa. Kaksivaiheisessa liuotuksessa käytettiin 8 M typpihappoa hopean ja muiden metallien poistoon ja kuningasvettä käytettiin kullan liuotukseen. Kullan neste-nesteuutto tehtiin dietyylimalonaatilla, jonka jälkeen epäpuhtauksien poistoon käytettiin 0,01 M typpihappoa. Kullan erotukseen kehitettiin kaksi patentoitua menetelmää. Ensimmäisessä menetelmässä käytettiin rikkihappoa, 30 % vetyperoksidia ja oksaalihappoa. Toisessa menetelmässä käytettiin rauta(II)sulfaattia.</p>	<p>Au (97 %)</p>
<b>Feldman<sup>12,25</sup> (1993)</b>	<p>Feldmanin patentin tarkoituksena on lisätä jalometallien talteenottoa metallikonsentraateista. Menetelmä sisältää jätteen hajottamisen isoiksi osiksi, murskaamisen, mekaanisen konsentroinnin, magneettisen erottelun ja hydrometallurgisen prosessoinnin. Rauta poistetaan magneettisessa erottelussa ja ei-magneettinen jae käsitellään natriumhydroksidilla autoklaavissa, jolloin alumiini ja lyijy liukenevat ja muodostuu kiinteä sedimentti. Sedimentti käsitellään rikkihapolla happiylimäärässä autoklaavissa. Kupari ja muut ei-rautametallit saadaan liukenemaan ja muodostuu uusi kiinteä sedimentti, joka sisältää jalometalleja.</p>	<p>Jalometallien rikastettu konsentraatti (Ag 84 % ja Au 99 %)</p>

## 7.5 Biometallurgia

Bioteknologiasta on tullut yksi lupaavimmista tekniikoista hyödyntämään sekundäärisiä resursseja osana ympäristöystävällistä kierrätystaloutta viimeisimmän vuosikymmenen aikana. Useat kansainväliset yritykset ovat osoittaneet kiinnostusta biometallurgiaan, joten sillä arvioidaan olevan potentiaalia teknologisiin läpimurtoihin. Tällä hetkellä useiden metallien (Cu, Ni, Co, Zn, Au ja Ag) biometallurginen tutkimus ja kehitys ovat käynnissä.<sup>12</sup> Biohydrometallurgia on laajasti tutkittu hydrometallurgian osa-alue ja bioliuotusta on käytetty jo 1950-luvulta lähtien. Bioliuotuksen ohella biohydrometallurgiaa voidaan käyttää myös kaivosten ja tehtaiden jätevesien puhdistukseen.<sup>8</sup>

Kaikki mikrobit käyttävät metalleja rakenteellisiin toimintoihin ja/tai katalyytteinä. Mikrobin vuorovaikutus metallien kanssa riippuu siitä, ovatko organismit esi- vai aitotumaisia. Molemmat mikrobityypit voivat sitoa metalli-ioneja ympäristöstä solun pinnalla tai kuljettaa ne solun sisään solunsisäisillä toiminnoilla. Tämän vuorovaikutuksen avulla metalleja voidaan saada talteen joko selektiivisesti tai ei-selektiivisesti.<sup>12,17,20</sup>

Kaksi biometallurgian pääalaa metallien talteenottoon ovat bioliuotus ja biosorptio. Bioliuotuksen avulla jalometalleja ja kuparia on saatu onnistuneesti talteen malmeista useiden vuosien ajan ja sitä käytetään yleisesti mineraalien jalostuksessa. Myös kobolttin, molybdeenin, nikkelin, lyijyn ja sinkin talteenotto sulfidimalmeista on teknisesti mahdollista.<sup>13,17,20</sup> Bioliuotusprosessit ovat erityisen soveltuvia matalan puhtausasteen materiaaleihin ja pienen mittakaavan sovelluksiin, mutta niiden haittapuolia ovat pitkät viipymääjat metallien talteenotossa, matala lietetiheys (< 20 %) ja metallien myrkyllisyys.<sup>15</sup>

Bioliuotuksen on kuvattu olevan ympäristöystävällinen ja edullinen menetelmä.<sup>13</sup> Bioliuotuksen avulla voidaan liuottaa perusmetalleja, kuten kuparia, nikkeliä, sinkkiä ja kromia, ja jalometalleja e-jätteestä laboratorioskaalassa. Bioliuotuksessa asidofilusryhmän bakteereilla on tärkeä rooli raskasmetallien liuotuksessa.<sup>3</sup> Syanogeenisten lajien *Chromobacterium violaceum* ja *Pseudomonas aeruginosa* on raportoitu olevan hyödyllisiä, kun kultaa ja hopeaa otetaan talteen jätepiirilevyistä. Teollisen bioliuotuksen ongelmana on, kuinka orgaaninen aines erotellaan jätepiirilevyjen metalleista. Sovellukset ovat vielä alkuvaiheessa. Jätepiirilevyjen orgaaninen aines aiheuttaa negatiivisia vaikutuksia mikrobeille ja muuttavat liuotusprosessia heikommaksi.

Jalometallien talteenotto on vaikeaa murskatuista piirilevyistä, jos bioliuotus on ainoa käytettävä menetelmä.<sup>13</sup>

Biosorptioprosessi on hyvin monimutkainen passiivinen fysikaalis-kemiallinen vuorovaikutus mikro-organismien varattujen pintaryhmien ja liuoksen ionien välillä. Levien, bakteerien, hiivojen ja sienten tiedetään kerryttävän raskas- ja jalometalleja aktiivisesti. Biosorbentit valmistetaan luontaisesti runsaasti saatavilla olevista levistä, sienistä ja bakteereista tai niiden jätebiomassasta. Fysikaalis-kemialliset mekanismit, kuten ioninvaihto, kompleksointi, koordinaatio ja kelaatio metalli-ionien ja ligandien välillä, riippuvat biomassan spesifisistä ominaisuuksista. Biomassa voi olla elävää, kuollutta tai se voi olla johdettu tuote.<sup>12,17,20</sup>

Biosorptioon perustuva prosessi tarjoaa useita etuja verrattuna tavanomaisiin menetelmiin. Käyttökustannukset ovat pienet, kemiallisten/biologisten lietteiden käsittelymäärä on vähäinen ja biosorptiopohjaisessa menetelmässä jätevesissä olevat myrkyt pystytään poistamaan tehokkaasti. Biometallurgiset prosessit vaativat kuitenkin vielä kehitystä. Jalometallien adsorptiokapasiteetti erilaisilla biomassoilla vaihtelee paljon ja täydellisen biomassan löytämiseksi pitää tehdä paljon työtä, jotta se löydetäisiin miljardien mikro-organismien ja niiden johdannaisten joukosta.<sup>12,17,20</sup>

