

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Germaniumin talteenotto elektroniikkajätteestä

Kandidaatintutkielma ja
tutkimusprojekti
2.7.2021
Tommi Rahkila



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tämän LuK-tutkielman alun kirjallisuuskatsauksessa tutustutaan germaniumiin (Ge) alkuaineena, sen käyttökohteisiin, sekä sen jalostamiseen ja talteenottoon eri menetelmin. Lisäksi kirjallisessa osassa käsitellään elektroniikkajätteen määritelmää sekä esitellään Jyväskylän yliopistossa suunniteltuja 3D-sieppareita, joilla voidaan ottaa talteen metalleja liuoksista. Kokeellisessa osassa keskitytään germaniumin talteenottoon hienosta komponenttimurskasta ioninvaihtomateriaalien avulla hydrometallurgisin menetelmin. Komponenttijäte liuotettiin typpihapon (HNO_3) ja fluorivetyhapon (HF) yhdistelmällä.

Alkuaineiden pitoisuudet tutkituissa näytteissä määritettiin induktiivisesti kytketyn plasman optisella emissiospektrometrilla (ICP-OES). Germaniumin talteenottoasteeksi saatiin yli 99 % DEAM-ioninvaihtomateriaalilla suotuisilla muuttujilla. Samalla kuitenkin moni muu alkuaine kiinnittyi ioninvaihtomateriaalin pintaan, joka ei ollut optimaalista. Tämä oli kuitenkin täysin oletettavaa, sillä monia muita aineita (esimerkiksi kuparia, rautaa ja hopeaa) oli tutkitussa komponenttijauheessa todella paljon enemmän kuin germaniumia. Myös Lewatit® TP 260 -ioninvaihtomateriaali tuotti suhteellisen potentiaalisia tuloksia Ge-talteenotossa.

Esipuhe

Tämä LuK-tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella analyttisen kemian osastolla. Sekä kirjallinen että kokeellinen osa suoritettiin kevään ja alkukesän aikana vuonna 2021. Tutkielmassa hyödynnettyjen kirjallisuuslähteiden hakuun käytettiin lähinnä JYKDOK- ja Google Scholar -tietokantoja. Lisäksi muutamia pro gradu -tutkielmia Jyväskylän yliopistosta hyödynnettiin sopivien kirjallisuuslähteiden löytämisessä.

Koko kandidaatintutkielman ohjauksesta vastasi Jyväskylän yliopiston analyttisen kemian ja kiertotalouden professori, Ari Väisänen. Haluan kiittää häntä erinomaisesta työohjauksesta, kaikista mielenkiintoisista keskusteluista sekä mielenkiintoni herättämisestä kyseistä aihealuetta kohtaan. Kiitos myös Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen henkilökunnalle hyvästä opetuksesta, sekä kiitos kaikille opiskelutovereilleni yleisestä tuesta.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet	vii
1 Johdanto	1
2 Germanium	2
2.1 Germaniumin saatavuus	2
2.2 Kriittinen raaka-aine	3
2.3 Käyttökohteet	4
2.3.1 Germanium elektroniikkateollisuudessa sekä kuituoptiikassa ja IR-optiikassa	5
2.3.2 Polymerisaation katalyyttinä	6
2.3.3 Muita mainittavia käyttökohteita	6
3 Elektroniikkajäte	7
4 Germaniumin jalostus	8
4.1 Vesiliuotus	9
4.2 Happoliuotus	10
4.3 Emäsluotus	10
5 Talteenottomenetelmät	11
5.1 Ioninvaihto ja adsorptio	13
5.2 Uttaminen	15
5.3 Saostaminen	17
6 3D-tulostetut siepparit	18
7 Kokeellisen työn tarkoitus ja tausta	22
8 Käytetyt laitteet ja reagenssit	23
9 Työssä suoritettut testit ja mitatut arvot	26
9.1 Komponenttijauheen liuotus ja Ge-pitoisuuden määrittäminen	26
9.2 Ioninvaihtomateriaalien ensimmäiset testit ja valinnat	28
9.3 Primäärin näytteen laimennossuhteen vaikutus	30
9.4 pH:n vaikutus	32
9.5 Lämmityksen vaikutus (~45 °C)	35
9.6 Kontaktiajan vaikutus	36
10 Työn tulosten analysointi	39

11 Yhteenveto	41
Kirjallisuusluettelo	43
Liitteet	46

Käytetyt lyhenteet

VMS	<i>Volcanogenic massive sulfide ore deposits</i> Vulkaanista alkuperää olevat massiiviset sulfidiesiintymät
SEDEX	<i>Sedimentary exhalative deposits</i> Sedimenttiympäristön esiintymät
MVT	<i>Mississippi Valley -type deposits</i> Mississippi Valley -tyyliset esiintymät
IR	<i>Infrared</i> Infrapuna
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektrometria
SER	Sähkö- ja elektroniikkalaiteromu
WEEE	<i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i> (käytännössä sama kuin SER)
PCB	<i>Printed Circuit Board</i> Piirilevy
IGCC (-voimalaitos)	<i>Integrated gasification combined cycle</i> Tietynlainen kombivoimalaitos
Ge-CAT	<i>Germanium Catechol Complex</i> Germanium-katekoli-kompleksi
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> Kemiallinen kaasufaasipinnoitus
SLS	<i>Selective laser sintering</i> Selektiivinen lasersintraus

1 Johdanto

Dmitri Mendelejev, jaksollisen järjestelmän kehittäjä, ennusti germaniumin olemassaolon ja pystyi sijoittamaan sen ”oikealle paikalleen” jaksollisessa järjestelmässään vuonna 1869. Mendelejev nimesi tällöin tämän alkuaineen nimellä eka-silicon, koska hän ennusti sen sijoittuvan jaksollisessa järjestelmässä heti piin (Si) alapuolelle. Vuonna 1885 Saksassa Himmelsfürstin kaivoksilla, lähellä Freibergin kaupunkia, löydettiin uusi mineraali, argyroditti (Ag_8GeS_6). Tuolloin ei kuitenkaan vielä tiedetty sen sisältävän täysin uutta alkuainetta, vaan sen uskottiin olevan täysin hopeasta ja rikistä koostuvaa. Vuotta myöhemmin saksalainen kemisti, Clemens Winkler, pystyi kuitenkin erottelemaan tästä mineraalista germaniumia ja konkreettisesti löytämään uuden alkuaineen, jonka olemassaolon Mendelejev oli yli 15 vuotta aiemmin osannut ennustaa. Winkler nimesi alkuaineen germaniumiksi latinankielisen sanan ”Germania” mukaan, kunnianosoituksena kotimaalleen Saksalle.¹⁻³

Nykypäivänä germaniumin talteenotolle on kehitetty monia menetelmiä, joista lupaavimmat ovat niin sanottuja hydrometallurgisia menetelmiä. Germaniumia on otettu talteen esimerkiksi ioninvaihdolla sulfaattiliuoksista⁴ sekä aurinkopaneelijätteestä⁵, adsorboimalla aktiivihiihen avulla synteettisestä liuoksesta⁶, erilaisin uuttomenetelmin transistorijätteestä⁷ sekä lentotuhkasta⁸ ja saostamalla kompleksinmuodostusten kautta^{9,10}. Myös täysin uusia sovelluksia germaniumin talteenotolle kehitetään. Jyväskylän yliopistolla on kehitetty 3D-tulostettuja sieppareita, joilla voidaan ottaa tehokkaasti jo monia metalleja talteen. Nämä siepparit ovat käytännössä ioninvaihdon sovellus, ja ne vaikuttavat erittäin lupaavilta tekniikoilta teollisiin prosesseihin.^{11,12}

Kriittiseksi raaka-aineesikin luokiteltu germanium on hyvin merkittävä raaka-aine elektroniikkateollisuudelle sekä niin sanotulle huipputeknolgiateollisuudelle. Germanium on siis ekonomisestikin varsin tärkeä raaka-aine, jonka käyttö tulee tulevaisuudessa perustumaan täysin kiertotaloudelle.^{2,13} Germaniumin käytössä, talteenotossa ja kierrätyksessä tulee tietenkin huomioida myös kestävä kehitys.

Tämän tutkielman kirjallisessa osassa esitellään germaniumia alkuaineena, kerrotaan germaniumin talteenottomenetelmistä sekä tutustutaan 3D-sieppareihin. Kokeellisessa osassa tutkitaan germaniumin talteenottoa komponenttijätteestä, hydrometallurgisin menetelmin, käyttäen muutamia erilaisia ioninvaihtomateriaaleja.

2 Germanium

Germanium on puolimetalliksi luokiteltu alkuaine, jonka moolimassa on 72,59 g/mol ja tiheys 25 °C:ssa on 5,323 g/cm³. Järjestysluvultaan germanium on 32, ja sen kemiallinen merkki on Ge. Jaksollisessa järjestelmässä germanium sijaitsee hiiliryhmän (4. pääryhmä) neljännessä jaksossa. Puhdas germanium on väritään harmahtavan valkoista. Ulkonäöltään se muistuttaa useita metalleja, mutta kestävyydeltään se on jopa lasimaisen haurasta. Sulamispiste puhtaalle germaniumille on 937,4 °C ja kiehumispiste 2830 °C. Germaniumia ei esiinny luonnossa vapaassa olomuodossaan, mutta sitä esiintyy erilaisissa mineraaleissa ja yhdisteissä. Usein germanium esiintyy joko oksidina (GeO₂) tai sulfidina (GeS₂). Suurin osa germaniumista (Ge⁴⁺) on kuitenkin substituution kautta dispersoitunut silikaattimineraaleihin geokemiallisesti samankaltaisen piin (Si⁴⁺) kanssa. Kokonaispitoisuudeksi germaniumille maankuoressa on arvioitu olevan 1,5–7,0 mg/kg.^{2,3}

Kaikista yleisin hapetusaste germaniumille yhdisteissä on +4, kuten germaniumdioksidissa (GeO₂) eli argutiitissa sekä germaniumtetrakloridissa (GeCl₄). Germaniumyhdisteitä esiintyy myös muilla hapetusasteilla, kuten -4, +1, +2 sekä +3, joista yleisin on +2. Edellä mainittujen germaniumoksidien sekä -halidien lisäksi voidaan muodostaa muun muassa germanaatteja (esimerkki: Mg₂GeO₄), germanideja (Mg₂Ge), germaania (GeH₄), erilaisia epäorgaanisia yhdisteitä (Ge₃N₄) sekä organogermaniumyhdisteitä (R_nGe). Luonnossa esiintyviä isotooppeja germaniumilla on yhteensä viisi: ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge ja ⁷⁶Ge. Kaikista yleisin isotooppi luonnossa on Ge-74 (36,6 %) ja toiseksi yleisin on Ge-72 (27,4 %). Ge-76 on hyvin lievästi radioaktiivinen, omatessaan puoliintumisajan 1,58 · 10²¹ vuotta.³ Germaniumilla on myös neljä muuta radioaktiivista isotooppia, joista pisimmän puoliintumisajan omaa germanium-68, jolla puoliintumisaika on 270,95 päivää¹⁴.^{2,3}

2.1 Germaniumin saatavuus

Germaniumia ei louhita käytännössä missään päätuotteena, vaan se on aina sivussa saatavaa tuotetta, koska sen pitoisuudet ovat niin pieniä. Teollisuustuotannossa germaniumia saadaan selkeästi eniten sinkkisulfidimalmien jalostuksen sivutuotteena sekä kivihiilen palamisessa muodostuneen lentotuhkan käsittelyssä. Sinkkimalmeista saatavan germaniumin osuus on näistä kahdesta huomattavasti suurempi. Germaniumia on otettu talteen myös ruskohiilestä. Ruskohiili on hieman nuorempaa kivihiiiltä, ja sen hiilipitoisuus on alhaisempi kuin kivihiilen.

Muita germaniumesiintymiä luonnossa on erilaisissa mineraaleissa ja malmeissa, jotka voivat koostua kuparista, raudasta, tinasta, hopeasta, hiilestä tai sinkistä. Luonnosta on löydetty lähes 30 germaniumpitoista mineraalia, joista suurin osa on erilaisia sulfideja.³

Niin sanotut vulkaanista alkuperää olevat massiiviset sulfidikertymät (VMS), joita löytyy usein merten pohjakerroksista, ovat merkittäviä germaniumesiintymiä. Nämä ovat myös maapallon merkittävimpiä lähteitä sinkille, kuparille, lyijylle, hopealle ja kullalle. Muita merkittäviä esiintymiä löytyy maankerroksista, joissa kiviaines on lähinnä karbonaattimineraaleista muodostuvaa. Näitä kiviä ovat esimerkiksi kalkkikivi sekä dolomiitti. Tietynlaiset esiintymät nimetään ominaisin nimityksin niistä löytyvien metallien sekä syntypohjan perusteella. VMS-kertymien lisäksi massiivisia sulfidimalmeja voi löytyä myös sedimenttiympäristöstä (SEDEX) (Zn-Pb-Ag). On olemassa myös niin sanottuja Mississippi Valley-tyylisiä (MVT) (Zn-Pb), Kipushi-tyylisiä (Zn-Pb-Cu) sekä irlantilaisia (Pb-Zn, Zn-Pb) esiintymiä, joissa suuressa merkityksessä on juuri karbonaattimineraaleista muodostuva kiviaines.³

Euroopan komission tiedonannon¹³ (2020) mukaan EU:lle kolme tärkeintä germaniumin tuottajamaata jalostuksen kannalta ovat Kiina (80 %), Suomi (10 %) sekä Venäjä (5 %). EU:n sisällä kaikista tärkein germaniumin toimittajamaa on Suomi, 51 %:n osuudella. Vielä vuonna 2017 julkaistun Euroopan komission tiedonannon¹⁵ mukaan Suomen osuus germaniumin toimittajamaana EU:lle oli 28 %. Nämä arviot on laskettu keskiarvona vuosilta 2010–2014, joten 23 prosenttiyksikön kasvu ei ole tapahtunut vain kolmessa vuodessa. Joka tapauksessa Suomi on noussut melko lyhyessä ajassa EU:n merkittävimmäksi germaniumin toimittajamaaksi.^{13,15}

2.2 Kriittinen raaka-aine

Taloudellisesti merkittävimpiä ja selkeän toimitusriskin omaavia raaka-aineita kutsutaan kriittisiksi raaka-aineiksi. Myös yksi kriteeri kriittisten raaka-aineiden määrittelyyn on, ettei kyseisen raaka-aineen käyttötarkoitukselle ole löydetty riittävän hyviä korvikkeita muista raaka-aineista. Kriittiset raaka-aineet ovat usein myös niin spesifejä ominaisuuksiltaan, että niitä on hyvin haastavaa korvata muilla materiaaleilla. Se, että jotain ainetta on maankuoressa hyvin vähän, ei tarkoita automaattisesti sitä, että kyseisen raaka-aine olisi luokiteltavissa kriittiseksi raaka-aineeksi.^{13,16}

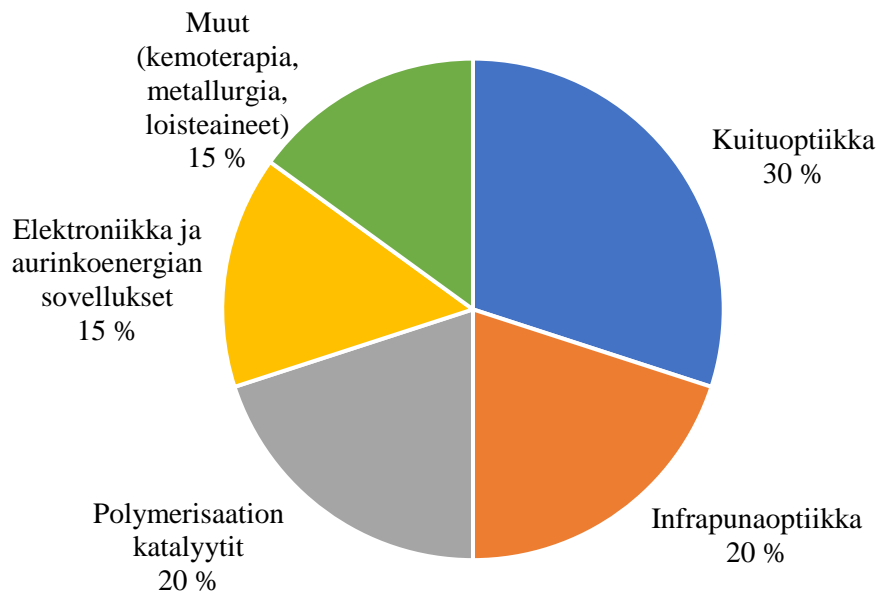
Euroopan komissio päivittää EU:n kannalta kriittisten raaka-aineiden luetteloa kolmen vuoden välein. Uusin luettelo on vuodelta 2020 ja se sisältää 30 raaka-ainetta. Euroopan komissio julkaisi ensimmäisen luettelon vuonna 2011 ja se sisälsi 14 raaka-ainetta. Muun muassa germanium oli osana jo tätä ensimmäistä listausta. Nämä luettelot pitävät sisällään siis alkuaineita, mutta myös mineraaleja, luonnonmateriaaleja sekä alkuaineryhmiä, kuten fluorisälpä, luonnonkumi ja platinaryhmän metallit.^{13,17}

Germaniumin tuontiriippuvuusaste Euroopan komission tuoreimman tiedonannon mukaan Euroopan unionilla on 31 %, puolestaan vuoden 2011 julkaisussa ilmoitettu tuontiriippuvuusaste oli 100 %. Tämä merkittävä kehitys on paljolti sen ansiota, että Suomi on noussut merkittäväksi hankintamaaksi EU:lle germaniumin kannalta, kuten tässä tutkielmassa jo aiemmin mainittiin. EU:n kannalta raaka-aineen kriittisyyttä määritettäessä kahtena pääkriteerinä ovat hankintariski ja taloudellinen merkitys. Hankintariskiä arvioitaessa pitää huomioida myös kunkin raaka-aineen kierrätyksen osuus eli mahdollinen uusiöraaka-aineiden hyödyntäminen. Kierrätyksen osuus germaniumin kysynnän kattamisessa Euroopan komission vuoden 2020 tiedonannon mukaan on vain 2 %. Germaniumin talteenotossa ja uusiokäytössä on siis paljon kehitettävää, ja uusiokäyttö on myös täysin välttämätöntä. Ilman uusiokäyttöä germaniumvarannot hupenisivat merkittävästi ja germaniumin saatavuus keskittyisi entistä enemmän Kiinan ja Venäjän alueille. Tämä puolestaan nostaisi hankintariskiä huomattavasti EU:n kannalta.^{13,16,17} Myös germaniumin hinta nousisi, koska merkittävimmät germaniumvarannot omaavat maat voisivat nostaa heidän asettamiaaan veroja germaniumin viennille entisestään.

2.3 Käyttökohteet

Germanium on siis taloudellisesti erittäin merkittävä raaka-aine, ja sillä on laajat käyttökohteet. Euroopan komission tiedonannossa¹³ (2020) on mainittu germaniumin merkityksestä eri teollisuuden ekosysteemeille. Näitä eri teollisuudenaloja, joissa germaniumia hyödynnetään, ovat: avaruus-/puolustusteollisuus, elektroniikkateollisuus, uusiutuvan energian teollisuus ja niin sanotut energiaintensiiviset teollisuudenalat.¹³ Yhdysvaltain geologisen tutkimuskeskuksen vuosittaisen raportin¹⁸ (2021) mukaan maailmanlaajuisesti merkittävimmät germaniumin käyttökohteet olivat vuonna 2020 elektroniikan ja aurinkoenergian sovellukset, kuituoptyiset sekä infrapunaoptiset systeemit, polymerisaatioiden katalyytit ja muut

käyttökohteet, kuten kemoterapia eli syöpähoito, metallurgia sekä valoaine-/loistoainetekniikka. Kuvassa 1 on esitetty germaniumin käyttökohteet ympyrädiagrammina. Nämä arviot sekä lukemat ovat peräisin Yhdysvaltain geologisen tutkimuskeskuksen raportista, joka julkaistiin vuonna 2016.¹⁹



Kuva 1. Germaniumin käytön jakauma maailmanlaajuisesti.¹⁹

2.3.1 Germanium elektroniikkateollisuudessa sekä kuituoptiikassa ja IR-optiikassa

Kuten kuvasta 1 nähdään, kohdistuu germaniumin kokonaiskäytöstä noin 65 % sähkö- ja elektroniikkalaitteiden, uusiutuvan energian sekä kuitu- ja IR-optiikan sovelluksiin. Germaniumilla on useampi yksilöllinen ominaisuus, joka mahdollistaa sen käytön laajasti niin sanotuissa huipputeknologisissa sovelluksissa. Ensinnäkin se on itseispuolijohde (*intrinsic semiconductor*) täysin puhtaassa muodossaan. Lisäksi germanium on täysin näkymätön tietyllä aallonpituusalueella IR-spektriä, jonka myötä se soveltuu tiettyihin IR-optisiin sovelluksiin ja kyseisten laitteiden tiettyihin osiin erittäin hyvin. Germanium on myös niin sanottu lasinmuodostaja eli se pystyy muodostamaan laajoja kolmiulotteisia verkostoja, jotka muodostuvat germaniumin ja hapen muodostamista tetraedreistä, jotka ovat kokonaisrakenteessa täysin satunnaisesti järjestäytyneet. Esimerkiksi myös pii (Si) on

lasinmuodostaja. Germaniumilla on myös poikkeuksellisen korkea taitekerroin ja alhainen kromaattinen dispersio. Nämä viisi ominaisuutta, sekä itsessään että myös kokonaisuutena, mahdollistavat germaniumin laajan käytön monissa huipputeknologisissa sovelluksissa.²⁰

Monissa elektroniikan sovelluksissa germanium toimii seostusaineena, joka doupataan esimerkiksi piin sekaan tasaisesti. Tämä douppaus muokkaa siis piin ominaisuuksia halutumpaan suuntaan ja luo koko sovellukselle täysin uudet mahdollisuudet toimia. Chen *et al.*²¹ tutkimuksessaan saivat ICP-OES-laitteistolla mitatuiksi pitoisuuksiksi germaniumille valokuidussa 0,086 % ja silikalle (piidioksidi) 96 %. Tämä germaniumin määrä voi vaikuttaa pieneltä, mutta määrä on oikeasti merkittävä. Germaniumin kulutuksen ja teollisen kulutuksen vuoksi tämä halutaan ottaa talteen, mutta kyseinen germaniumin määrä on ekonomisestikin erittäin merkittävä. Muita pieninä määrinä esiintyneitä alkuaineita valokuidussa oli muun muassa rauta (Fe), magnesium (Mg) sekä kalsium (Ca).

2.3.2 Polymerisaation katalyyttinä

Kuudes erityinen germaniumin ominaisuus mahdollistaa sen käytön erityisen hyvänä polymerisaation katalyyttinä. Germaniumdioksidi (GeO_2) katalysoi etyleeniglykolin ja tereftaalihapon reaktiota, jossa muodostuu polyesterikuituja sekä polyetyleenitereftalaatti (PET) -hartseja. Erityinen ominaisuus on se, että germanium katalysoi tätä reaktiota ilman ei-haluttua lopputuotteen värjäytymistä. Vaihtoehtoinen tapa olisi käyttää halvempaa antimonioksidia (Sb_2O_3), joka kuitenkin värjää PET-muovihartsin kellertäväksi. Myös polyesterikuitu, joka on valmistettu antimonioksidilla katalysoidulla reaktiolla, värjäytyy ajan kanssa kellertäväksi, ja tämä on erityinen haaste valkoisten kankaiden tuottamisessa. Germaniumdioksidin käyttö katalyyttinä tuottaa siis PET-muovista kirrkaampaa, mutta myös vahvempaa, sekä sen käyttö katalyyttinä luo valkoisista polyesterikuituisista kankaista pysyvämmän valkoisia.^{2,20}

2.3.3 Muita mainittavia käyttökohteita

Germaniumia voidaan käyttää myös moniin muihin tarkoituksiin. Näitä ovat esimerkiksi germaniumin käyttö loisteaineena fluoresoivissa lamputissa, germanium-kultaseoksen (Ge-Au) käyttö hammaspaikoissa ja tarkkuusvaluprosesseissa, yksittäisten germaniumkiteiden

hyödyntäminen röntgenmonokromaattoreina korkeaenergisissä fysiikan sovelluksissa sekä erilaisten germaniumyhdisteiden lisääminen tiettyihin materiaaleihin, kuten lyijygermanaatin ($\text{GeO}_3\text{Pb} / \text{Pb}_5 \text{Ge}_3 \text{O}_{11}$) lisääminen bariumtitanaatti (BaTiO_3) -kondensaattoreihin.² Kirjallisuuden^{2,3} mukaan germaniumia on hyödynnetty jopa kemoterapiassa, mutta sen mahdollisesti vielä merkittävämpiä hyötyjä syöpähoidoissa ei ole vielä täysin löydetty. Germaniumin potentiaalia syöpähoitoihin on kuitenkin tutkittu ja tutkitaan. Germaniumyhdisteet vaikuttavat lupaavalta tekijältä taistelussa syöpää vastaan. Erityisen lupaavaa on, että monet muut puolimetalliyhdisteet, kuten arseeniyhdisteet, ovat olleet kliinisesti hyödyllisiä syöpähoidoissa.²²

3 Elektroniikkajäte

Käyttökelvottomat ja käytöstä poistetut sähkö- ja elektroniikkalaitteet ovat niin sanottua elektroniikkajätettä eli sähkö- ja elektroniikkalaiteromua (SER), joka tunnetaan myös lyhenteellä WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*). EU:n WEEE-direktiivissä (2012/19/EU) 3. artiklan ensimmäisessä kohdassa on määritelty sähkö- ja elektroniikkalaitteet seuraavasti: ”Laitteita, jotka tarvitsevat sähkövirtaa tai sähkömagneettisia kenttiä toimiakseen kunnolla, sekä laitteita, joita käytetään kyseisten virtojen ja kenttien tuottamiseen, siirtämiseen ja mittaamiseen, ja jotka on suunniteltu käytettäväksi enintään 1000 voltin vaihtojännitteellä ja enintään 1500 voltin tasajännitteellä.”²³ Lisäksi SER-kierrätys -internetsivustolla tarkennetaan, että: ”Myös kaikki lamput lukuun ottamatta hehku- ja halogeenilamppuja luetaan sähkö- ja elektroniikkalaitteiksi.”²⁴

Koostumukseltaan elektroniikkajäte voidaan luokitella useiden eri metallien seokseksi, jossa on usein seassa myös erilaisia muoveja sekä keraameja. Yleisimmät ja arvokkaimmat metallit, joita elektroniikkajäte pitää sisällään, ovat kupari (Cu), alumiini (Al), rauta (Fe), lyijy (Pb), nikkeli (Ni), tina (Sn), sinkki (Zn), platina (Pt), kulta (Au), hopea (Ag) sekä palladium (Pd). Elektroniikkalaitteissa on monia käyttötarkoituksia eri jalometalleille, kuten mainituille Pt, Au, Ag, Pd ja Cu, koska ne ovat kemiallisesti niin pysyviä aineita, eli ne eivät reagoi helposti muiden aineiden kanssa. Lisäksi jalometallit johtavat sähköä hyvin.²⁵

Elektroniikkajätteen koostuessa niin monesta eri aineesta, on selvää, että elektroniikkajäte on heterogeenistä eli niin sanotusti epäyhtenäistä. Kaikista arvokkain osa elektroniikkajätteestä on peräisin piirilevyistä PCB (*Printed Circuit Board*), sillä piirilevyistä suuri osa on arvokasta materiaalia, eikä esimerkiksi muoveja tai keraameja, joita voi olla suhteessa enemmän monissa muissa sähkölaitteiden osissa. Myös piirilevyjäte on siis heterogeenistä, muttei aivan yhtä moninaista sen sisältämien ainesosien kannalta.²⁶ Käytännössä kaikki nykyaikaiset elektroniikkalaitteet pitävät sisällään jonkinlaisen piirilevyn. Piirilevyt muodostavat suuren osuuden kulutuselektroniikkalaitteiden massasta, esimerkiksi älypuhelimissa (21,3 %), tietokoneissa (18,76 %) ja taulutelevisioissa (7,04 %).²⁷ Öko-instituutin raportin²⁸ mukaan muun muassa älypuhelimet, taulutelevisiot, LED-valot sekä taulutietokoneet eli tabletit pitävät sisällään merkittäviä määriä seuraavia kriittisiksi raaka-aineiksi luokiteltuja metalleja tai metalliryhmien alkuaineita: gallium (Ga), germanium (Ge), harvinaiset maametallit, indium (In), koboltti (Co), platinaryhmän metallit ja tantaali (Ta). Näitä kriittisiä raaka-aineita on elektroniikkalaitteiden komponenteista eniten näytöissä, piirilevyissä ja taustavaloissa.²⁸

4 Germaniumin jalostus

Germaniumin jalostuksella tarkoitetaan prosesseja, joissa germanium saadaan muotoon, jossa se on niin sanotusti saatavilla erilaisia talteenottoprosesseja varten. Käytännössä kaikki käytettävissä oleva germanium on jalostettua, koska sitä ei esiinny täysin puhtaana luonnossa. Esimerkiksi sinkkimalmien jalostuksesta sivutuotteena saatavaa jäämää, jossa on myös germaniumia merkittävästi, jatkojalostetaan, että kaikki raaka-aineet saataisiin hyötykäyttöön.

Lähes kaikki germaniumin jalostus on käytännössä hydrometallurgisen prosessin alkua, koska germanium halutaan liuottaa nestemäiseen muotoon, jolloin se on helpommin talteenotettavassa muodossa ja eroteltavissa muista aineista. Germaniumia voidaan liuottaa veden, happojen ja emästen avulla. Taulukossa 1 on esitelty liuotustapoja ja käytettyjä liuotusreagensseja. Liuotustapa riippuu usein enemmänkin muista aineista, joita liuotettavassa seoksessa on mukana, sillä germanium halutaan erotella niistä mahdollisimman tehokkaasti.

Kun germaniumia, tai germaniumia sisältävää yhdistettä, liuotetaan, muodostuu germaniumhappoa eli germaniumtetrahydroksidia ($\text{Ge}(\text{OH})_4$), joka on happamissa sekä lievästi

emäksisissä vesiliuoksissa pääasiallinen germaniumin esiintymismuoto. Vesiliuoksissa on myös muutamia muita merkittäviä muotoja dissosioitumisen vuoksi ja näitä ovat germaniumin oksianionit $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ sekä $\text{GeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$. $\text{Ge}(\text{OH})_4$ on vallitseva muoto, kun pH on alueella 0–8. $\text{GeO}(\text{OH})_3^-$ dissosioitumistuotetta alkaa muodostua merkittävässä määrin pH:n ollessa alueella 8–9. pH:n ollessa yli 11,7 muodostuu $\text{GeO}_2(\text{OH})_2^{2-}$:sta vallitseva muoto.²⁹⁻³¹ Rao *et al.*³² ovat tutkimuksessaan havainneet, että germaniumia voi esiintyä myös täysin pysyvässä muodossa, $\text{GeO}_2(\text{OH})^-$, pH:n ollessa yli 12.

Taulukko 1. Germaniumin liuotustapoja

Liuotustapa	Liuotusreagenssi	Liuotettava materiaali ja kirjallisuuslähde
Vesiliuotus	Puhdas H_2O	Lentotuhka (Font <i>et al.</i> , 2005) ³³
Happoliuotus	HCl HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , (+HF) H_2SO_4	Transistorijäte (Gupta ja Mudhar, 2006) ⁷ Valokuitu (Chen <i>et al.</i> , 2017) ²¹ Sinkkijäämät (Rao <i>et al.</i> , 2019) ³²
Emäслиuotus	NaOH	Aurinkopaneelit (Kuroiwa <i>et al.</i> , 2014) ⁵ Sinkkijäämät (Rao <i>et al.</i> , 2019) ³²

4.1 Vesiliuotus

Font *et al.*³³ tutkivat germaniumin talteenottoa (*Integrated gasification combined cycle*) IGCC-voimalaitokselta muodostuneesta lentotuhkasta. Näillä kombivoimalaitoksilla polttoaine, tässä tapauksessa kivihiili, kaasutetaan palamisprosessissa. Kivihiilen kaasutetussa palamisreaktiossa syntyvään lentotuhkaan muodostuu vesiliuokoisia germaniumyhdisteitä (GeS_2 , GeS ja heksagonaalista GeO_2 :a). He pyrkivät löytämään mahdollisimman tehokkaan tavan saada germaniumia talteen vesiliuotuksen kautta, jolloin tämä talteenotto-prosessi olisi halvempaa kuin moni muu tapa sekä mahdollisesti ympäristöystävällisempää. He tekivät näille vesipohjaisille näytteille useita kokeita, joissa he vertailivat eroavaisuuksia talteenotolle muuttaen lämpötilaa, veden ja lentotuhkan välistä suhdetta, uuttamiseen käytettyä aikaa sekä epäpuhtauksien määrää näytteissä. Merkittävimpiä tuloksia olivat, että suurempi osuus heksagonaalista GeO_2 :a sekä GeS_2 :a suhteessa GeS :iin nostivat germaniumin saantoa, sillä GeS

ei ole yhtä vesiliukoista; vähäiset määrät epäpuhtauksia, erityisesti CaO osuus lentotuhkassa, tehostivat germaniumin (Ge^{4+}) liukenemista sekä talteenottoa; sekä korkeampi vesi/lentotuhka suhde ja pidemmät uuttoajat nostivat germaniumin talteenottoastetta. Korkeimmat talteenottoasteet (84–86 %) he saivat näytteille, joissa itse germaniumin osuus oli pienin.