Muutamia tutkimuksia, joissa biometallurgisia prosesseja, kuten bioliuotusta (bakteerit) ja biosorptiota (levät, bakteerit ja/tai sienet), on käytetty jalometallien talteenottoon e-jätteestä. Useimmat tutkimukset keskittyvät pääasiassa kultaan, mutta hopean ja muiden arvokkaiden metallien talteenottoon useita alkuaineita sisältävistä liuoksista tulisi kiinnittää enemmän huomiota. Käyttämällä happamista kaivosten vesialtaista jalostettuja bakteereja kupari voidaan liuottaa tehokkaasti piirilevyistä noin viidessä päivässä. Tutkimuksessa kuparin erottaminen tehtiin ferri-ionien avulla, jotka oli valmistettu ferroionien hapettajabakteerilla. Kaksivaiheinen prosessi oli välttämätön bakteerien kasvattamiseksi ja jotta ferroionien hapetusnopeus oli sopiva. Côrtes *et al.*<sup>1</sup> tutkivat piirilevyjen kullan biosorptiota käyttämällä kitiiniä biosorbenttina. Adhapure *et al.*<sup>1</sup>, Arshadi ja Mousavi<sup>1</sup> sekä Rodrigues *et al.*<sup>1</sup> ovat käyttäneet bioliuotusta kuparin ja jalometallien talteenottoon e-jätteestä.<sup>12,17</sup>

Jujun *et al.*<sup>13</sup> ovat ehdottaneet jalometallien erotteluun uutta hybriditekniikkaa, jossa käytetään korona-sähköstaattista erottelua ja bioliuotusta. Bioliuotusprosessia varten suunniteltiin uusi bioreaktori ja *P. chlororaphis*-bakteeria käytettiin jalometallien liuotukseen murskatuista piirilevyistä. Hybriditekniikan etuna on epämetallien



erottuminen korona-sähköstaattisella erottelulla ja bioliuotus korvaa jalometallien liuottamiseen käytetyn kemiallisen käsittelyn. Korona-sähköstaattinen erottelu ja bioliuotus ovat molemmat ympäristöystävällisiä tekniikoita.

## 7.6 Muut uudet tekniikat ja tulevaisuuden näkökulmat

Joitain uusia tekniikoita, kuten ultraääntä, mekaaniskemiallista tekniikkaa ja pyro- ja hydrometallurgisten tekniikoiden yhdistelmiä, on käytetty metallien kierrätykseen e-jätteestä. Mekaaniskemiallista menetelmää voidaan käyttää esikäsittelymenetelmänä mm. kuvaputkien kierrätyksessä. Hydrometallurgisia tekniikoita voidaan käyttää tämän jälkeen metallien kierrätykseen.<sup>3</sup>

Perinteisistä tekniikoista pyrometallurgiset ja hydrometallurgiset tekniikat ovat parantuneet huomattavasti viime vuosina. Joitain muokattuja ja ympäristö säästäviä liuotustekniikoita, kuten klooria, ammoniakki–ammoniumia ja ei-syanidia sisältäviä liuoksia, on käytetty tehokkaasti myös metallien talteenottoon e-jätteestä.<sup>3</sup> Ammoniakkiliuotuksella on erinomainen selektiivisyys kupariin, sillä kupari muodostaa amiinikomplekseja ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  ja  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) ammoniakkin kanssa.<sup>5</sup> Kuparin liuotus e-jätteestä voi ylittää jopa 98 prosenttiin. Syanidia sisältämättömät kulta liuottavat liuokset (tiourea, tiosyanaatti ja näiden yhdistelmät) voivat muodostaa stabiileja ja liukenevia komplekseja ( $(\text{Au}(\text{SC}[\text{NH}_2]_2)_2^+$ ,  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{SC}[\text{NH}_2]_2)_2\text{SCN}$  jne.) ja kulta voi liueta yli 70 %.<sup>3</sup>

Tavanomaista liuotusta voidaan parantaa esimerkiksi mikroaaltouuni- ja ultraäänikäsittelyillä, mutta näitä ei vielä ole käytetty teollisessa mittakaavassa. Ultraäänikäsittelyä on käytetty etenkin jätemateriaalien ja/tai arvokkaiden metallien liuottamisessa, mutta taloudelliset seikat ovat estäneet ja todennäköisesti estävät sen soveltamisen teollisuudessa lähitulevaisuudessa.<sup>8</sup> Ultraääniavusteista liuotusta on hyödynnetty esimerkiksi kuparin ja raudan erotuksessa. Piirilevyliete liuotettiin happoon ja näyte esikäsiteltiin vedellä ja 30 % vetyperoksidilla 60 min aikana 25 °C:ssa. Näytteeseen lisättiin kalkkia, jonka jälkeen liete suodatettiin. Liuoksen pH säädettiin arvoon alle 1,5. Tällä menetelmällä kupari saatiin erotettua raudasta tehokkaasti.<sup>3</sup> Myös sulatehapetusta (molten salt oxidation, MSO) on käytetty tehokkaasti piirilevyjen kuparipitoisen metallijakeen talteenottoon.<sup>3</sup>

Lähes kaikkien uusien tekniikoiden tarkoituksena on saavuttaa parempi kustannustehokkuus, kestävyys ja edistää ympäristön suojelua. Kierrätystekniikat paranevat ja kehittyvät. Tutkijat ovat alkaneet kiinnittää huomiota tekniikoihin, jotka kuormittavat ympäristöä vähemmän eivätkä aiheuta haittaa ihmisille. Kierrätyksen yhdistelmätekniikoita tulisi kehittää, jotta e-jätteessä olevien metallien kierrätystä saataisiin edistettyä. E-jätteen kierrätystekniikat ovat kehittyneet selvästi viimeisen vuosikymmenen aikana. Kuitenkin nykytekniikoissa on joitakin ongelmia ja ne vaativat parannuksia. Esimerkiksi uudenlaiset kierrätysprosessit ovat yksittäisiä ja hajanaisia. Niitä on vaikea käyttää yksinään tehokkaasti metallien erotukseen e-jätteestä.<sup>3</sup>