4.2 Happoliuotus

Chen *et al.*²¹ tutkimuksessaan liuottivat valokuitua (optical fiber), jota oli esikäsitelty siten, että kaapelin osat oli eroteltu muovikuoriin, optisiin kuituihin, teräslankaan ja muihin vahvikkeisiin. Tutkimuksessa he vertailivat eri happoja ja niiden yhdistelmiä germaniumin liuottamiseen ja erotteluun piistä, johon germanium on doupattu. He tutkivat kloorivetyhapon (HCl), typpihapon (HNO_3) sekä rikkihapon (H_2SO_4) toimivuuksia yksinään kuitujen liuottamisessa, sekä he lisäsivät jokaisen näiden hapon sekaan myös fluorivetyhappoa (HF) tutkiakseen sen vaikutusta lisähappona. Parhaimman liuotusasteen germaniumille he saivat rikkihapon (0,1 mol/L, H_2SO_4) ja fluorivetyhapon (5 % v/v, HF) yhdistelmällä. Rikkihappo oli siis konsentraatiooltaan 0,1 M ja fluorivetyhappoa lisättiin siten, että se vei kokonaistilavuusosuudesta 5 %. Tällä yhdistelmällä he saivat liuotettua germaniumista 98,3 % ja piistä 99,5 %.

Vuotta myöhemmin (2018) Chen *et al.*³⁴ tutkivat myös vaihtoehtoista tapaa germaniumin liuottamiselle valokuidusta. Tutkimuksessaan he käyttivät aluksi natriumhydroksidia (NaOH), sillä piidioksidi, eli silika, voidaan liuottaa vahvan emäksen avulla. Natriumhydroksidilla he paahtoivat (*roasting*) valokuitua 500 °C:ssa, jolloin NaOH:n sekä SiO_2 :n välinen moolisuhde kasvoi ja liuotustehokkuus lähti kasvuun, eli piidioksidi todella liukeni natriumhydroksidiin. Röntgendiffraktiomenetelmällä he myös totesivat, että kuitu oli reagoinut, koska se oli muuttunut piidioksidista natriumsilikaatiksi (Na_4SiO_4). Paahtamisen jälkeen he käsittelivät valokuitua laimealla rikkihapolla, jolla he saivat liuotettua Ge(IV):n ja Si(IV):n tehokkaasti optimoiduissa olosuhteissa.

4.3 Emäsluotus

Kuroiwa *et al.*⁵ tutkimuksessaan liuottivat aurinkopaneeleista saatua elektroniikkajätettä 0,1 M NaOH:lla, koska emäksen avulla saadaan eroteltua piidioksidi ja germaniumdioksidi (argutiitti) toisistaan. Muodostuneen jäteliuoksen pH:n he säätivät käyttäen 5 M HCl:a. Seuraavaksi he

muodostivat Ge-katekolikompleksin (Ge-CAT), eli he lisäsivät liuokseen katekolia, jotta germaniumyhdisteestä saatiin pysyvä. Tämä kompleksinmuodostus on hyvin selektiivinen prosessi ja tätä selektiivisyyttä saatiin vahvistettua liuoksen alhaisella pH:lla. Katekolin käytössä tulee huomioida, että se on erittäin myrkyllistä vesieliöille ja muutenkin hyvin haitallista ympäristölle ja eläimille³⁵. Kuroiwa *et al.*⁵ pystyivät kuitenkin uudelleenkäyttämään katekolia, jolloin haittavaikutuksia luontoon ei päässyt syntymään. Vaihtoehtoisia kompleksinmuodostajia germaniumille onneksi kuitenkin on. Kyseisen tutkimuksen germaniumin talteenottovaiheista kerrotaan myöhemmin tässä kandidaatintutkielmassa.

5 Talteenottomenetelmät

Hydrometallurgiset menetelmät ovat kaikista lupaavimpia menetelmiä germaniumin talteenotolle ja useilla hydrometallurgisilla prosesseilla saadaan otettua germanium lähes 100-prosenttisesti talteen. Nimensä mukaisesti hydrometallurgiset prosessit liittyvät veden kemiaan ja liuoksien käyttämiseen aineiden talteenotossa. Tiivistettynä hydrometallurgisissa prosesseissa talteenotettavaa ainetta sisältävä seos liuotetaan sopivan liuottimen avulla ja sitten tätä liuosta käsittelemällä saadaan haluttu aine talteen. Näitä erilaisia käsittelymenetelmiä on monia ja jokaisessa on omat hyvät ja huonot puolensa, sekä tietenkin jotkin menetelmät sopivat toisia paremmin tietyissä tapauksissa ja olosuhteissa.^{1,5} Taulukossa 2 on esitetty muutamilla eri talteenottomenetelmillä saavutettuja talteenottoasteita eri tutkimuksissa. Monessa tutkimuksessa kyseinen menetelmä on osana useamman eri menetelmän yhdistelmää, mutta taulukossa 2 on ilmoitettu tutkimuksessa saavutettu lopullinen talteenottoaste.

Taulukko 2. Germaniumin talteenotossa saavutettuja talteenottoasteita erilaisin menetelmin

Prosessi ja kirjallisuuslähde	Merkittävää tietoa (käytetty liuotin, pH tai muuta sellaista)	Tutkimuksessa saavutettu lopullinen talteenottoaste
Ioninvaihto (Chen <i>et al.</i> , 2018) ³⁴	Alussa käsitelty optisen kuidun jätteitä paahtamalla NaOH:lla ja sitten liuottamalla H ₂ SO ₄ :lla. Kompleksi muodostettu sitruunahapolla ja ioninvaihtomateriaalina käytetty IRA900. Lopussa vielä kalsinointi (500 °C)	GeO ₂ : 92 %
Uuttaminen (Gupta ja Mudhar, 2006) ⁷	Useampivaiheinen uuttoprosessi HCl:lla liuotetusta puolijohdejätteestä. Tutkittu Cyanex-uuttoaineita.	Ge(IV)-liuoksina: Cyanex 301: 93 %, Cyanex 923: 94 %
Saostaminen (Arroyo Torralvo <i>et al.</i> , 2018) ¹⁰	Saostettu tanniinihapolla lentotuhkajätteestä, jota on ensiksi käsitelty siten, että on voitu käyttää IRA-900-hartsia ioninvaihtoon.	Ge(IV)-pitoinen kiinteä tuote: 70 %

Talteenotettaessa germaniumia elektroniikkajätteestä tai optisista kuiduista, otetaan germanium usein hydridimuodossa (GeH₄) talteen. Samalla saadaan eroteltua myös piin hydridejä. Sekä germaniumin että piin hydridit toimivat tietynlaisina kemiallisen kaasufaasipinnoituksen (CVD) esiasteina sovelluksissa, joissa halutaan ohut puolijohdepinnoitus (*thin semiconductor layer-deposition*). Näitä puolijohdepinnoituksia käytetään muun muassa elektroniikassa ja joissain katalyysireaktioissa. Germanium voidaan ottaa myös talteen niin sanotusti ultrapuhtaana, minkälaisena sitä tarvitaan todella monissa sovelluksissa, kuten optisissa linsseissä sekä elektroniikassa. Täysin puhtaan germaniumin talteenotto vaatii usein lisäkäsittelyä ja lisävaiheita.³⁶ Myös germaniumin talteenotto oksideina (GeO₂) on yleistä, ja germaniumia usein myydään ja varastoidaan juuri oksidimuodossaan.

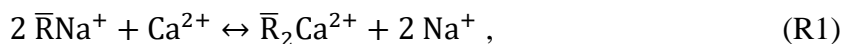
5.1 Ioninvaihto ja adsorptio

Ioninvaihto on täysin reversiibeli prosessi, jossa tietyt ionit vaihtavat keskenään paikkojaan nesteeseen ja kiinteään materiaaliin, eli ioninvaihtomateriaalin, välillä siten, ettei kokonaisvaraukset nesteessä tai kiinteässä materiaalissa muutu. Tietyt ionit siis adsorboituvat nesteestä ioninvaihtomateriaalin pintaan. Keskenään siirtyvät ionit tai kiinteä ioninvaihtomateriaali ei koe kuitenkaan pysyvää rakenteellista muutosta, mikä mahdollistaa sekä tiettyjen aineiden talteenoton että ioninvaihtomateriaalin uudelleenkäytön. Yleisesti ottaen ioninvaihtomateriaalit ovat siis uudelleenkäytettäviä, kunhan ne vain käsitellään ioninvaihtoprosessien jälkeen siten, että ne ovat täysin alkuperäisessä muodossaan kemiallisesti. Ioninvaihtoa voidaan siis soveltaa sekä liuoksen ”puhdistamiseen” että jonkin aineen talteenottoon liuoksesta.^{37,38}

Suurin osa ioninvaihtomateriaaleista koostuu polymeeriverkostosta, joka on hartsien päärakennemateriaali, sekä ionisoiduista funktionaalisista ryhmistä, jotka liitetään polymeerirakenteeseen. Nämä funktionaaliset ryhmät ovat materiaalien aktiivisia osia, jotka määrittävät niiden ominaisuudet ja käyttömahdollisuudet. Niin sanotun sisärakenteen päätarkoitus on pysyä kiinteänä ja koossa yhtenäisenä. Ioninvaihtomateriaaleja voidaan luokitella niiden funktionaalisten ryhmien ominaisuuksien perusteella neljään pääryhmään, jotka ovat:

- vahvat happamat kationinvaihtohartsit
- heikot happamat kationinvaihtohartsit
- vahvat emäksiset anioninvaihtohartsit
- heikot emäksiset anioninvaihtohartsit.³⁸

Jotta ioninvaihtohartseja voidaan käyttää uudelleen, ionivaihdettu ioni täytyy saada irti ioninvaihtomateriaalin pinnasta sopivalla käsittelytavalla, joka ikään kuin tyhjentää ioninvaihtomateriaalin pinnan. Sitten niin sanottu alkuperäinen ioninvaihtajaioni palautetaan ioninvaihtomateriaaliin sopivalla käsittelyllä, jonka myötä materiaali on jälleen käytettävissä uudelleen, eikä tehonmenetystä tapahdu. Esimerkiksi veden pehmentämisessä on tavoitteena saada vaihdettua vedestä kalsiumionit (Ca^{2+}), jotka aiheuttavat tätä niin sanottua kovuutta, natriumionien kanssa (Na^+). Kyseinen veden pehmentämisreaktio (R1) on esitetty seuraavaksi:



jossa \bar{R} kuvaa ioninvaihtomateriaalin ”päärakenneverkostoa” eli ei-aktiivista osaa. Tämän reaktion (R1) jälkeen ioninvaihtomateriaalin pinnassa on siis kalsiumioneja, jotka saadaan puolestaan vaihdettua takaisin natriumioneiksi, esimerkiksi käsittelemällä tätä materiaalia NaCl-liuoksella.^{37,38}

Luonnossa esiintyy monia ioninvaihtoon soveltuvia materiaaleja, joista monet ovat erilaisia maaperään liittyviä ainesosia. Ensimmäistä kertaa ioninvaihto ilmiönä (kationeilla) havaittiin 1800-luvulla maaperätutkimusten yhteydessä, mutta vasta vuonna 1935 alettiin vähitellen hyödyntää tätä ilmiötä, kun ensimmäiset synteettiset orgaaniset ioninvaihtohartsit kehitettiin. Nykypäivänä teollisuudessa käytettävät ioninvaihtomateriaalit ovat juuri näitä hartseja, koska niitä voidaan valmistaa halutuin ominaisuuksin, jotta ne toimisivat mahdollisimman hyvin tietynlaisissa olosuhteissa (pH, lämpötila).^{2,37,38} Erilaisia hartseja on kehitetty todella paljon ja uusia luodaan lisää. Myös uudenlaisia ioninvaihtoon liittyviä sovelluksiakin kehitetään, joissa hyödynnetään usein valmiita ioninvaihtomateriaaleja.

Virolainen *et al.*⁴ tutkivat bifunktionaalisen N-metyyliglusamiinihartsin (IRA-743) käyttöä germaniumin talteenotossa sulfaattiliuoksista. Tässä kaupallisessa hartsissa on siis funktionaalisenä ryhmänä N-metyyliglusamiini ja tämän hartsin he valitsivat esikokeiden perusteella, jossa he vertailivat yhteensä neljää eri hartsia, joista N-metyyliglusamiinihartsin tuotti lupaavimpia tuloksia. Tutkimuksessaan he havaitsivat, että germaniumin adsorboituminen ioninvaihtohartsin pintaan riippui erittäin merkittävästi liuoksen pH:sta sekä muista metalli-ioneista, jotka vaikuttivat germaniumin adsorboitumiseen joko välillisesti, toimien pH-puskureina, tai välittömästi, kilpailevana ionina adsorboituen adsorbenttiin (hartsiin). Erityisesti rautaionit, sekä Fe^{2+} että Fe^{3+} , vaikuttivat haitallisesti germaniumin adsorboitumiseen.

Germaniumin talteenottoa ioninvaihtomenetelmää hyödyntäen on tutkittu myös kompleksien kautta. Torralvo ja Fernández-Pereira³⁹ muodostivat tutkimuksessaan anionisen germanium-katekoli-kompleksin, kun he tutkivat germaniumin talteenottoa lentotuhka-liuoksista. Germaniumin kompleksoituminen katekolin kanssa on selektiivinen prosessi, joten sen avulla saadaan juuri germaniumia, tietyissä olosuhteissa, kompleksoitumaan hyvin. Ioninvaihtomateriaalina he käyttivät vahvaa emäksistä anionista hartsia (IRA-900).

Myös Kuroiwa *et al.*⁵ tutkivat germaniumin talteenottoa Ge-CAT-kompleksin kautta, mutta heidän germaniumnäytteensä oli peräisin aurinkopaneelijätteestä. Ioninvaihtomateriaalina he käyttivät ioninvaihtokalvoa (RX-1), joka toimii yhtä lailla siten, että tietyt ionit adsorboituvat kalvon pintaan ja siitä ne saadaan tietynlaisin käsittelyin eroteltua talteen. Vaikka germanium kompleksoituuakin selektiivisesti katekolin kanssa, kompleksoituu myös piitä, sillä se on niin samankaltainen ominaisuuksiltaan germaniumin kanssa, ja elektroniikkajätteessä piin osuus on todella paljon suurempi kuin germaniumin, niin piitäkin välttämättä kompleksoituu ja myös adsorboituu ioninvaihtomateriaaliin. He käyttivät 0,1 M HCl-liuosta ioninvaihtokalvon ”tyhjentämisessä”, jolloin Ge-CAT- (ja Si-CAT-) kompleksit saatiin eluoitua (irrotettua/uutettua) kalvosta. Katekolin he puolestaan erottelivat metalli-ioneista uuttamalla, käyttäen 100 mM:n trioktyylifosfiinioksidin ($\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$) (TOPO) seosta, jossa diluenttina toimi heksaani. Näyteliuoksesta he saivat lopulta poistettua 81 % katekolista.⁵

Marco-Lozar *et al.*⁶ tutkivat aktiivihiilen toimivuutta germaniumin talteenotossa. Tämän prosessin taustalla on hyvin samankaltaista kemiaa kuin ioninvaihtomateriaalin toiminnassa. Tutkimuksessa he käyttivät kahta kaupallista aktiivihiiltä, joiden sisärakenteellinen kemia oli samankaltaista, mutta pintakemia erilaista. Kyseisessä tutkimuksessa aktiivihiilet pystyivät adsorboimaan ensiksi muodostetun Ge-CAT-kompleksin tehokkaasti pinnoillensa. Sitten germanium saatiin eroteltua aktiivihiilten pinnoilta tuhoamalla Ge-CAT-kompleksi käyttäen HCl-liuosta, koska Ge-CAT-kompleksi ei ole pysyvä happamissa olosuhteissa eli pH:n ollessa alhainen. Aktiivihiiltä voi myös käyttää uudelleen, joskin se menettää hieman adsorptiokykyään jokaisen kerran jälkeen. Lupaavaa kuitenkin on, että germanium-kompleksien adsorptio aktiivihiilen pintaan vaikuttaa selektiiviseltä menetelmältä, vaikka talteenottoliuoksessa olisi mukana muitakin metalleja.⁶

5.2 Uuttaminen

Klassista neste-nesteuuttoa käytetään paljon metallien erottelussa ja talteenotossa, tämä menetelmä sopii hyvin myös germaniumin talteenotolle. Neste-nesteuutto on yksi tunnetuimmista kemiallisista erotusmenetelmistä, ja se perustuu kahden, tai useamman, toisiinsa liukenemattoman nestefaasin poolisuuseroihin. Useimmiten puhutaan kahdesta faasista, jotka ovat vesifaasi ja orgaaninen faasi. Pooliset yhdisteet liukenevat poolisiin liuottimiin ja poolittomat yhdisteet poolittomiin liuottimiin, samanlainen liuottaa samanlaista.

Oikeanlaisen liuottimen avulla voidaan siis siirtää haluttu aine esimerkiksi vesifaasista orgaaniseen faasiin, kuten usein metallien erottelussa tapahtuu.

Gupta ja Mudhar⁷ tutkivat tarkemmin kahden eri uuttoaineen mahdollisuuksia germaniumin erotteluun transistorijätteestä, joka liuotettiin kloorivetyhappoon (HCl). Nämä uuttoaaineet olivat Cyanex 923 sekä Cyanex 301, joista ensimmäisenä mainittu on niin sanotusti neutraali liuotin ja jälkimmäinen on hapan. Tolueneeni, n-heksaani ja kerosiini olivat lupaavimpia uuttoliuoksen ohennusaineita (diluentteja), mutta lopulta he valitsivat tutkimukseensa tolueneenin diluentiksi. Molemmat uuttoprosessit koostuivat useammasta eri uuttovaiheesta, joissa lähinnä käytettiin 0,5 mol/L tai 8 mol/L HCl-liuosta, 0,5 mol/L Cyanex 923- tai Cyanex 301-liuosta, sekä Cyanex 923-tutkimuksissa 0,3 mol/L NH₄SCN-liuosta ja 2 mol/L NaOH-liuosta. Molemmissa tapauksissa he saivat otettua germaniumista yli 90 % talteen, germaniumin ollessa erittäin puhdasta (≥ 99 %).

Katekolin lisäksi germanium(IV) voidaan kompleksoida myös esimerkiksi etikka-, salisyyl-, oksaali-, sitruuna- tai viinihapon avulla. Näiden karboksyylihappojen avulla voidaan muodostaa anioninen kompleksi ja vielä lisäksi pii(IV) muodostaa huomattavasti heikompia komplekseja näiden ligandien kanssa, joka puolestaan on erittäin hyödyllinen asia germaniumin talteenoton kannalta useissa tilanteissa.⁴⁰ Zhang *et al.*⁴¹ tutkimuksessaan muodostivat germaniumkompleksin viinihapon, eli 2,3-dihydroksibutaanidihapon (C₄H₆O₆), avulla rikkihappoliuokseen. Tämä näyteliuos oli synteettisesti muodostettu sekundäärinen sinkkioksidiliuos, jolloin se sisälsi siis sinkkimalmille tyypillisiä metalli- ja puolimetalli-ioneja, kuten germaniumia, arseenia (As), rautaa, sinkkiä, piitä sekä kadmiumia (Cd). Uuttamiseen he käyttivät liuosta, joka koostui tertiäärisestä amiinista N235 (tri(oktyyli-dekyyli)-amiini), trioktyylifosfaatista (TOP) ja kerosiinista. Trioktyylifosfaatti toimi tässä seoksessa eräänlaisena modifioijana, jonka suurimpana tarkoituksena oli hidastaa arseenin ekstraktiota (*co-extraction*) ja sen avulla tätä kilpailevaa reaktiota myös pystyttiin ehkäisemään. Uuttoprosessin viimeisessä vaiheessa parhaaksi strippausliuokseksi valikoitui natriumhydroksidiliuos (0,5 mol/L), joka soveltui erittäin hyvin germaniumin(IV) ja arseenin(III) erotteluun.⁴¹ Strippaus on eräänlainen kemiallinen erottelumenetelmä. Tutkimuksessa saavutettiin germaniumin uuttotehokkuudeksi jopa 93,9 %, ja arseenin uuttotehokkuus pystyttiin pitämään 1,3 %:ssa.⁴¹

Tertiääriset amiinit sopivat ominaisuuksiltaan todella hyvin anionisten germaniumyhdisteiden uuttoaineiksi, koska ne ovat uuttoprosessissa erittäin selektiivisiä germaniumin suhteen. Lisäksi uuttovaiheessa muodostuvia tertiäärisen amiinin yhdisteitä on helppoa hajottaa osiin, jolloin

tässä tapauksessa juuri germaniumia on helppoa saada eroteltua ja otettua talteen, kun tertiääriset amiinit ovat ne ensin adsorboineet uuttovaiheessa.⁴¹ Arroyo ja Fernández-Pereira⁸ käyttivät tutkimuksessaan trioktyyliamiinia (TOA) uuttamisvaiheessa rikkihappoliuoksesta, johon oli muodostettu katekolin avulla germaniumkompleksi. Trioktyyliamiiniliuoksessa oli myös heillä diluenttina kerosiini. He saivat lupaavimmat tulokset loppuvaiheen strippaukselle käyttäen NaOH-liuosta (1 mol/L).⁸

Liang *et al.*⁹ tutkimuksessaan muodostivat anionisen germaniumkompleksin viinihapon avulla rikkihappoliuokseen. Uuttoaineena he käyttivät trioktyyliamiinia ja niin sanotusti parantavana reagenssina he käyttivät tributyylifosfaattia (TBP). Uuttoaineen diluenttina myös he käyttivät kerosiinia ja loppuvaiheen erottelussa NaOH-liuosta. Ja kuten tässä kandidaatintutkielmassa jo aiemmin mainittiin, Kuroiwa *et al.*⁵ käyttivät uuttamisessa trioktyylifosfiinioksidiseosta (TOPO), jossa diluenttina oli heksaania ja germanium oli katekolikompleksissa.

5.3 Saostaminen

Germaniumia voidaan ottaa talteen myös saostamalla sitä liuoksista käyttämällä sopivia yhdisteitä. Liang *et al.*⁹ käyttivät tutkimuksessaan tanniinihappoa (C₇₆H₅₂O₄₆) saadakseen otettua germaniumia talteen sinkkijäämistä. Tämä prosessi perustuu siihen, että tanniinit muodostavat komplekseja germaniumin kanssa ja täten saadaan saostettua germaniumia talteen. Tanniinit voivat kuitenkin luoda komplekseja lähes kaikenlaisten metalli-ionien kanssa. Tanniinihappoa hyödyntäessä germaniumin saostamiseen kannattaakin siis ensiksi esipuhdistaa liuos, jotta mahdollisimman monet epäpuhtaudet saataisiin poistettua, ja germanium saataisiin talteen mahdollisimman tehokkaasti. On myös mahdollista, että tanniinihapon niin sanottu toistuva kierto ja uudelleenkäyttö suodattamisen kautta nopeuttaisi kompleksien muodostumista sekä nostaisi germaniumin talteenottoastetta.⁹

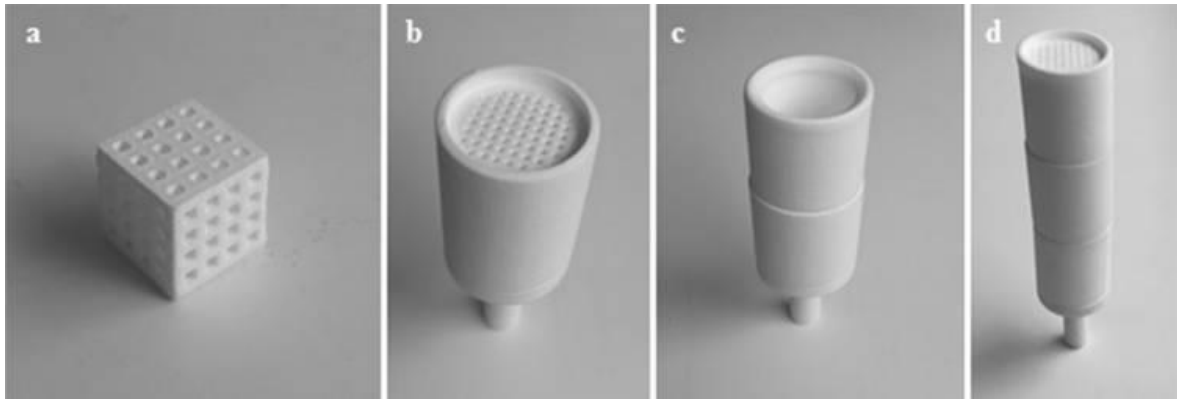
Arroyo Torralvo *et al.*¹⁰ raportoivat tutkimuksessaan, että he saivat lähes täysin selektiivisesti saostettua germaniumia tanniinihapon avulla. He saostivat germaniumia uuttoliuoksesta, jossa oli myös muita metalleja seassa. Ainoastaan vanadiumia (V) saostui germaniumin lisäksi, mutta vanadiumia saostui vain 20 %. Germaniumin saannoksi saostamalla he saivat 98,7 %, kun liuoksen pH:ta ei säädetty mitenkään ja tanniinihappoa käytettiin 8,3 grammaa jokaista germanium-grammaa kohden. Ge-saostusasteen 99,3 % he saavuttivat käyttäen 33,3 grammaa tanniinihappoa jokaista germaniumin grammaa kohden. Tämä saostaminen oli siis pidemmän

ja moniosaisen prosessin viimeinen vaihe, ja kyseisessä tutkimuksessa saatiin kokonaissaannoksi germaniumille 70 %. Germaniumin saostamiselle on myös monia muita vaihtoehtoja kuin tanniinihappo.¹⁰

6 3D-tulostetut siepparit

Tämän osion tiedot perustuvat Jyväskylän yliopistolla tehtyihin tutkimuksiin^{11,12}, joissa on kehitelty ioninvaihtoprosessiin perustuvia kolmiulotteisesti (3D) tulostettuja sieppareita. 3D-tulostimet toimivat selektiivisen lasersintrauksen (SLS) perusteella. Tiivistettynä sieppareiden toiminta perustuu sille, että ne adsorboivat happopitoisesta liuoksesta, tässä tapauksessa happamasta WEEE-liuoksesta, tiettyjä ioneja, jonka jälkeen ne voidaan erotella siepparista pois sopivien liuosten tai tekniikoiden avulla. Näiden sieppareiden suurimpia etuja on niiden täydellinen uudelleenkäytettävyys, sillä ne pysyvät täysin kiinteässä muodossa läpi prosessin ja ne pitävät talteenottookykynsä tehokkaasti. Ennen uudelleenkäyttöä siepparit tulee vain puhdistaa, jonka jälkeen ne ovat käyttövalmiina ja täysin alkuperäisessä koostumuksessaan. Sieppareita voidaan käyttää sekä upottamalla liuokseen että virtaamalla liuosta läpi siepparin.^{11,12}

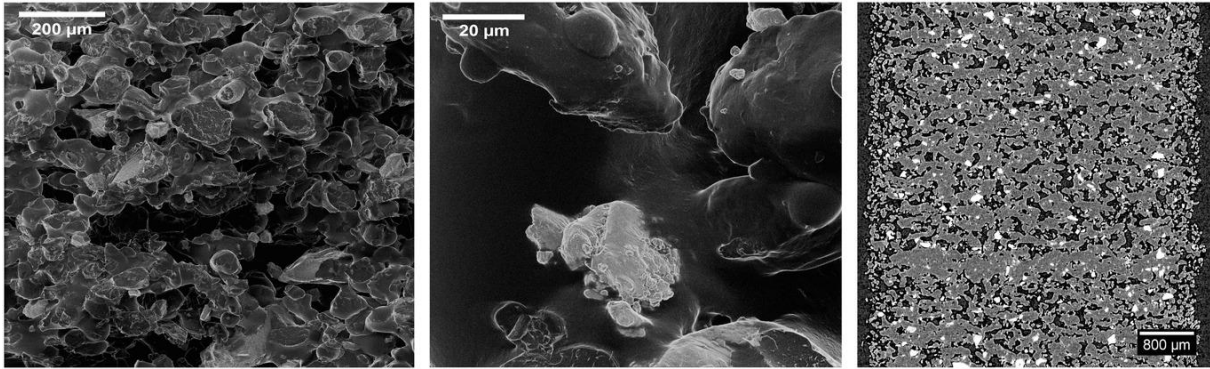
Kuvassa 2 näkyy erilaisia 3D-tulostettuja sieppareita ja niiden kokoonpanoja. Kuvan a-kohdassa on kuutionmuotoinen sieppari, jolla tehtiin alkuvaiheen erätestejä upottamalla tämä sieppari WEEE-liuokseen. Seuraavana (b) kuvassa on sieppariosa 3D-tulosteesta, jota käytetään talteenotossa, jossa liuos virtaa läpi siepparin, sekä siepparin alla suppilo-osa, josta raffinaatti virtaa ulos. Tämän jälkeen (c) on yhdestä siepparista koostuva kokonaisuus, jossa on siis päällä niin sanottu täyttöastia, johon liuos lisätään, sieppariosa sekä suppilo. Kokonaisuuden osat tulostetaan siten, että ne kiinnittyvät toisiinsa hyvin. Viimeisenä (d) kuvassa on kolmen sieppariosan torni sekä alla suppilo-osa.



Kuva 2. Kolmiulotteisesti tulostettuja sieppareita ja muita osia.¹²

Sieppareiden materiaali riippuu siitä, mitä kyseisellä siepparilla halutaan ottaa talteen. Jotkin 3D-tulostamiseen sopivat polymeerit pystyvät itsessään toimimaan sieppareina, mutta joidenkin sekaan tulee lisätä halutunlaista ioninvaihtomateriaalia. Esimerkiksi kultaa on pystytty ottamaan talteen täysin nailon-12-polymeeristä koostuvilla sieppareilla.¹² Myös polypyrrolin (PPy) ja polyaniliinin kyvyistä adsorboida kultaa on raportoitu.⁴²⁻⁴⁴

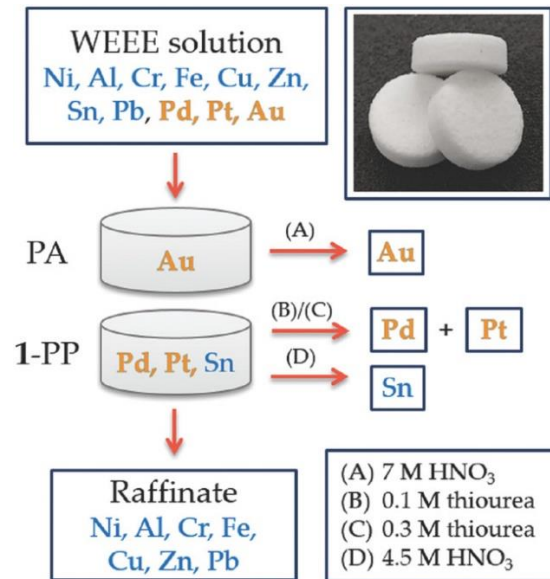
Palladiumin (Pd) ja platinan (Pt) talteenotossa sieppareiden rakenteena on toiminut polypropeenin (PP) sekä anionisen ioninvaihtomateriaalin (Dowex 21K) seos (1-PP), jossa ioninvaihtomateriaali on jauhettu jauhemaisen PP-tulosteaineen sekaan ennen tulostusta. Määrät on jaettu siten, että ioninvaihtomateriaalia on ollut 10 massaprosenttia.¹¹ Kuvassa 3 näkyy tämän seoksen rakenne heliumioni-mikroskoopilla otetuilla kuvilla (vasen ja keskimmäinen), sekä tietokonekerroskuvauksella (CT-/TT-kuvaus) otetulla kuvalla (oikeanpuoleinen). CT-kuvauksella otetussa kuvassa ioninvaihtomateriaali erottuu valkoisena ja polypropeeni harmaana.