Tulevaisuudessa tekniikoiden tulisi olla valmiita kaupallistukseen. Niiden tulisi soveltua investointien kannalta sekä pieniin että keskisuuriin yrityksiin. Tutkimusta tulisi lisätä myös pilottiskaalan kokeille, jotta pystyttäisiin luomaan käyttö- ja kustannusdataa kaupallistamista varten. Yksittäinen tekniikka ei voi ratkaista e-jätteen aiheuttamia ongelmia, sillä e-jäte on hyvin monimutkaista koostumukseltaan. Kierrätystekniikoiden tulisi olla monipuolisia ja sopeutua e-jätteen erilaisiin fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Tulevaisuuden tekniikoilla pitää olla korkea erottelutehokkuus, korkea talteenotto ja suurempi vakaus ja pysyvyys.<sup>3</sup>

Myös ympäristön kannalta kierrätystekniikoiden tulisi kehittyä, sillä joillain menetelmillä on yhä negatiivisia ympäristövaikutuksia. Tulevaisuuden teknisillä innovaatioilla tulisi olla hyvin suunnitellut esikäsittelyvaiheet, kuten muovin, paperin ja raudan poisto. Esimerkiksi mekaanis-fysikaaliset esikäsittelymenetelmät ovat välttämättömiä metallien ja ei-metallien erottelussa, jotta ei-metallisesta osasta ei pääse muodostumaan myrkyllisiä kaasuja ja jäännöksiä. Kierrätysprosesseissa ja -tekniikoissa tulisi suosia ”vihreiden” kemikaalien käyttöä, jotta jätevesien saastumista saataisiin vähennettyä. Lisäksi e-jätteessä olevia metalleja ja ei-metalleja tulisi hyödyntää kattavasti niin pitkälle kuin mahdollista.<sup>3</sup> Taulukkoon 11 on koottu e-jätteen kierrätykseen käytettyjä tekniikoita.

Taulukko 11. E-jätteen kierrätykseen käytettyjä tekniikoita<sup>3</sup>

Kierrätys- tekniikka	Talteen otettavien metallien olomuoto	Talteen otettavat metallit ja talteenoton tehokkuus	Edut teollisuuden ja ympäristön kannalta	Haitat teollisuuden ja ympäristön kannalta
<b>Pyro- metallurginen tekniikka</b>	Puhtaat, kiinteät metallit	Lähes kaikki metallit, korkea talteenotto	Täysin kaupallinen, joissakin laitoksissa ei vielä ole pölykammioita tai kaasujen käsittelyä	Suuret investointikustannukset, pienhiukkaspäästöt, kuluttaa paljon energiaa, jalometallien talteenotto vaikeaa
<b>Lievemmat uutto- olosuhteet</b>	Liuos	Lähes kaikki metallit, talteenotto riippuu käytetyistä reagensseista ja reaktio- olosuhteista	Vähäinen myrkyllisyys, helposti ja yksinkertaisesti käytettävissä, suhteellisen pienet ympäristöhaitat	Joidenkin reagenssien kallis hinta, jotkin reagenssit voivat saastuttaa jätevesiä, osittain kaupallinen
<b>Bio- metallurginen tekniikka</b>	Liuos	Vain muutamille metalleille (Cu, Zn, Au), huomattava talteenotto	Ympäristöystävällinen, matalat investointikustannukset	Metallien korkea selektiivisyys tietyille metalleille (Cu, Zn, Au), ei ole teollistettu
<b>Sähkö- kemiallinen tekniikka</b>	Puhtaat, kiinteät metallit	Vain tietyille metalleille, korkea talteenotto	Korkea talteenotto, matalat käyttökustannukset, kehittynyt tekniikka	Jätevesien ja jäännösten saastuminen, vähäisesti teollistettu
<b>Super- kriittinen tekniikka</b>	Metallien kiinteä seos	Lähes kaikki metallit, korkea metallien talteenotto	Korkea talteenotto, matalat investointikustannukset, vähäiset ympäristövahingot	Ei pysty kierrättämään yksittäisiä metalleja, muodostuvat jätteöljyt ja kaasut, vähäisesti teollistettu
<b>Vakuumi- metallurginen tekniikka</b>	Kiinteä yksittäinen metalli	Ainoastaan korkean höyrynpaineen metalleille, korkea metallien talteenotto	Ympäristöystävällinen, lyhyt tekninen prosessi	Suhteellisen suuret investointikustannukset, vähäisesti teollistettu, kehittymätön tekniikka
<b>Muut metallurgiset tekniikat (esim. ultraääni, mekaanis- kemiallinen tekniikka)</b>	Kiinteä metallien seos/liuos	Tarvitsee yhdistää muihin tekniikoihin, jotta metallit voidaan kierrättää	Ympäristöystävällinen, matalat investointikustannukset	Ei pysty kierrättämään yksittäisiä metalleja, ei ole teollistettu

## 8 Metallien talteenotto teollisesti e-jätteestä

Pyrometallurgiset menetelmät keskittyvät jalometallien tuotantoon metallipitoisesta raakakuparista. Pyrometallurginen käsittely vaatii korkean puhtausasteen syötemateriaalia eli siinä tulee olla paljon kuparia ja jalometalleja. Edistyneimmät sulatusuunit ja jalostamot voivat erottaa arvokkaita metalleja ja eristää vaaralliset aineet tehokkaasti. Tällaiset kierrätyslaitokset varmistavat metallien kierrätyksen ja vähentävät e-jätteen aiheuttamia ympäristövaikutuksia. Prosesseissa talteen otettavia metalleja ovat mm. Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru ja Ir. Kuparin ja jalometallien ohella nykyaikaisissa sulatoissa voidaan ottaa talteen monia eri metalleja.<sup>14,15</sup>

### 8.1 Teolliset prosessit

Teolliset prosessit metallien talteenottoon e-jätteestä perustuvat pyro-, hydro- ja sähkömetallurgisten tekniikoiden yhdistelmiin. Pyrometallurgisissa prosesseissa e-jäte sekoitetaan muihin materiaaleihin ja siirretään primäärisiin tai sekundäärisiin prosesseihin esimerkiksi kupari- tai lyijysulattoihin. E-jäte käsitellään tavallisesti kuparisulatoissa. Tyypillinen prosessi sisältää e-jätteen esikäsittelyvaiheen ja sulatuksen, missä jalometallit kerätään kuparikiven tai raakakuparin joukkoon. Kuparintuotannon viimeisessä vaiheessa eli elektrolyysissä saadaan korkean puhtausasteen kuparia ja jalometallit erottuvat kuonaan, josta ne otetaan talteen hydrometallurgisesti.<sup>14,15</sup>