Kuva 3. Heliumioni-mikroskoopilla (vas. ja kesk.) sekä CT-kuvauksella (oik.) saadut kuvat, joissa näkyy 1-PP-siepparin pintarakenne.¹¹

3D-sieppareiden muotoa, kokoa ja liuoksen virtausnopeutta läpi siepparin voidaan optimoida. Useampia sieppareita voidaan käyttää myös yhdistelmänä, jolloin virtaavasta liuoksesta voidaan ottaa talteen halutussa järjestyksessä tiettyjä ioneja. Esimerkiksi sylinterin muotoisten sieppareiden putkimaisessa yhdistelmässä ensimmäisenä oleva sieppari voi ottaa talteen tiettyjä ioneja, jotka voisivat olla seuraavan siepparin toiminnan kannalta hidastavia ja haastavuutta luovia tekijöitä. Tämä useampien eri siepparien yhteiskäyttö on siis myös erittäin tehokasta, kun liuos virtaa läpi useamman siepparin tietyssä järjestyksessä.^{11,12}

Kuvassa 4 näkyy kokonaisreitti talteenottoprosessille, jossa käytetään sekä nailon-12-siepparia kullan talteenottoon että 1-PP-siepparia platinaryhmän metallien talteenottoon WEEE-liuoksesta. Kuten kuvasta näkyy, myös tina (Sn) adsorboituu 1-PP-sieppariin, mutta platinaryhmän metallit saadaan eroteltua siepparista erikseen. Ja tietysti myös tina saadaan eroteltua ja otettua talteen siepparista.



Kuva 4. Kokonaisreitti kullan ja platinaryhmän metallien erottelulle ja talteenotolle 3D-sieppareilla.¹¹

Tämänkaltaiset 3D-tulostetut siepparit ovat siis tulostettuja kemiallisesti aktiivisia materiaaleja, joilla voidaan ottaa talteen arvokkaita raaka-aineita. Vaikka 3D-tulostaminen on itsessään kehittynyt jo paljon, ei tämän tekniikan todellista potentiaalia ole vielä hyödynnetty kemian alalla. Tulevaisuudessa kolmiulotteisesti tulostettavien kemiallisesti aktiivisten materiaalien erilaiset mahdollisuudet ovat erittäin laajat, ja niitä voidaan varmasti hyödyntää monissa kemiallisissa prosesseissa. Kun uusia funktionaalisia materiaaleja kehitetään, avaa se koko ajan lisää mahdollisuuksia uusille sovelluksille, ja aiempia tekniikoita voidaan kehittää entisestään eri tulosteiden ominaisuuksien optimoinnin kautta.^{11,12}

7 Kokeellisen työn tarkoitus ja tausta

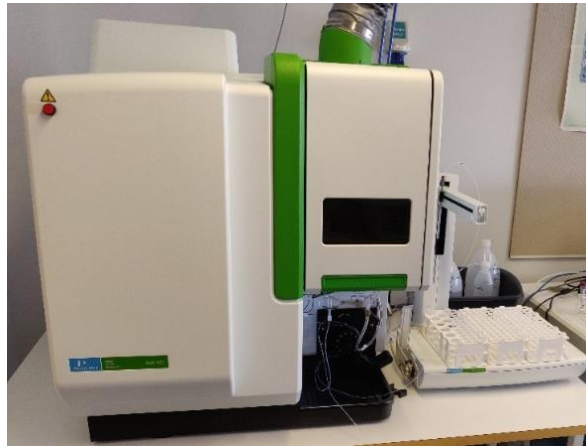
Työn kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia germaniumin talteenottoa komponenttijauheesta, käyttäen ioninvaihtomateriaaleja. Komponenttijauhe oli peräisin Green Disposal Oy:ltä, Riihimäeltä. Itse komponenttijauhenäyte liuotettiin valituilla hapoilla, jonka jälkeen Ger-talteenottoa ioninvaihtomateriaaleilla tutkittiin erilaisin muuttujin. Tämän työn kokeellisen osan alun komponenttijauheen liuotusvaihe pohjautuu Ilanderin ja Väisäsen tutkimukselle⁴⁵, jossa he tutkivat lentotuhkanäytteiden hivenainepitoisuuksia.

Ihanteellisessa tilanteessa germaniumia, ja muita pieninä pitoisuuksina komponenttijauheessa esiintyviä metalleja, adsorboituisi mahdollisimman paljon ioninvaihtomateriaalin pintaan. Ja samalla mahdollisimman vähän suurina pitoisuuksina esiintyviä metalleja, kuten kuparia, rautaa, alumiinia, piitä ja tinaa, adsorboituisi ioninvaihtomateriaalin pintaan. Suurina pitoisuuksina esiintyvien metallien adsorboituminen ioninvaihtomateriaalien pintaan johtaisi etenkin suuremman skaalan talteenottoprosesseissa siihen, että nämä materiaalit kirjaimellisesti täyttyisivät suurina pitoisuuksina esiintyvistä metalleista, jonka myötä pienempinä pitoisuuksina esiintyviä raaka-aineita ei pystyttäisi ottamaan talteen tehokkaasti, jos edes lähes ollenkaan.

Mikäli nämä pienempinä pitoisuuksina esiintyvät raaka-aineet, joita halutaan ottaa talteen, reagoisivat huomattavasti suurina pitoisuuksina esiintyviä raaka-aineita nopeammin, ne ehtisivät adsorboitua ioninvaihtomateriaalien pintaan ennen suurina pitoisuuksina esiintyviä raaka-aineita. Tällöin siis lyhyt ioninvaihtomateriaalin ja liuoksen välinen kontaktiaika riittäisi haluttujen raaka-aineiden talteenottoon. Lisäksi suurina pitoisuuksina esiintyvien raaka-aineiden merkittävä adsorboituminen johtaisi siihen, että ioninvaihtomateriaaleja tarvittaisiin todella suuri määrä näissä talteenottoprosesseissa. Ja ioninvaihtomateriaalien ollessa melko kalliita tuotteita, olisivat kustannukset todella suuria.

8 Käytetyt laitteet ja reagenssit

Kaikki pitoisuusmääritykset tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen induktiivisesti kytketyllä plasma optisella emissiospektrometrillä eli ICP-OES -laitteistolla. Käytössä oli kaksi ICP-OES -laitteistoa, jotka olivat PerkinElmer® Avio™ 500 (kuva 5) sekä PerkinElmer® Optima 8300 (kuva 6). Ensimmäisenä mainittua käytettiin ainoastaan ensimmäisiin alkuainepitoisuuksien määrittämisiin, joissa tutkittiin siis vain komponenttijauheen sisältämiä alkuainepitoisuuksia ja sitä, olivatko hapot todella toimineet, kuten niiden pitäisi. Jälkimmäisenä mainittua ICP-OES -laitteistoa käytettiin kaikkiin muihin mittauksiin. Aivan kaikissa mittauksissa mittaussuuntana oli radiaalinen suunta. Käytetyt mittauseräparametrit näkyvät taulukossa 3.



Kuva 5. PerkinElmer® Avio™ 500.

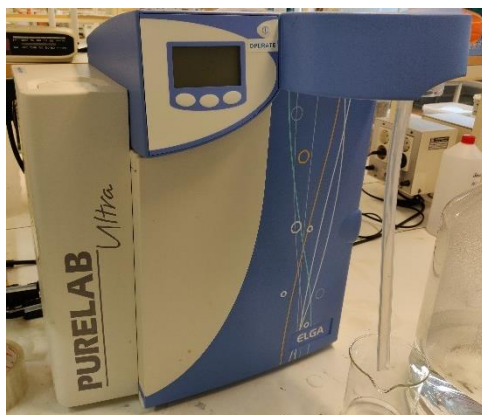


Kuva 6. PerkinElmer® Optima 8300.

Taulukko 3. ICP-OES -mittausparametrit

Teho	1500 W
Plasman kaasun (Ar) virtausnopeus	8,0 L/min
Suojakaasun virtausnopeus	0,2 L/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 L/min
Näytteen virtausnopeus	1,5 mL/min
Plasman lämpötila	8500 K

Työn kaikissa vaiheissa käytetty vesi oli ELGA PURELAB® Ultra -laboratoriovettä, jonka ominaisvastus oli 18,2 MΩ cm. Tämä on niin sanotusti ultrapuhdasta vettä. Kyseinen ELGA PURELAB® Ultra -laite näkyy kuvassa 7. Kaikki käytetyt reagenssit puhtauksineen tai pitoisuuksineen näkyvät taulukossa 4. Talteenottokokeiden mittauksissa käytetyt standardiliuokset sekä niiden sisältämät alkuaineet (kaikki pitoisuudella 10 µg/mL) puolestaan näkyvät taulukossa 5.



Kuva 7. ELGA PURELAB® Ultra -vedenpuhdistuslaite.

Taulukko 4. Käytetyt reagenssit

Reagenssi	Puhtaus/molaarisuus/pitoisuus	Valmistaja
HNO ₃	≥ 65 % (14 M)	Sigma-Aldrich®
HF	40 %	Merck
Ge-liuos	1000 mg/L	PerkinElmer®
NH ₃	3 M	VWR Chemicals

Taulukko 5. ICP-OES -laitteistolla käytetyt standardiliuokset

Standardiliuos (PerkinElmer®)	Sisältävät alkuaineet (10 µg/mL)
29-Element Solution, 5% HNO ₃	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn
12-Element Solution, H ₂ O/trace HF/trace HNO ₃	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr

Laboratoriotyöskentelyn ensimmäisessä vaiheessa tehdyssä komponenttijauheen liuottamisessa hyödynnettiin kuvan 8 mukaista ultraäänihaudetta. Työssä tehdyissä talteenottokokeissa sekoittamisprosessiin käytettiin kuvan 9 mukaista ravistelijaa. pH-määrittämissä käytettiin ORION 420+ potentiometriä.



Kuva 8. Ultraäänihaude.



Kuva 9. Ravistelija, jossa on sentrifugiputkia.

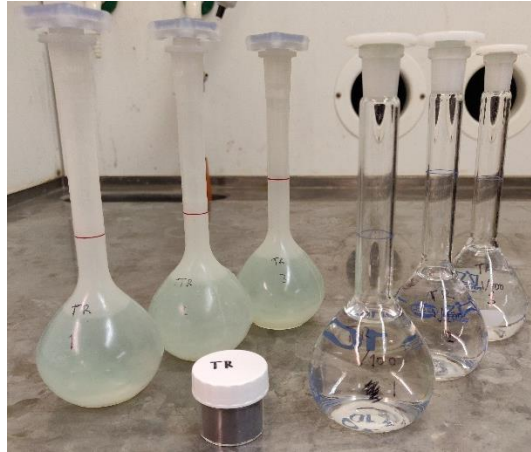
9 Työssä suoritettut testit ja mitatut arvot

9.1 Komponenttijuuhen liuotus ja Ge-pitoisuuden määrittäminen

Kokeellisen työn ensimmäisessä vaiheessa valmistettiin kolme näytettä, ja nämä riittivät aina työn loppuun asti. Ensiksi punnittiin tarkasti 0,5 grammaa hienoa komponenttimurskaa 50 ml:n muovisiin sentrifugiputkiin. Putkiin lisättiin vähän kerrallaan 8 ml typpihappoa (HNO_3 , 14 M) sekä 2 ml fluorivetyhappoa (HF , 40 %). Tässä vaiheessa putkia sekoitettiin erittäin kevyesti ja muodostuneet kaasut vapautettiin raottamalla korkkia varovasti. Lämpöä muodostui hieman sekä typen oksideja vapautui kaasuna jo tässä vaiheessa, koska ruskeanvihreää kaasua nousi putkista. Putket siirrettiin ultraäänihauteeseen, jonka avulla liukeneminen tehostui huomattavasti. Käytetty ultraäänihaudelaite on kuvassa 8. Ultraäänihaudetta käytettiin viiden sarjana, ja näiden liuotussarjojen pituudet olivat: 1 min, 2 min, 3 min, 3 min ja 3 min. Jokaisen jakson välissä putkista päästettiin paineet pois avaamalla korkkeja varovasti sekä putkia käännettiin ylösalaisin käsin. Viimeisenkin ultraäänihaudeliuotuksen jälkeen typen oksideja vapautui selvästi, mutta painetta oli muodostunut putkiin hyvin vähän. Painetta oli muodostunut niin vähän, ettei sitä kuullut, tai muutenkaan havainnut, vapautuvan.

Muodostunut liuos oli erittäin vihreää. Sentrifugiputkien pohjalle jäi vielä vähän liukenematonta ainesta, ja täten putkien sisällöt suodatettiin suodatinpapereilla 100 ml:n muovisiin mittapulloihin. Mittapullot täytettiin ELGA-vedellä merkkiin asti. Vedellä täyttämisenkin jälkeen näytteet olivat erittäin selkeästi vihreän värisiä, mutta väri oli tietysti nyt haaleampi. Kyseiset näytteet näkyvät kuvassa 10. Muovisten välineiden ja astioiden käyttäminen oli tässä työssä välttämätöntä, koska näyteliuoksessa oli fluorivetyhappoa, joka liuottaa muun muassa silikaatteja (piin ja hapen yhdisteitä), joista lasi koostuu. Laimennetuissa näytteissä lasitavarat olivat sallittuja käyttäen.

Näistä primäärisistä näyteliuoksista valmistettiin myös laimennokset 1/100. Nämä laimennokset valmistettiin 100 ml:n lasisiin mittapulloihin. Ensiksi mittapulloihin lisättiin huomattava määrä ELGA-vettä, jonka jälkeen voitiin lisätä 1 ml primääristä näytettä. Tämän jälkeen pullot täytettiin merkkiin asti ELGA-vedellä. 1/100-laimennoksia valmistettiin myös kolme kappaletta, ja nämä näkyvät kuvassa 10. Sekä primäärisistä näytteistä että 1/100-laimennoksista mitattiin ICP-OES:lla pitoisuudet. Taulukossa 6 näkyy tämän työn kannalta merkittävimpien alkuaineiden pitoisuudet (mg/L) näytteissä. Liitteessä 1 on esitetty myös hieman muiden alkuaineiden pitoisuuksia kyseisistä mittauksista.



Kuva 10. Primääriset näytteet sekä 1/100-laimennokset ja pieni komponenttijauepurkki.

Taulukko 6. Ag-, Cu-, Fe-, Si-, Sn- ja Ge-pitoisuudet (mg/L) komponenttijaue-näytteissä (sekä näytteen laimennossuhteella 1/100), mitatut aallonpituudet (nm)

	Ag 328,068 nm (mg/L)	Cu 327,393 nm (mg/L)	Fe 238,204 nm (mg/L)	Si 251,611 nm (mg/L)	Sn 189,927 nm (mg/L)	Ge 209,426 nm (mg/L)	Ge 265,118 nm (mg/L)	Ge 206,866 nm (mg/L)
Näyte 1	697,484	687,297	239,211	201,425	246,006	0,188	4,843	0,943
Näyte 2	866,952	619,098	180,963	175,036	249,809	0,445	3,707	1,122
Näyte 3	1097,631	700,383	169,813	175,220	376,130	0,768	4,371	1,273
1/100 Näyte 1	7,664	7,888	2,833	2,357	2,644	0,020	0,045	0,011
1/100 Näyte 2	9,859	6,790	2,325	2,004	2,622	0,018	0,031	0,019
1/100 Näyte 3	12,630	8,019	1,833	2,035	4,142	0,032	0,045	0,009

9.2 Ioninvaihtomateriaalien ensimmäiset testit ja valinnat

Ioninvaihtomateriaalien ensimmäiset testit suoritettiin kuudella eri ioninvaihtomateriaalilla. Nämä käytetyt ioninvaihtomateriaalit näkyvät taulukossa 7. Talteenottokokeita varten muodostettiin liuokset primäärisistä näytteistä 2/10-laimennoksilla. Nämä kuudet talteenottokokeet tehtiin kahtena erillisenä päivänä, joista ensimmäisenä päivänä tehtiin neljä ja toisena kaksi.

Taulukko 7. Käytetyt ioninvaihtomateriaalit ja niiden funktionaaliset ryhmät

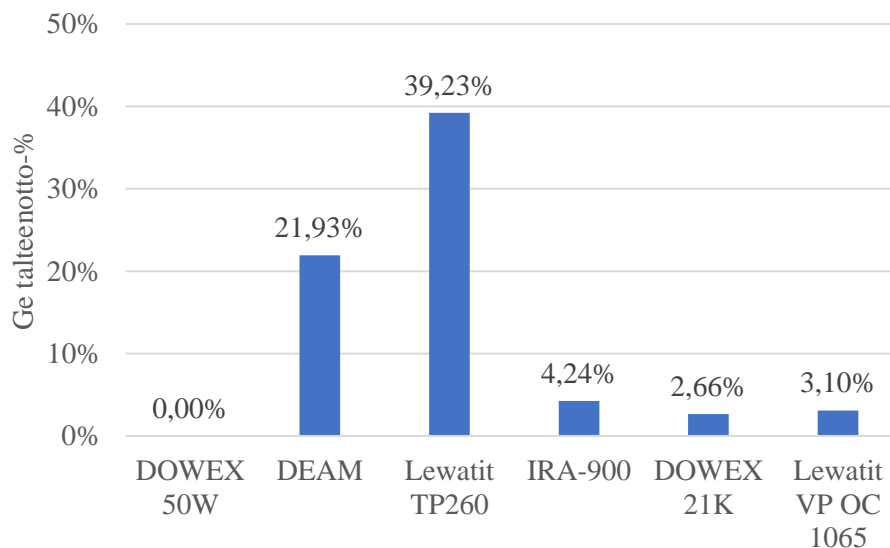
Ioninvaihtomateriaalin nimi	Funktionaalinen ryhmä
Amberlite® IRA-900 (Cl form)	Kvaternaarinen amiini
Dowex® 50W	Sulfonihappo
Lewatit® TP 260 (disodium form)	(Aminometyyli)fosforihapoke
MP-Diethanolamine Resin (DEAM)	Dietanoliamiini
Dowex® 21K	Kvaternaarinen amiini
Lewatit® VP OC 1065	Trimetyyliamiini

Talteenottokokeita varten valmistettiin myös Ge-liuos (100 mg/L), jotta germaniumia pystyttiin hieman lisäämään näytteissä. Tämä tehtiin, jotta ioninvaihtomateriaalien kykyä talteenottaa germaniumia oli selkeämpi havaita ja arvioida. Germaniumin 100 mg/L liuos valmistettiin laimentamalla valmista Ge-liuosta, jonka pitoisuus oli 1000 mg/L, ja tämä laimennos tehtiin 100 ml:n lasiseen mittapulloon. Laimennokseen lisättiin siis 10 ml 1000 mg/L-pitoisuuksista Ge-liuosta, jonka jälkeen pullo täytettiin merkkiin asti ELGA-vedellä.

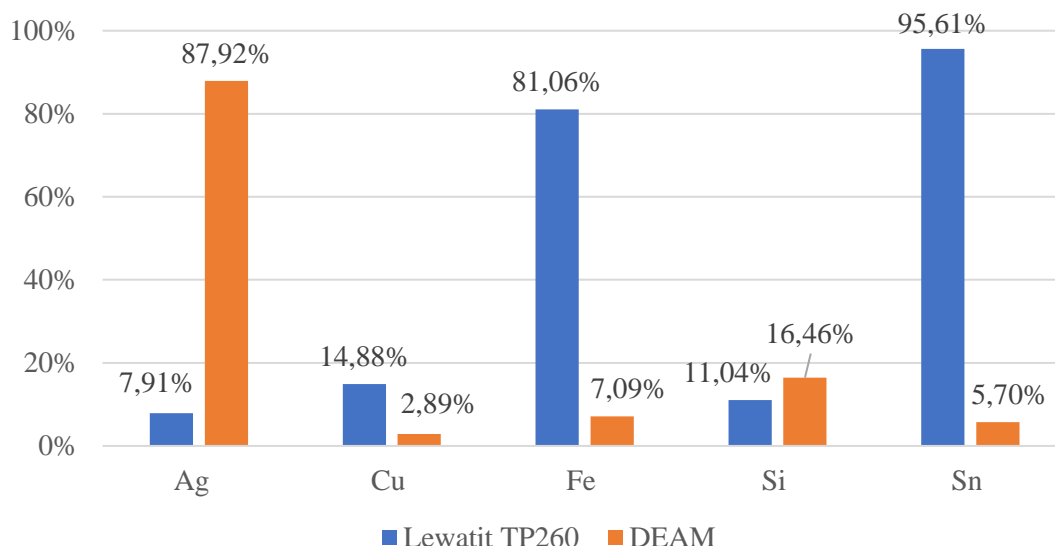
2/10-laimennokset itse talteenottokokeita varten valmistettiin 50 ml:n lasisiin mittapulloihin. Ensiksi lisättiin noin 25 ml ELGA-vettä, jonka jälkeen primääristä näytettä lisättiin 10 ml ja aiemmin valmistettua 100 mg/L Ge-liuosta lisättiin 1 ml, jonka myötä lisätyn Ge:n määrä pitoisuutena näytteessä oli 2 mg/L. Lopuksi mittapullo täytettiin merkkiin asti ELGA-vedellä. Jokaista ioninvaihtomateriaalia punnittiin tarkasti 0,1 grammaa 50 ml:n muovisiin sentrifugiputkiin.

Jokaiseen sentrifugiputkeen lisättiin sitten 10 ml valmistettua 2/10-laimennosta ja jäljelle jäävä 10 ml käytettiin vertailunäytteenä ICP-OES -mittauksissa, jotta pystyttiin analysoimaan ja laskemaan, kuinka paljon germaniumia ja muita aineita ioninvaihtomateriaalit adsorboivat. Tämän vaiheen ensimmäisenä päivänä siis tämä 50 ml riitti juuri tasan kyseisiin neljään talteenottokokeeseen ja vertailunäytteeseen. Talteenottokokeissa kontaktiaikana oli 120 minuuttia ja näytteiden sekoittamiseen käytettiin kuvan 9 mukaista ravistelijaa. Myös toisena päivänä tehtyjä kahta talteenottoa varten valmistettiin täysin identtisellä tavalla 2/10-laimennos 50 ml:n mittapulloon. Muutenkin prosessi oli täysin identtinen. Lämpötilana oli huoneenlämpö, eli näytteitä ei lämmitetty mitenkään ulkoisesti.

Näissä talteenottokokeissa saavutetut Ge-talteenottoasteet (%) esitetään kuvassa 11. Ag-, Cu-, Fe-, Si- ja Sn-talteenottoasteet (%) kahdella parhaiten germaniumia talteenottaneella ioninvaihtomateriaalilla (Lewatit® TP 260 ja DEAM) puolestaan esitetään kuvassa 12. Ja näiden kaikkien aineiden mitatut pitoisuudet (mg/L), sekä ennen ioninvaihtomateriaalikäsitteilyä että sen jälkeen, näkyvät liitteen 2 taulukossa L1.



Kuva 11. Ge-talteenottoasteet useilla ioninvaihtomateriaaleilla (näytteen laimennossuhde: 2/10, kontaktiaika: 120 min).



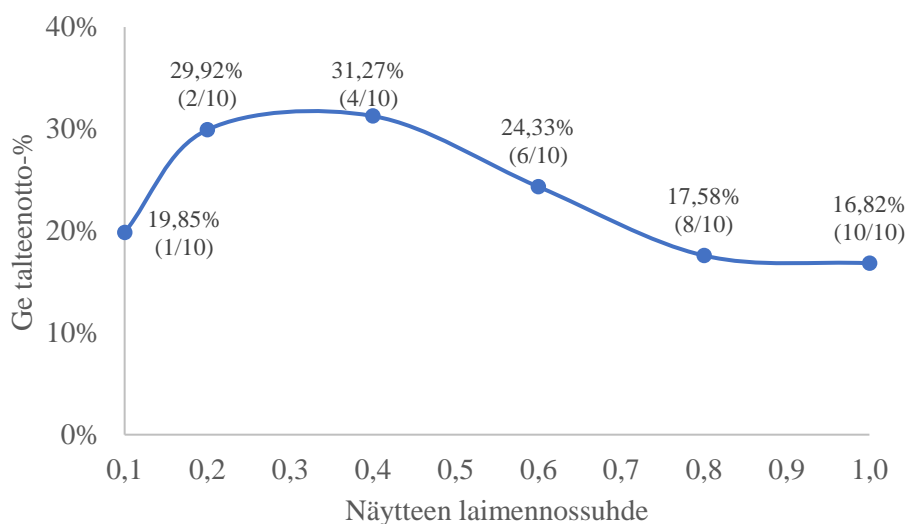
Kuva 12. Lewatit® TP 260 ja DEAM (2/10, 120 min): Ag-, Cu-, Fe-, Si- ja Sn-talteenottoasteet.

Kuten kuvasta 11 näkyy, Lewatit® TP 260 ja DEAM toimivat parhaiten germaniumin talteenotossa. Seuraavan vaiheen tarkasteluun valittiin kuitenkin vain Lewatit® TP 260, koska tämän kyky talteenottaa germaniumia oli kuitenkin vielä selkeästi parempi kuin DEAM:n. Kyseinen päätös tehtiin siis hyvin alussa tätä tutkielmaa, ja myöhemmässä vaiheessa myös DEAM:n kykyjä eri muuttujilla tutkittiin hieman lisää.

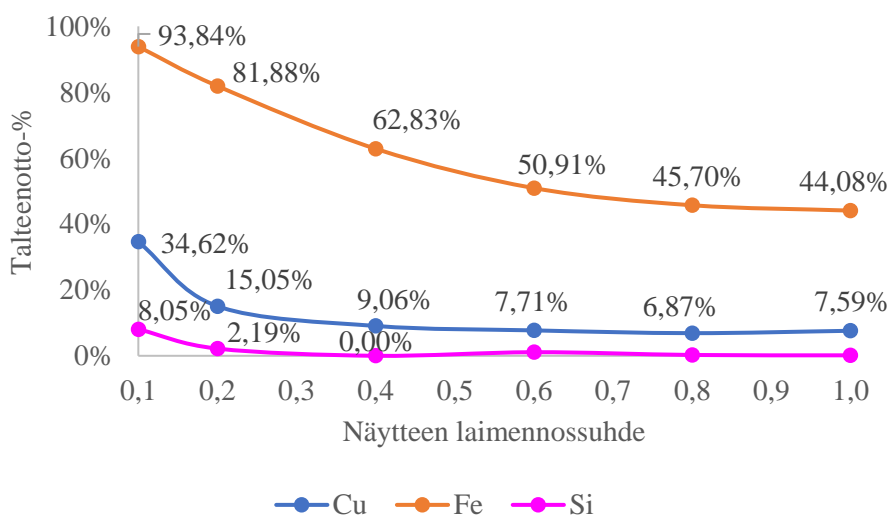
9.3 Primäärisen näytteen laimennossuhteen vaikutus

Lewatit® TP 260 -ioninvaihtomateriaalin kykyä ottaa talteen germaniumia tutkittiin erilaisilla primäärisen näytteen laimennossuhteilla. Laimennossuhteet olivat: 1/10, 2/10, 4/10, 6/10, 8/10 ja 10/10. Näyteliuokset valmistettiin siten, että germaniumia lisättiin jälleen pitoisuutena 2 mg/L. Kullakin laimennossuhteella olevaa liuosta lisättiin 10 ml ioninvaihtomateriaalin sekaan sentrifugiputkiin. Ioninvaihtomateriaalia punnittiin muovisiin sentrifugiputkiin tarkasti 0,1 grammaa. Kontaktiaikana käytettiin jälleen 120 minuuttia ja talteenottokokeet tehtiin huoneenlämmössä. Itse näyteliuoksia valmistettiin jokaisella laimennossuhteella 20 ml, jotta 10 ml riitti talteenottokokeeseen ja toiset 10 ml vertailunäytteeksi ICP-OES -mittauksiin. Näyteliuokset valmistettiin muovisiin sentrifugiputkiin käyttäen automaattipipetin tarkkuutta.

Tämän vaiheen talteenottokokeet tehtiin kahteen kertaan, koska ensimmäisellä kerralla saadut arvot olivat hieman erilaisia, kun niitä alkoi analysoidaan tarkemmin. Työssä saavutetut germaniumin talteenottoasteet (%) näkyvät kuvassa 13. Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteet (%) puolestaan näkyvät kuvassa 14, ja näiden neljän aineen ICP-OES:lla mitatut pitoisuudet (mg/L) näkyvät liitteen 2 taulukossa L2.



Kuva 13. Lewatit® TP 260 (120 min): näytteen laimennossuhteen vaikutus Ge-talteenottoasteeseen.



Kuva 14. Lewatit® TP 260 (120 min): näytteen laimennossuhteen vaikutus Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteisiin.

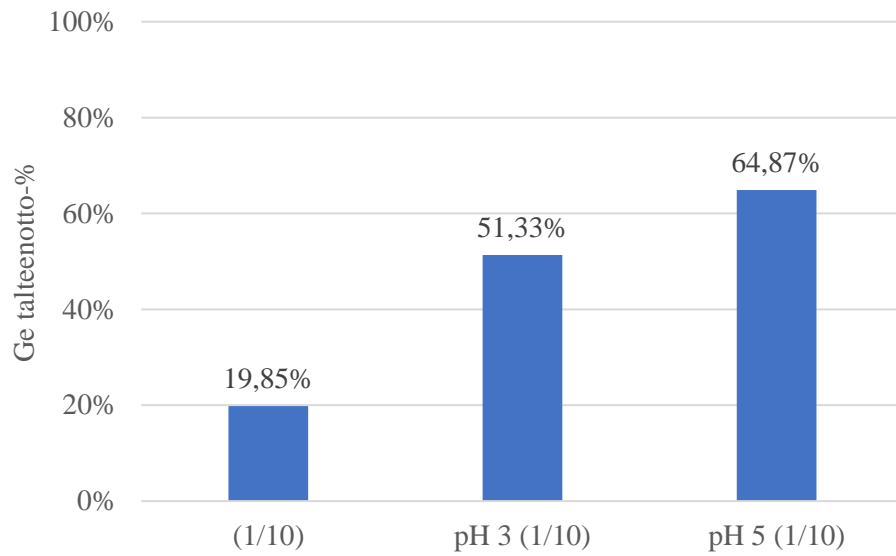
9.4 pH:n vaikutus

Talteenottokokeet, käyttäen pH:ta muuttujana, tehtiin sekä Lewatit® TP 260 että DEAM ioninvaihtomateriaaleille. Kaksi näyteliuosta valmistettiin 50 ml:n lasisiin mittapulloihin primäärisen näytteen laimennossuhteilla 1/10. Ensimmäinen näistä säädettiin pH-arvoon 3 (tarkka pH-arvo: 2,94) ja toinen pH-arvoon 5 (tarkka pH-arvo: 4,80). Ammoniakin (NH₃) vesiliuosta (3 M) käytettiin pH:n säätämiseen, ja pH mitattiin ORION 420+ potentiometrillä.

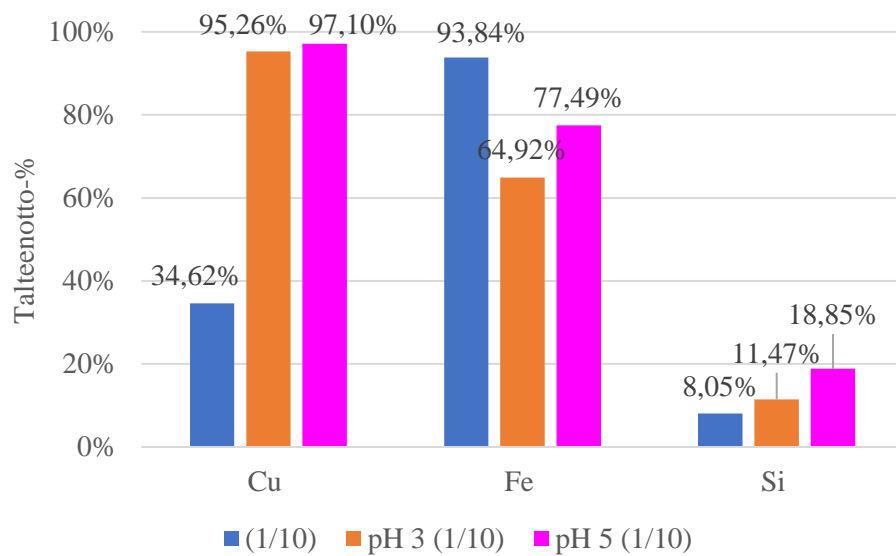
Näytteet valmistettiin tarkemmin sanottuna ensiksi 100 ml:n dekantterilaseihin, joihin lisättiin ensiksi 30 ml ELGA-vettä ja 5 ml primääristä näytettä, sitten pH säädettiin NH₃-vesiliuoksen avulla. pH:n säätämisen jälkeen lisättiin 1 ml Ge-liuosta (100 mg/L) ja pH tarkistettiin vielä potentiometrillä. Ge-liuoksen lisäys laski pH-arvoja hieman, mutta ammoniakin vesiliuosta ei lisätty kummassakaan tapauksessa, sillä pH:t olivat hyvin lähellä haluttuja arvoja. Näyteliuokseen, jonka pH oli 3, lisättiin 54 pisaraa, eli noin 6,75 ml, NH₃-vesiliuosta (3 M). Toiseen näyteliuokseen (pH 5) lisättiin NH₃-vesiliuosta (3 M) 71 pisaraa eli noin 8,88 ml. pH:n noustessa yli arvon 4, oli nähtävissä selkeä värinmuutos liuoksessa. Liuos muuttui tässä vaiheessa kellertävämmäksi.