Metalleja otetaan talteen elektroniikkajätteestä teollisesti maailmanlaajuisesti. Erilaisia e-jätteen käsittelylaitoksia ovat esim. Umicoren sulatto- ja jalostuslaitos Belgian Hobokenissa, Noranda-prosessi Kanadan Quebecissa, Bolidenin Rönnskär-sulatot Ruotsissa, Kosakan kierrätyslaitos Japanissa, Kayser-kierrätyslaitos Itävallassa ja Metallo-Chimique N.V:n tehtaat Belgiassa ja Espanjassa.<sup>14,17</sup> Elektroniikkajäte käsitellään muun metalliromun kanssa pyrometallurgisissa prosesseissa. E-jätettä on noin 10–14 % kokonaissyötteestä. Noranda-prosessilla käsitellään lähinnä louhittuja kuparikonsentraatteja, Bolidenilla lyijykonsentraatteja ja Umicorella erilaisia teollisia jätteitä ja sivutuotteita muusta kuin rautateollisuudesta.<sup>17</sup>

Euroopassa on johtavia yrityksiä, jotka ottavat talteen kuparia ja jalometalleja huippuluokan tehtaissa hyvillä saannoilla. Metallien kierrätysketjun kannalta hyvät keräysmahdollisuudet ja esikäsittely ovat tärkeitä metallien talteen ottamiseksi. Lisäksi jalostusmenetelmien on oltava edistyneitä ja tehdaskapasiteetin tulee olla riittävä.

Elektroniikkajätteen määrä kasvaa nopeasti ja prosessikapasiteetteja on laajennettu. Muun muassa saksalainen kupariyhtiö Aurubis laajensi kapasiteettiaan vuonna 2011 275 000 tonnista 350 000 tonniin vuodessa. Ruotsalainen kaivos- ja metalliyhtiö Boliden laajensi vuosittaista elektroniikkaromun käsittelykapasiteettia 45 000 tonnista 120 000 tonniin vuonna 2012.<sup>11</sup>

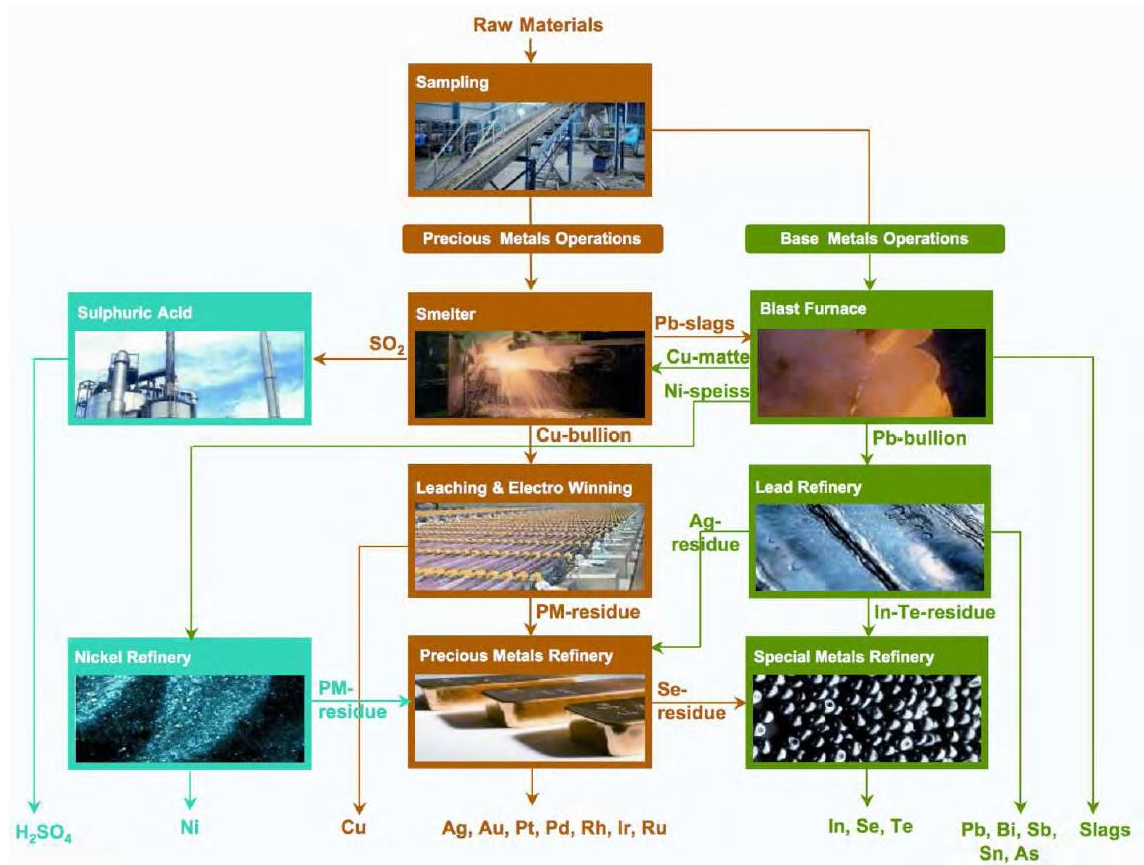
### 8.1.1 Umicore

Belgiassa sijaitseva Umicore on maailman suurin jätteenkierrätyslaitos, joka on keskittynyt pääasiassa jalometallien talteenottoon e-jätteestä. Siellä käsitellään sekundääristä materiaalia noin 350 000 tonnia vuodessa monimutkaisella pyrometallurgisella prosessilla. Prosessikaavio on esitetty kuvassa 13. Integroidun metallisulaton ja jalostusprosessin raaka-aineeksi voidaan käyttää mm. katalysaattoreita, piirilevyjä, matkapuhelimia, teollisuuden välituotteita ja jäämiä, kuonaa sekä lentotuhkaa. E-jätettä tästä on noin 10- p %. Umicoren tehdas ottaa talteen ja myy hopeaa, kultaa, platinaryhmän metalleja (Pt, Pd, Rh, Ir ja Ru), indiumia, seleeniä, telluuria, antimonia, tinaa, vismuttia ja perusmetalleja (Cu, Pb ja Ni). Sivutuotteina muodostuu rikkihappoa kaasun puhdistuksesta sekä piitä, alumiinia ja rautaoksidea sisältävää kuonaa, jota voidaan käyttää rakennusmateriaalina.<sup>1,11,12,51</sup>