Jälleen kuhunkin talteenottokoe-sentrifugiputkeen punnittiin tarkasti 0,1 grammaa ioninvaihtomateriaalia (2 putkea Lewatit® TP 260 ja 2 putkea DEAM) ja lisättiin 10 ml tiettyjä liuoksia säädetyillä pH-arvoilla. Vertailuliuosta jälleen jätettiin tarkoituksella ICP-OES -mittauksiin. Talteenottokokeissa kontaktiaikana oli jälleen 120 minuuttia ja lämpötilana huoneenlämpö.

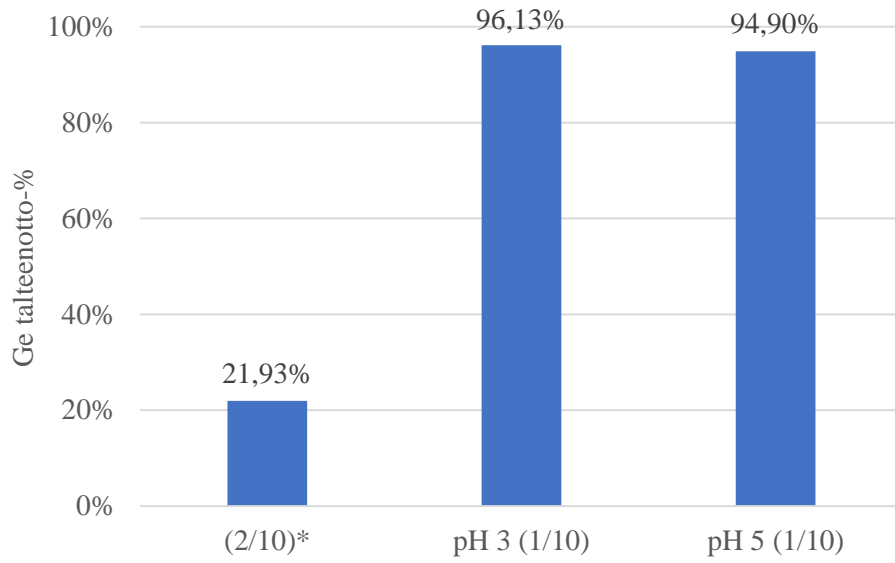
Saadut Ge-talteenottoasteet (%) Lewatit® TP 260 ioninvaihtomateriaalilla näkyvät kuvassa 15, sekä Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteet (%) näkyvät kuvassa 16. Kuvissa vertailukohteena myös aiemmin mitattu 1/10-näyte, jonka pH:ta ei ole säädetty (tämän näytteen pH oli noin 1,20). Mitatut pitoisuudet (mg/L) ennen ja jälkeen Lewatit® TP 260-käsittelyn pH:lla 3 ja 5 puolestaan näkyvät liitteen 2 taulukossa L3. DEAM-ioninvaihtomateriaalilla saadut Ge-talteenottoasteet (%) näkyvät kuvassa 17, sekä Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteet (%) näkyvät kuvassa 18. Näissä DEAM-kuvaajissa tulee kuitenkin huomioida, että näytteen, jonka pH:ta ei säädetty, laimennossuhde on 2/10, joka aiemmin tässä työssä mitattiin. Ge, Cu, Fe ja Si mitatut pitoisuudet (mg/L) ennen ja jälkeen DEAM-käsittelyn pH:lla 3 ja 5 näkyvät liitteen 2 taulukossa L4.



Kuva 15. Lewatit® TP 260 (120 min): pH:n vaikutus Ge-talteenottoasteeseen.

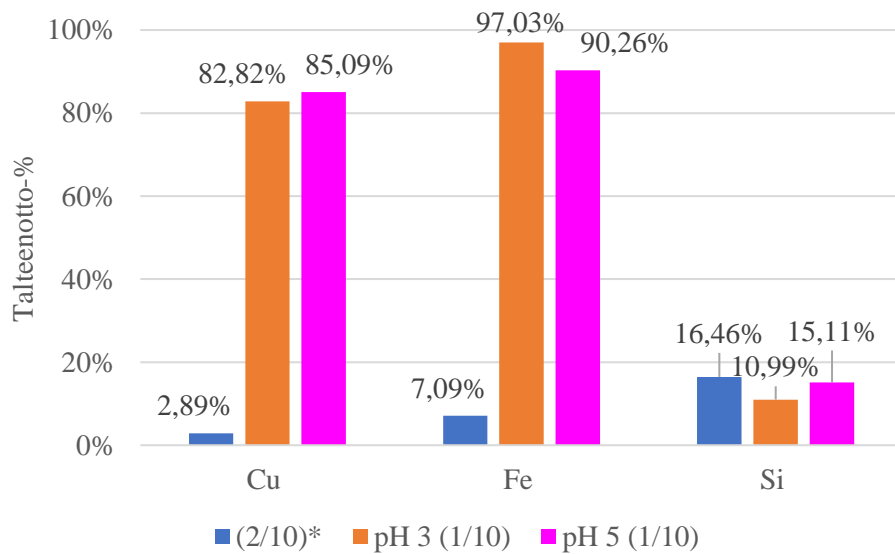


Kuva 16. Lewatit® TP 260 (120 min): pH:n vaikutus Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteisiin.



*Primääriseen näytteen laimennossuhde 2/10

Kuva 17. DEAM (120 min): pH:n vaikutus Ge-talteenottoasteeseen.



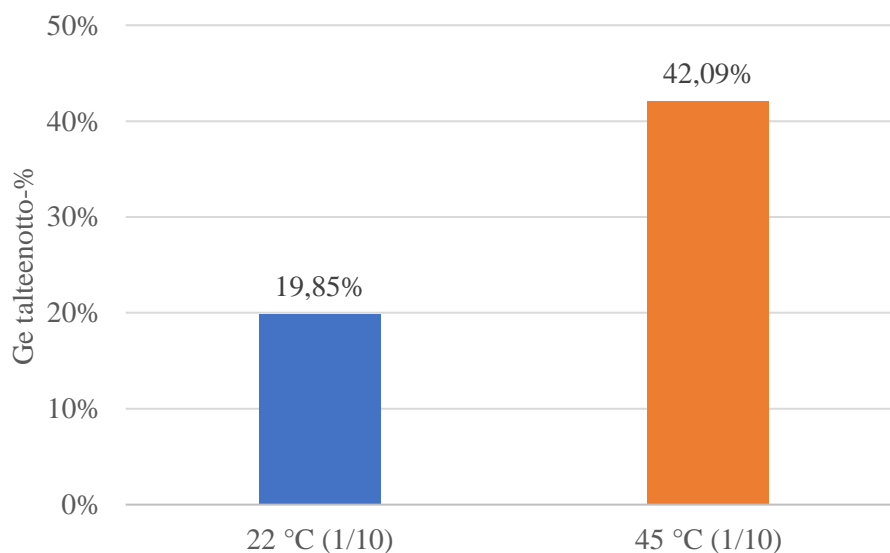
*Primääriseen näytteen laimennossuhde 2/10

Kuva 18. DEAM (120 min): pH:n vaikutus Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteisiin.

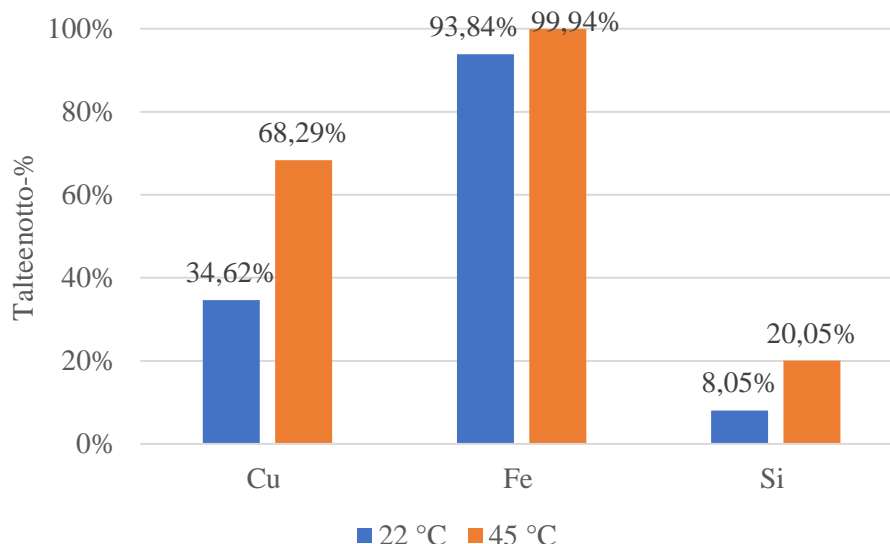
9.5 Lämmityksen vaikutus (~45 °C)

Lämmityksen vaikutusta ioninvaihtomateriaalin toimintaan tutkittiin Lewatit® TP 260:lla. Jälleen valmistettiin 1/10 laimennossuhteella näyte, jossa lisättyä germaniumia oli pitoisuudella 2 mg/L. Pieneen dekanterilasiin punnittiin ensiksi tarkasti 0,1 grammaa ioninvaihtomateriaalia, ja sitten sekaan lisättiin 10 ml 1/10-laimennoksella olevaa näytettä. Tämän vaiheen sekoitusprosessissa käytettiin lämpölevyllistä magneettisekoittajaa ja tietenkin magneettisauvaa. Ja lämpölevy tietenkin lämmitti liuosta. Lämpö säädettiin tavallisen laboratoriolämpömittarin mukaan noin 45 °C:een, ja kontaktaikana pidettiin jälleen 120 minuuttia.

Ennen ICP-OES -mittauksia näytteen tilavuus säädettiin takaisin oikeaksi (10 ml), sillä lämmittäessä vettä haihtui hieman. Mitattu Ge-talteenottoaste (%) näkyy kuvassa 19, samassa kuvassa vertailukohteena myös lämmittämätön näyte (1/10), joka aiemmin mitattiin. Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteet (%) näkyvät kuvassa 20. Ja näiden neljän aineen mitatut pitoisuudet (mg/L) lämpötilassa 45 °C näkyvät liitteen 2 taulukossa L5, ennen ja jälkeen ioninvaihtoprosessin.



Kuva 19. Lewatit® TP 260 (1/10, 120 min): lämpötilan vaikutus Ge-talteenottoasteeseen.

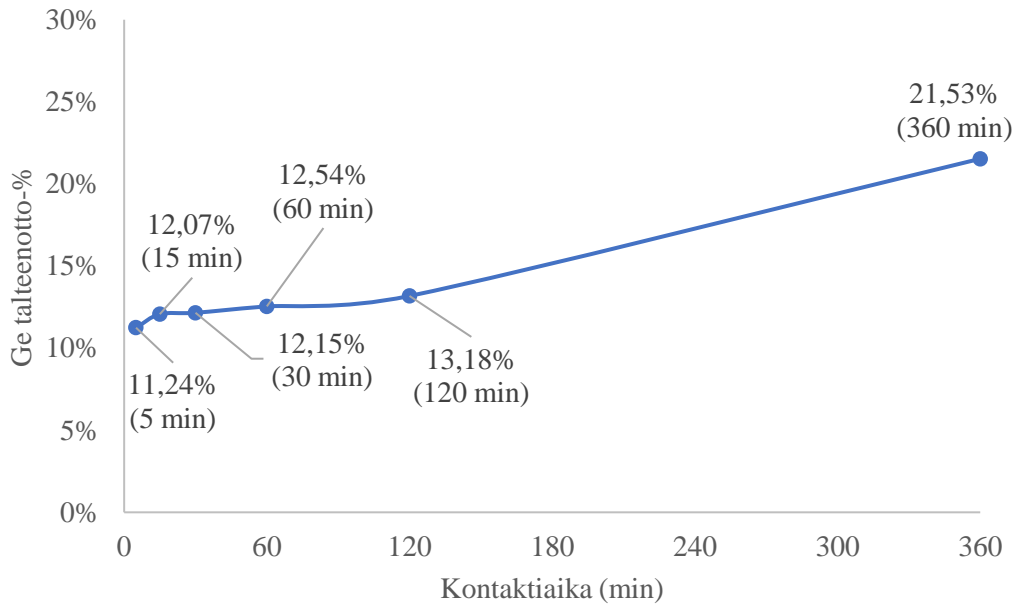


Kuva 20. Lewatit® TP 260 (1/10, 120 min): lämpötilan vaikutus Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteisiin.

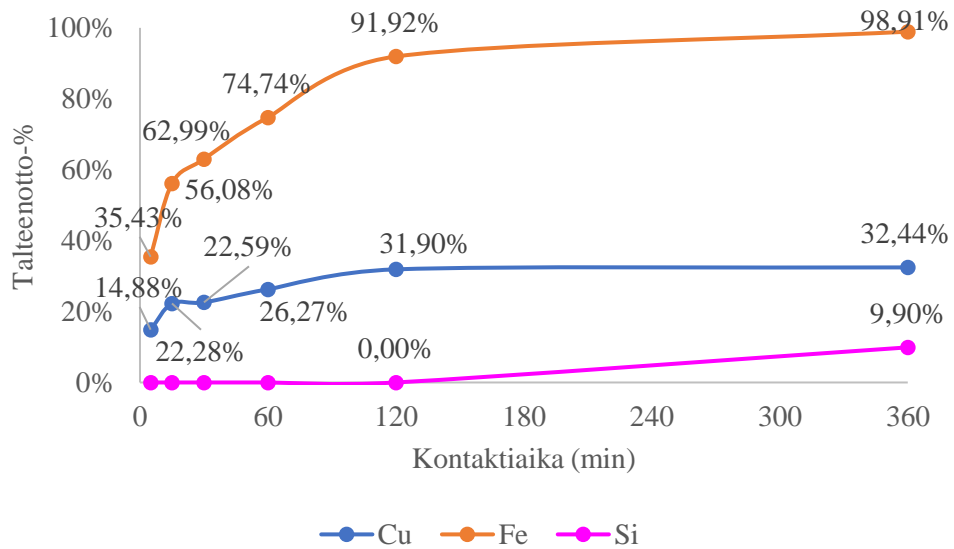
9.6 Kontaktiajan vaikutus

Talteenottokokeet, joissa muuttujana oli ioninvaihtomateriaalin ja näyteliuoksen välinen kontaktiaika, suoritettiin sekä Lewatit TP® 260 että DEAM materiaaleille. Molemmissa tapauksissa primäärisen näytteen laimennossuhde oli 1/10, mutta DEAM-talteenottokokeissa käytettiin pH-arvoa 3 (tarkka pH-arvo: 3,05). Lämpötilana oli huoneenlämpö ja näytteiden sekoittaminen tehtiin jälleen ravistelijan avulla. Käytetyt kontaktiajat puolestaan olivat: 5, 15, 30, 60, 120 ja 360 minuuttia.

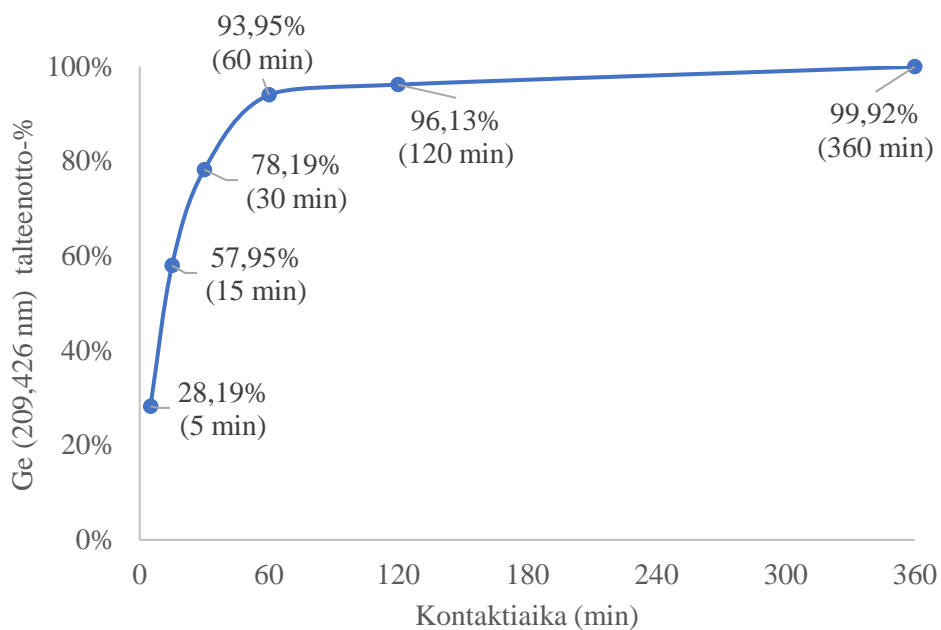
Lewatit® TP 260:lla saavutetut Ge-talteenottoasteet (%) näkyvät kuvassa 21. Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteet (%) näkyvät puolestaan kuvassa 22, ja kyseisten aineiden mitatut pitoisuudet (mg/L) erilaisilla kontaktiajoilla näkyvät liitteen 2 taulukossa L6. Lewatit® TP 260:lla mitattiin kolmen tunnin talteenottokoe kahdesti, sillä ensimmäisellä kerralla saadut arvot vaikuttivat menneen hieman pieleen. DEAM:lla (pH 3) saadut Ge-talteenottoasteet (%) esitellään kuvassa 23, sekä Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteet (%) kuvassa 24. Näiden neljän aineen mitatut pitoisuudet (mg/L) erilaisilla kontaktiajoilla esitellään liitteen 2 taulukossa L7.