Alun perin prosessi oli optimoitu jalometalleille (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru ja Ir). Prosessin läpimenonopeuskiintiöitä voidaan nostaa yhdistetyn käsittelyn avulla. Jalometallit ovat tällöin monimuotoisen materiaalin joukossa. Tämän ansiosta prosessi on joustava ja luotettava epäpuhtauksia vastaan.<sup>11</sup> Jalometalliprosessin (Precious Metals Operations) ensimmäinen vaihe on sulatus IsaSmelt-uunissa. Muovit ja muut orgaaniset aineet korvaavat koksia pelkistimenä ja energianlähteenä. Sulatusuuni erottelee raakakuparissa olevat jalometallit lyijykuonaan konsentroituneista muista metalleista. Lyijykuonan metallit käsitellään perusmetalliprosessissa (Base Metals Operations). Kuparin talteen ottamiseksi raakakupari käsitellään kuparin liuotuksessa ja elektrolyysissä (Leaching & Electrowining). Jalometallit otetaan talteen jalometallien jalostamossa (Precious Metals Refinery).<sup>12</sup>

Perusmetalliprosessissa käsitellään jalometalliprosessin sivutuotteet. Prosessin käsittelyvaiheisiin kuuluvat lyijymasuuni (Blast Furnace), lyijynjalostamo (Lead Refinery) ja erityismetallien jalostus (Special Metals Refinery). Lyijymasuunissa käsitellään hapettunutta lyijykuonaa ja paljon lyijyä sisältävää kolmannen osapuolen

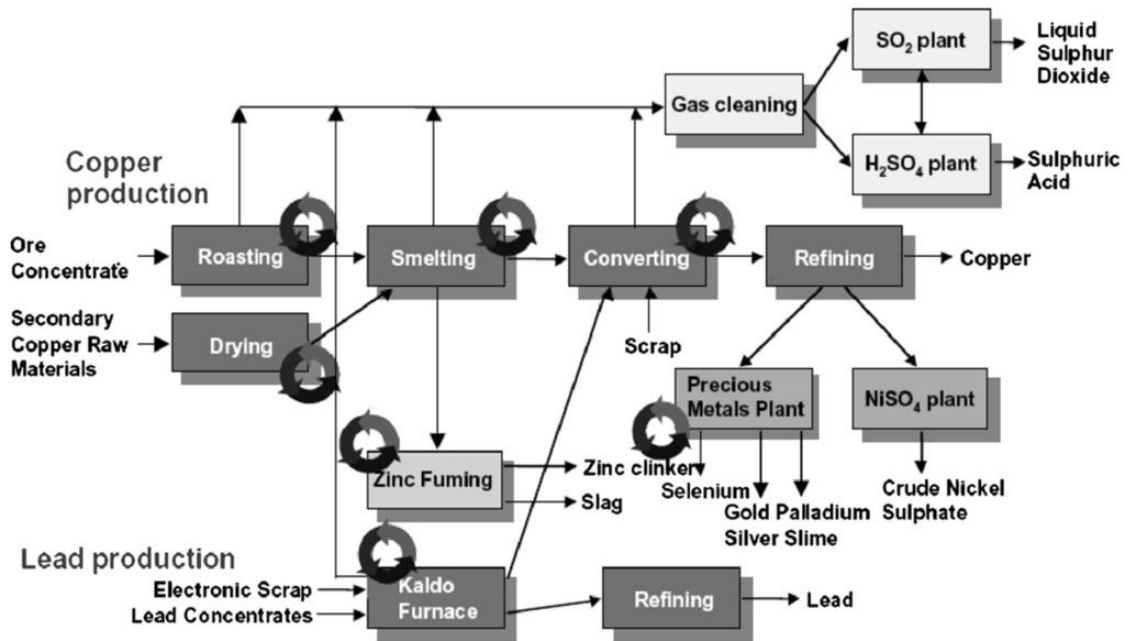
materiaalia. Ne muunnetaan epäpuhtaaksi raakalyijyksi, nikkelijakeeksi, kuparikiveksi ja köyhdytetyksi kuonaksi. Epäpuhdas raakalyijy kerää suurimman osan jalometalleista ja se käsitellään lyijynjalostamolla Harris-prosessilla. Puhtaat metallit otetaan talteen erityismetallien jalostuksessa.<sup>12</sup>



Kuva 13. Umicoren prosessikaavio.<sup>52</sup>

### 8.1.2 Rönnskär

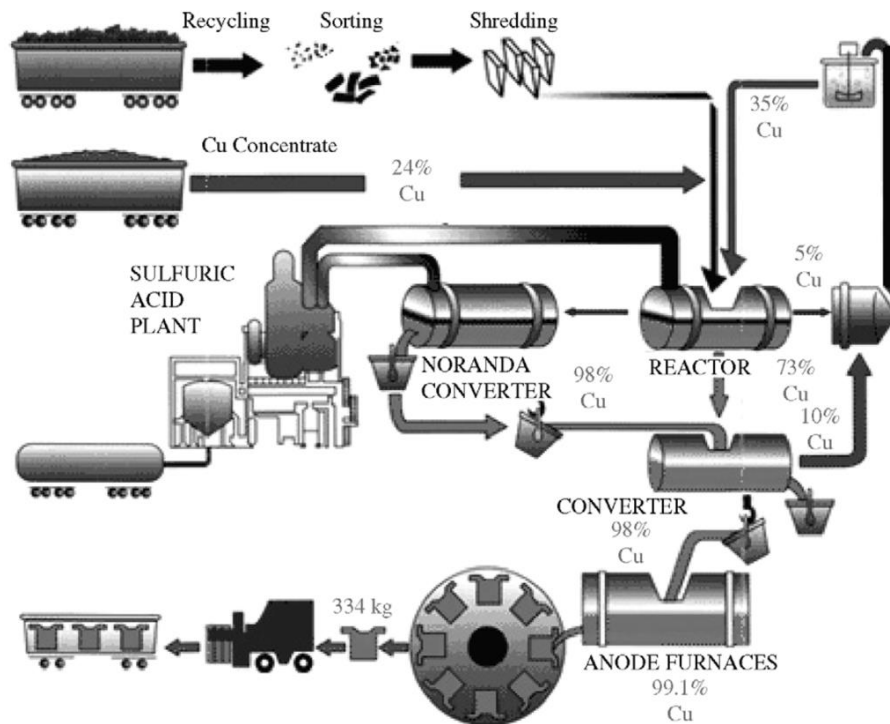
Bolidenin Rönnskär-sulattamossa Ruotsissa kierrätetään vuosittain erilaisia jätteitä yli 100 000 tonnia. Vuonna 2014 Rönnskär-prosessissa läpikulkevan aineen määrästä suurin osa oli malmia ja noin 10 % (82 000 tonnia) elektroniikkaromua. Prosessiin voidaan syöttää jätettä eri prosessivaiheissa riippuen jätteen puhtaudesta. Paljon kuparia sisältävä jäte syötetään prosessiin suoraan ja matalan puhtausasteen jäte syötetään Kaldo-uuniin. Metallirikas e-jäte kierrätetään kuparikonsentraattien kanssa ja huonolaatuinen e-jäte kierrätetään lyijykonsentraattien kanssa. Kaldo-uunissa tuotettu kuparin metalliseos siirretään konverteriproessiin kuparin, hopean, kullan, platinan, nikkelin, seleenin ja sinkin talteen ottamiseksi. Lyijyä, antimonia, indiumia ja kadmiumia sisältävä pöly erotellaan kaasufaasista ja metallit otetaan talteen erillisessä prosessissa. Kaasupäästöt käsitellään ja niistä valmistetaan rikkihappoa ja rikkidioksidia. Rönnskärin prosessikaavio on esitetty kuvassa 14.<sup>1,12,14,51</sup>



Kuva 14. Rönnskärin prosessikaavio.<sup>14</sup>

### 8.1.3 Noranda-prosessi

Noranda-prosessi on kaupallinen pyrometallurginen prosessi metallien talteenottoon e-jätteestä ja käytettyä elektroniikkaa prosessoidaan vuosittain noin 100 000 tonnia. Prosessikaavio on esitetty kuvassa 15. Syötemateriaalina käytetään e-jätettä, jota on noin 14 p- %, ja louhittuja kuparikonsentraatteja. Ne syötetään 1250 celsiusasteiseen metallikylpyyn hapettavassa atmosfäärissä. Energiakustannuksia saadaan pienennettyä muovien ja e-jätteessä olevien muiden palavien materiaalien poltolla. Hapetusprosessin aikana epäpuhtaudet (rauta, lyijy ja sinkki) muunnetaan niiden oksideiksi ja erotellaan piipohjaiseen kuonaan. Kuona jäädytetään ja käsitellään, jotta metalleja saadaan otettua enemmän talteen ennen kuonan hävittämistä. Jalometalleja sisältävä kuparikivi poistetaan ja siirretään konverttereihin. Konvertterien jälkeen puhdistamaton kupari puhdistetaan anodiunissa ja valetaan 99,1 % puhtaaksi anodilevyiksi. Jäljelle jäävä osuus sisältää kultaa, hopeaa, platinaa, palladiumia ja joitain muita metalleja, kuten nikkeliä, seleeniä ja telluuria. Lopuksi metallit otetaan talteen anodien elektrolyyysillä.<sup>1,12,14</sup> Taulukkoon 12 on koottu teollisia pyrometallurgisia menetelmiä, joilla metalleja otetaan talteen e-jätteestä.



Kuva 15. Noranda-prosessi.<sup>14</sup>



Taulukko 12. Yhteenveto teollisista pyrometallurgisista menetelmistä metallien talteenottoon e-jätteestä<sup>12,14</sup>

Teollinen prosessi	Talteen otettavat metallit	Prosessin pääpiirteet
<b>Noranda-prosessi, Quebec, Kanada</b>	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te ja Ni	E-jätteen ja kuparikonsentraattien sulatus, jalostus konverttereissa ja anodiuneissa, elektrolyysi metallien talteenottoon, korkea kuparin ja jalometallien saanto
<b>Bolidenin Rönnskär-sulatot, Ruotsi</b>	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn ja Pb	Sulatus lyijykonsentraattien kanssa Kaldo-reaktorissa, kuparin jalostus ja myöhempi puhdistus, korkea kuparin ja jalometallien saanto
<b>Rönnskärin sulatusuunikokeet</b>	Cu ja jalometallit	Tietokoneromua syötetään sinkkihöyrytysprosessiin (1:1 seos murskatun ylijäämäkuonan kanssa), muoveja testataan pelkistimenä ja polttoaineena, jalometallit erotellaan kuparista ja otetaan talteen myöhemmässä vaiheessa, lähes täydellinen kuparin ja jalometallien talteenotto
<b>Umicore, Hoboken, Belgia</b>	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As ja Sb	IsaSmelt-sulatus, kuparin liuotus ja elektrolyysi, jalometallien jalostamo
<b>Umicoren täysimittaiset kokeet</b>	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As ja Sb (elektroniikkaromussa olevat metallit)	E-jätteestä saatavaa muovia on testattu pelkistimeksi koksien tilalla sekä energianlähteeksi IsaSmelt-uunissa.
<b>Outotec TSL, Melbourne, Australia</b>	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd ja Ge	Ausmelt TSL-uunin koekäyttö, e-jätteen sulatus kupari/lyijy/sinkkiprosesseissa
<b>Dowa mining, Kosaka, Japani</b>	Cu, Au ja Ag	E-jätteen TSL-sulatus sekundärisessä kupariprosessissa
<b>LS-Nikko-kierrätystehdas, Korea</b>	Au, Ag ja platinatyhmän metallit	Kierrätys TSL-sulatuksella, puhdistus elektrolyytisesti
<b>Dayn patentti</b>	Au, Ag, Pt ja Pd	Sulatus plasmakaariuunissa 1400 °C:ssa, jalometallit kerätään perusmetalleista, keraaminen jäännös kuonaan, hopeaa ja kuparia käytetään metallien keräämiseen prosessin aikana
<b>Aleksandrovichin patentti</b>	Platinaryhmän metallit ja Au	Perusmetallien kalkogeenijätteiden polttaminen käyttämällä hiiltä pelkistimenä, jähmettyneiden tuotteiden erottelu muodostuneiden faasien avulla
<b>Aurubis, Saksa</b>	Cu, Pb, Zn, Sn ja jalometallit	Kuparin ja e-jätteen sulatus TSL-reaktorissa, kuparin prosessointi ja elektrolyysi

## 9 Yhteenveto

E-jätteen monimuotoinen koostumus ja myrkyllisten aineiden muodostumisen riski aiheuttavat haasteita sen kierrätykselle. Perinteisesti piirilevyjen arvokas materiaali on kierrätetty suuressa mittakaavassa taloudellisen hyödyn toivossa, mutta nykyään lainsäädäntö on ajamassa kokonaisvaltaisempaan kierrätykseen. Kokonaisvaltainen kierrätys sisältää myös keraamisen ja orgaanisen jakeen talteenoton ja kierrätyksen. Tämän avulla saadaan vähennettyä kaatopaikoille päätyvän jätteen määrää. Jos muodostuvaa e-jätettä ei käsitellä asianmukaisesti, se voi aiheuttaa vakavia ympäristöongelmia.<sup>3,17</sup>

E-jäte ja etenkin piirilevyt sisältävät huomattavat määrät metallivarantoja ja niiden pitoisuudet voivat olla vastaavia kuin luonnon malmeissa. Uusien tekniikoiden kehittäminen metallien talteen ottamiseksi e-jätteestä on erittäin tärkeää sekä talouden että ympäristön kannalta. Onnistuneessa piirilevyjen kierrätysmenetelmässä tulee myös ottaa huomioon kierrätettyjen esineiden hyödyntäminen toissijaisena raaka-aineena tai energianlähteenä. Erotteluvaihe on välttämätön vaarallisten aineiden, kuten paristojen ja akkujen, poistamiseksi. Erottelu tehdään usein vielä manuaalisesti, sillä automaattiset menetelmät eivät ole vielä tarpeeksi tehokkaita. Murskaus- ja erotteluvaiheet ovat jatkokäsittelyn kannalta erittäin oleellisia vaiheita.<sup>3,17</sup>

Fysikaalinen kierrätys vaikuttaa lupaavalta. Laitteistojen kustannukset ovat usein kohtuullisia, energiakustannukset matalia ja ympäristön saastuminen on melko vähäistä fysikaalisessa kierrätyksessä. Kuitenkin metallisen ja ei-metallisen jakeen erottelussa on kehitettävää. Kemiallisista kierrätysmenetelmistä pyrolyyttiset menetelmät ovat kiinnostavia, sillä niiden avulla saadaan arvokkaita kaasuja, öljyjä ja jäämiä talteen. Myrkyllisten PBDD- ja PBDF-yhdisteiden muodostumista voidaan kontrolloida esimerkiksi dehydrohalogenaation avulla tai keräämällä muodostuvat jätteet talteen. Ne ovat kuitenkin vasta kehityksen alla. Myös uusia tekniikoita, kuten tyhjiöpyrolyysiä ja depolymerisaatiota superkriittisellä metanolilla, on ehdotettu.<sup>17</sup>

Metallien talteenotto konsentroituneesta piirilevyjätteestä voidaan suorittaa perinteisillä pyrometallurgisilla menetelmillä. Hydrometallurginen prosessi on kuitenkin tarkempi, ennustettavampi ja helpommin kontrolloitavissa kuin pyrometallurginen prosessi. Myös uusia lupaavia biologisia menetelmiä on kehityksen alla, mutta niiden ongelmana on oikeanlaisen biomassan löytäminen miljardien mikro-organismien joukosta. Piirilevyjätettä muodostuu pelkästään Kiinassa 500 000 tonnia vuodessa. Käsiteltävän

piirilevyjätteen määrä ei näillä näkymin ole vähentymässä, joten piirilevyissä olevien metallien talteenotto on erityisen tärkeää.<sup>5,17</sup>

## Kirjallisuusuusluettelo

1. R. Cayumil, R. Khanna, R. Rajarao, P.S. Mukherjee ja V. Sahajwalla, Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste, *Waste Manage.*, **2015**.
2. M. Sarvar, M.M. Salarirad ja M.A. Shabani, Characterization and mechanical separation of metals from computer Printed Circuit Boards (PCBs) based on mineral processing methods, *Waste Manage.*, **2015**, *45*, 246-257.
3. L. Zhang ja Z. Xu, A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment, *J. Clean. Prod.*, **2016**, *127*, 19-36.
4. J. Sohaili, S.K. Muniyandi ja S.S. Mohamad, A Review on Printed Circuit Boards Waste Recycling Technologies and Reuse of Recovered Nonmetallic Materials, *Int. J. Sci. Eng. Res.*, **2012**, *3*, 138-144.
5. B. Ghosh, M.K. Ghosh, P. Parhi, P.S. Mukherjee ja B.K. Mishra, Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status, *J. Clean. Prod.*, **2015**, *94*, 5-19.
6. I. Birloaga, V. Coman, B. Kopacek ja F. Vegliò, An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals, *Waste Manage.*, **2014**, *34*, 2581-2586.
7. A. Kumari, M.K. Jha, J.C. Lee ja R.P. Singh, Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs, *J. Clean. Prod.*, **2016**, *112*, 4826-4834.
8. S. Virolainen, *Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials*, Yliopistopaino, väitöskirja, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, 2013.
9. M.C. Vats ja S.K. Singh, Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article, *Waste Manage.*, **2015**, *45*, 280-288.
10. W.A. Bizzo, R.A. Figueiredo ja V.F. de Andrade, Characterization of printed circuit boards for metal and energy recovery after milling and mechanical separation, *Materials.*, **2014**, *7*, 4555-4566.
11. M. Buchert, A. Manhart, D. Bleher ja D. Pingel, *Recycling critical raw materials from waste electronic equipment*, Öko-Institut e.V., Darmstadt, Saksa, 2012.
12. J. Cui ja L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *158*, 228-256.
13. R. Jujun, Z. Jie, H. Jian ja J. Zhang, A Novel Designed Bioreactor for Recovering Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 13481.
14. A. Khaliq, M.A. Rhamdhani, G. Brooks ja S. Masood, Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, *Resources*, **2014**, *3*, 152-179.

15. A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici ja H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Minerals Eng.*, **2012**, *25*, 28-37.
16. V. Kogan, Process for the recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical technique, WO 2006/013568, 2006.
17. M.P. Luda, Recycling of Printed Circuit Boards. Kirjassa: S. Kumar (toim.), *Integrated Waste Management - Volume II*, InTech 2011, ss. 285-299.
18. C. Eswaraiah, T. Kavitha, S. Vidyasagar ja S.S. Narayanan, Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier, *Chem. Eng. Process.*, **2008**, *47*, 565-576.
19. I.O. Ogunniyi, M.K.G. Vermaak ja D.R. Groot, Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, *Waste Manage.*, **2009**, *29*, 2140-2146.
20. J. Sohaili, S. Muniyandi, M. Kumari ja S. Siti, A Review on Printed Circuit Board Recycling Technology, *J. Emerg. Trends Eng. Appl. Sci.*, **2012**, *3*, 12-18.
21. A.C. Kasper, G.B.T. Berselli, B.D. Freitas, J. Tenório A.S., A.M. Bernardes ja H.M. Veit, Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper, *Waste Manage.*, **2011**, *31*, 2536-2545.
22. L.H. Yamane, V.T. de Moraes, D.C. Espinos ja J.A.S. Tenório, Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Manage.*, **2011**, *31*, 2553-2558.
23. C.J. Oh, S.O. Lee, H.S. Yang, T.J. Ha ja M.J. Kim, Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **2003**, *53*, 897-902.
24. J. Cui ja E. Forssberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2003**, *99*, 243-263.
25. A.V. Feldman, Method for hydrometallurgical processing of friable concentration products, *US Pat.*, US5190578 (C22B 11/08), 1993.
26. T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya ja Z. Takacova, Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *183*, 866-873.
27. Y. Zhou ja K. Qiu, A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *175*, 823-828.
28. M. Bientinesi ja L. Petarca, Comparative environmental analysis of waste brominated plastic thermal treatments, *Waste Manage.*, **2009**, *29*, 1095-1102.
29. A. Mecucci ja K. Scott, Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2002**, *77*, 449-457.

30. Y.J. Park ja D.J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *164*, 1152-1158.
31. P.P. Sheng ja T.H. Etsell, Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia, *Waste Manag. Res.*, **2007**, *25*, 380-383.
32. N. Menad ja J.A. van Houwelingen, Identification and Recovery of Rare Metals in Electric and Electronic Scrap, *ResearchGate*, **2011**, [https://www.researchgate.net/publication/280892996\\_Identification\\_and\\_recovery\\_of\\_rare\\_metals\\_in\\_electric\\_and\\_electronic\\_scrap\\_a\\_review](https://www.researchgate.net/publication/280892996_Identification_and_recovery_of_rare_metals_in_electric_and_electronic_scrap_a_review) (17.11.2016).
33. S. Perämäki, *Method development for determination and recovery of rare earth elements from industrial fly ash*, väitöskirja, University of Jyväskylä Department of Chemistry, Research Report Nro. 178, Jyväskylä 2014.
34. J. Shibata, S. Matsumoto ja H. Yamamoto, Application of solvent impregnated resin to the treatment of heavier rare earth residue, *Dev. Miner. Process.*, **2000**, *13*, C6-15-C6-21.
35. M. Olper, M. Maccagni ja S. Cossali, Process for recovering metals, in particular precious metals, from electronic scrap, European Patent, EP1457577A1 (C22B 7/00), 2004.
36. P. Quinet, J. Proost ja A.V. Lierde, Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, *Miner. Metall. Process.*, **2005**, *22*, 17-22.
37. E.Y. Yazici ja H. Deveci, Cupric chloride leaching (HCl–CuCl<sub>2</sub>–NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs), *Int. J. Miner. Process.*, **2015**, *134*, 89-96.
38. A. Behnamfard, M.M. Salarirad ja F. Veglio, Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, *Waste Manage.*, **2013**, *33*, 2354-2363.
39. L. Jing-Ying, X. Xiu-li ja L. Wen-quan, Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones, *Waste Manage.*, **2012**, *32*, 1209-1212.
40. N. Naseri Joda ja F. Rashchi, Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps, *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, *92*, 36-42.
41. C.H. Lee, L.W. Tang ja S.R. Popuri, A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching, *Waste Manage. Res.*, **2011**, *29*, 677-685.
42. H. Deveci, E.Y. Yazici, A. U ja A.U. Akcil, Extraction of Copper from Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions, *Going Green-CARE INNOVATION 2010 Conference*, Wien, Itävalta, 8.-11.11.2010.
43. J. Li ja L. Huang, The Leaching Gold and Silver from E-waste by LSSS Method, *Fourth International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE)*, Chengdu, Kiina, 2010, ss. 1-4.
44. Y.J. Park ja D.J. Fray, Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *163*, 259-265.

45. L.A. Castro ja A.H. Martins, Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, *Brazil. J. Chem. Eng.*, **2009**, *26*, 649-657.
46. R. Liu, R.S. Shieh, R.Y.L. Yeh ja C.H. Lin, The general utilization of scrapped PC board, *Waste Manage.*, **2009**, *29*, 2842-2845.
47. K. Koyama, M. Tanaka ja J. Lee, Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution, *Mater. Trans.*, **2006**, *47*, 1788-1792.
48. H.M. Veit, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, J.A.S Tenório ja C. de Fraga Malfatti, Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *137*, 1704-1709.
49. R.W. Gibson, P.D. Goodman, L. Holt, I. McCrady Dalrymple ja D.J. Fray, Process for the recovery of tin, tin alloys or lead alloys from printed circuit boards, *US Pat.*, US6641712B1 (C25C 7/08), 2003.
50. A.G. Chmielewski, T.S. Urbański ja W. Migdał, Separation technologies for metals recovery from industrial wastes, *Hydrometallurgy*, **1997**, *45*, 333-344.
51. I. Bakas, M. Herczeg, E.B. Veá, A. Frâne, L. Youhanan ja J. Baxter, *Critical metals in discarded electronics: Mapping recycling potentials from selected waste electronics in the Nordic region*, Nordic Council of Ministers, Kööpenhamina, Tanska, 2016.
52. M. Schlupe, C. Hagelueken, R. Kuehr, F. Magalini, C. Maurer, C. Meskers, E. Mueller ja F. Wang, *Recycling - from e-waste to resources, Sustainable innovation and technology transfer industrial sector studies*, United Nations Environment Programme (UNEP), Pariisi, Ranska, 2009.