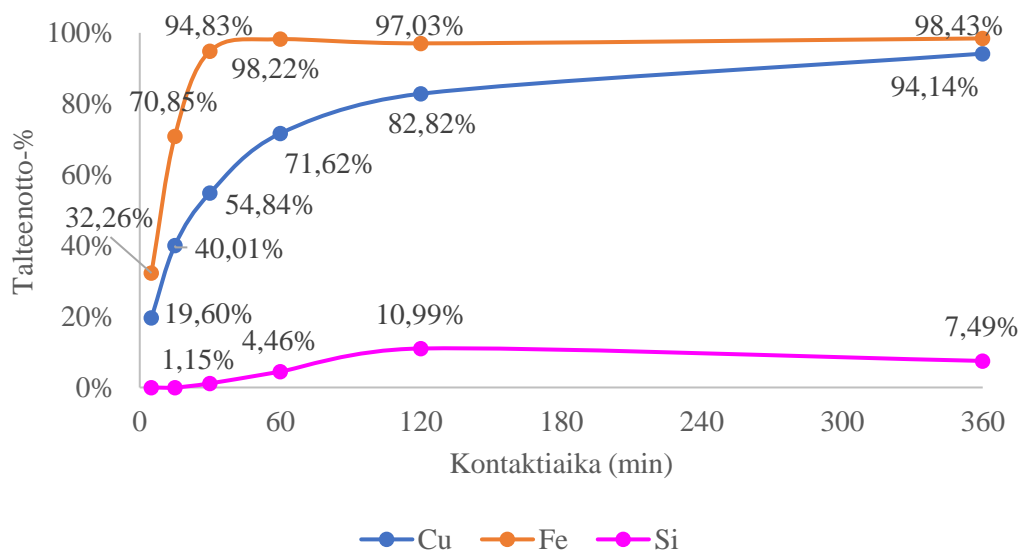
Kuva 21. Lewatit® TP 260 (1/10): kontakiajan vaikutus Ge-talteenottoasteeseen.



Kuva 22. Lewatit® TP 260 (1/10): kontakiajan vaikutus Cu-, Fe- ja Si-talteenottoasteisiin.



Kuva 23. DEAM (pH 3, 1/10): kontaktiajan vaikutus Ge-talteenottoasteeseen.



Kuva 24. DEAM (pH 3, 1/10): kontaktiajan vaikutus Cu, Fe ja Si talteenottoasteisiin.

10 Työn tulosten analysointi

Taulukosta 6 ja liitteestä 1 nähdään, että fluorivetyhappo (HF) on reagoanut komponenttijauheen raaka-aineiden kanssa, sillä esimerkiksi piitä (Si) on näytteissä huomattava määrä. Pii ei liukene pelkällä typpihapolla, eikä myöskään tutkimamme germanium liukene pelkällä typpihapolla yhdisteistään.

Lisäksi taulukosta 6 (ja liitteestä 1) voidaan havaita komponenttijauheen heterogeenisyys, eli sekakoosteisuus. Esimerkiksi hopean ja raudan määrät (mg/L) rinnakkaisnäytteissä vaihtelevat merkittävästi, vaikka liuotustavat olivat täysin identtisiä, eikä tässä liuotusvaiheessa päässyt tapahtumaan mitään erikoisuuksia. Vaikka komponenttijauhe on nimensä mukaisesti jauhettu hyvin hienoksi, on siitä silti hyvin helppoa erotella paljaalla silmällä vaikkapa punertavia kupariosia. Kuvassa 25 näkyy työssä tutkittua komponenttijauhetta, ja pelkästään tästä kuvasta voidaan erottaa erilaisia osasia, joista koko jäte koostuu.



Kuva 25. Työssä tutkittua komponenttijauhetta.

Kuten jo aiemmin mainittiin, toimi Lewatit® TP 260 sekä DEAM tutkituista ioninvaihtomateriaaleista parhaiten germaniumin talteenotossa (kuva 11). DEAM:n Ge-talteenottoasteen ollessa silti melkein vain puolet Lewatit® TP 260:n asteesta, vaikutti Lewatit® TP 260 lupaavammalta, joten sitä lähdettiin tutkimaan hieman enemmän. Molemmilla oli kuitenkin myös huonoja puolia, sillä molemmat ottivat talteen melko tehokkaasti tiettyjä muita aineita, joita näytteet sisälsivät suurissa määrin (kuva 12).

Lewatit® TP 260:n paras laimennossuhde primäärisestä näytteestä oli kuvan 13 mukaan 4/10, mutta tämä tarkentui vasta työn viime metreillä, kun kyseiset testit tehtiin uudelleen. Myös muiden aineiden talteenotto olisi ollut huomattavasti suotuisampaa hieman väkevämmällä liuoksella (kuva 14). Tässä työssä Lewatit® TP 260:n talteenottoon keskityttiin enemmän primäärisen näytteen laimennossuhteella 1/10. Jälkeenpäin on helppoa havaita, että olisi kannattanut keskittyä talteenottokokeissa primäärisen näytteen laimennossuhteeseen 4/10.

pH:n muutokset vaikuttivat Lewatit® TP 260:n Ge-talteenottoasteeseen siten, että germaniumia saatiin talteen korkeammilla pH-arvoilla hieman enemmän (kuva 15). Tällöin kuitenkin myös muiden aineiden, joita vielä on näytteissä paljon enemmän, talteenottoasteet nousivat merkittävästi (kuva 16). DEAM:n kannalta pH-arvon nostaminen tuotti samansuuntaisia tuloksia, mutta Ge-talteenoton noustessa jopa 96,13 %:iin (kuva 17), vaikutti se lupaavalta. Tosin tällä pH-arvolla myös lähes kaikki rauta sekä kupari adsorboitui ioninvaihtomateriaalin pintaan (kuva 18).

Lämpötilan nosto 45 °C:een kohotti Ge-talteenoton Lewatit® TP 260:lla jopa 42,09 %:iin, joka oli yli kaksinkertainen määrä verrattuna huoneenlämmössä tehtyyn talteenottoon (kuva 19). Myös Cu- sekä Si-talteenotto nousi lähes kaksinkertaiseen (kuva 20). Raudankin talteenotto nousi, mutta se oli jo ennen lämpötilan nostamista erittäin suuri.

Kontaktiajan vaikutuksesta nähtiin, että Ge saatiin talteen Lewatit® TP 260:lla viidessä minuutissa lähes yhtä tehokkaasti kuin kahdessa tunnissa (kuva 21). Lisäksi esimerkiksi kuparin ja raudan talteenotto pystyttiin pitämään viidessä minuutissa huomattavasti alhaisempana kuin kahdessa tunnissa (kuva 22). Kahdesta tunnista kuuteen tuntiin oli Ge-talteenotossa jo hieman enemmän eroja, mutta muiden aineiden talteenotossa ei tällä välillä menty erityisesti huonompaan tilanteeseen.

DEAM-ioninvaihtomateriaalilla (pH 3) Ge-talteenotto nousi jo tunnissa 93,952 %:iin (kuva 23), mutta lähes täysin samaa tahtia nousi raudan talteenotto (kuva 24). Kuudessa tunnissa saavutettiin yli 99 %:n Ge-talteenotto, mutta yhtä lailla lähes kaikki Cu:sta ja Fe:sta adsorboitui ioninvaihtomateriaalin pintaan.

11 Yhteenveto

Tämän tutkielman kokeellisessa osassa saavutettiin DEAM-ioninvaihtomateriaalilla jopa 99,92 % Ge-talteenottoaste suotuisilla parametreilla (kuva 23), mutta samalla ioninvaihtomateriaaliin kertyi lähes kaikki näytteen sisältämä kupari ja rauta. Näiden myös ollessa yksiä suurimmilla pitoisuuksilla esiintyviä aineita näytteissä, on selvää, että etenkin suuremmassa skaalassa ioninvaihtomateriaali täyttyisi näistä metalleista. Tämän välttämiseksi voitaisiin kuitenkin esimerkiksi esikäsitellä näyteliuoksia siten, että suuremmilla pitoisuuksilla esiintyvät materiaalit saataisiin niistä pois. Esimerkiksi elektrolyysin avulla voitaisiin erotella tehokkaasti kupari talteen näyteliuoksista ennen pienemmällä pitoisuuksilla esiintyvien metallien talteenottoa.

Elektrolyysiä voisi hyödyntää myös ioninvaihtomateriaalien niin sanotussa tyhjentämävaiheessa, jossa konkreettisesti otetaan talteen ne aineet, jotka ovat ioninvaihtomateriaalin funktionaalisen ryhmän kanssa reagoineet. Tässä vaiheessa voitaisiin myös hyödyntää esimerkiksi erilaisia happoja (HCl, HNO₃, H₂SO₄) sekä emäksiä (NaOH), joiden avulla saataisiin irrotettua monia aineita halutussa järjestyksessä ioninvaihtomateriaalin pinnasta.

Lewatit® TP 260 -ioninvaihtomateriaalilla saatiin tässä työssä puolestaan saavutettua parhaimmillaan Ge-talteenottoaste 64,87 % (kuva 15), mutta samalla muita suurissa määrissä esiintyviä aineita kiinnittyi ioninvaihtomateriaalin pintaan erittäin paljon. Tässäkin tilanteessa voisi siis hyötyä liuoksen esikäsitteystä, jonka myötä germaniumin, ja muiden pienillä pitoisuuksilla esiintyvien aineiden, talteenotto olisi niin sanotusti puhtaampaa.

Työssä saaduista tuloksista kaikista lupaavimmat olivat kuitenkin DEAM:lla saavutettu suhteellisen korkea Ge-talteenottoaste alle tunnissa pH:lla 3 (kuva 23), sekä Lewatit® TP 260:n

Ge-talteenotto-kyky suuremmilla primäärisen näytteen pitoisuuksilla (kuva 13). Voisi siis olettaa, että hieman väkevämällä liuoksella sekä pH:n kevyellä kasvattamisella, olisi näiden molempien ioninvaihtomateriaalien Ge-talteenotto-kyvyt hieman parempia. Molempien kykyä esimerkiksi pH:ssa 3 ja erilaisin liuoksen väkevyyksin olisi siis hyvä tutkia. Liuoksen mahdollisimman suuri väkevyys olisi myös erittäin positiivinen asia suurempaan skaalaan siirtymisessä, koska silloin ei tarvittaisi yhtä suuria säiliöitä, sillä vettä olisi talteenottoliuoksissa huomattavasti vähemmän.

Tässä työssä ei myöskään tutkittu germaniumin talteenottoa erilaisista kompleksimuodoista. Esimerkiksi Ge-kompleksin muodostamista sitruunahapolla tai viinihapolla olisi hyvä tutkia, koska nämä ovat sekä ekonomisesti että ekologisesti hyviä vaihtoehtoja Ge-kompleksin muodostamiseen. Eri asia on tietenkin, että toimivatko ne yhtä hyvin kompleksoinnissa kuin voisi teoriassa olettaa. Jatkotutkimuksia siis jäi paljon suoranaisesti tästäkin kokeellisesta osasta, mutta myös todella monesta variaatiosta, joita kyseiseen germaniumin ja muiden tärkeiden raaka-aineiden talteenottoon ioninvaihtomateriaaleilla liittyy. Ylipäätään todella paljon kiinnostavaa tutkittavaa jäi, sillä tätä kyseistä menetelmää on tutkittu germaniumilla vasta hyvin vähän.

Tämän tutkielman kokeellinen osuus sujui laboratoriossa oikein hyvin, ja ioninvaihtomateriaaleilla saatiin otettua talteen germaniumia. Kuitenkin näin jälkepäin on helppoa havaita todella monia asioita, joita olisi ollut parempi tehdä toisin. Toisaalta tämän ollessa vasta ensimmäisiä todellisia tutustumisia konkreettiseen tutkimustyöhön, ovat nämä niin sanotut virheet erittäin helppo kääntää positiivisiksi asioiksi. Tämä on nimittäin erittäin tehokas tapa oppia, kun todella näkee, mitä olisi voinut tehdä paremmin. Huonoja tuloksiahan ei kuitenkaan ole olemassakaan, joten nämä heikommatkin Ge-talteenottoasteet ovat erittäin tärkeää tietoa tulevia tutkimuksia varten.

Kirjallisuusuettelot

1. Moskalyk, R. R., Review of germanium processing worldwide, *Miner. Eng.*, **2004**, *17*(3), 393–402.
2. Adams, J. H., Germanium and Germanium Compounds. Kirjassa: Anonymous *ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, 1990, ss. 733–738.
3. Ruiz, A. G.; Sola, P. C. ja Palmerola, N. M., Germanium: Current and Novel Recovery Processes, *Adv. Mater. Device Appl. Germanium*, **2018**, 9–30.
4. Virolainen, S.; Heinonen, J. ja Paatero, E., Selective recovery of germanium with N-methylglucamine functional resin from sulfate solutions, *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, *104*, 193–199.
5. Kuroiwa, K.; Ohura, S.; Morisada, S.; Ohto, K.; Kawakita, H.; Matsuo, Y. ja Fukuda, D., Recovery of germanium from waste solar panels using ion-exchange membrane and solvent extraction, *Miner. Eng.*, **2014**, *55*, 181–185.
6. Marco-Lozar, J. P.; Cazorla-Amorós, D. ja Linares-Solano, A., A new strategy for germanium adsorption on activated carbon by complex formation, *Carbon*, **2007**, *45*(13), 2519–2528.
7. Gupta, B. ja Mudhar, N., Extraction and Separation of Germanium Using Cyanex 301/Cyanex 923. Its Recovery from Transistor Waste, *Sep. Sci. Technol. (Philadelphia, PA, U.S.)*, **2006**, *41*(3), 549–572.
8. Arroyo, F. ja Fernández-Pereira, C., Hydrometallurgical recovery of germanium from coal gasification fly ash. solvent extraction method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*(9), 3186–3191.
9. Liang, D.; Wang, J.; Wang, Y.; Wang, F. ja Jiang, J., Behavior of tannins in germanium recovery by tannin process, *Hydrometallurgy*, **2008**, *93*(3-4), 140–142.
10. Arroyo Torralvo, F.; Fernández-Pereira, C.; García Villard, E.; Luna, Y.; Leiva, C.; Vilches, L. ja Villegas, R., Low environmental impact process for germanium recovery from an industrial residue, *Miner. Eng.*, **2018**, *128*, 106–114.
11. Lahtinen, E.; Hänninen, M. M.; Kinnunen, K.; Tuononen, H. M.; Väisänen, A.; Rissanen, K. ja Haukka, M., Porous 3D Printed Scavenger Filters for Selective Recovery of Precious Metals from Electronic Waste, *Adv. Sustainable Syst.*, **2018**, *2*(10), 1800048 (1–5).
12. Lahtinen, E.; Kivijärvi, L.; Tatikonda, R.; Väisänen, A.; Rissanen, K. ja Haukka, M., Selective Recovery of Gold from Electronic Waste Using 3D-Printed Scavenger, *ACS omega*, **2017**, *2*(10), 7299–7304.

13. Euroopan komissio, KOMISSIION TIEDONANTO EUROOPAN PARLAMENTILLE, NEUVOSTOLLE, EUROOPAN TALOUS- JA SOSIAALIKOMITEALLE JA ALUEIDEN KOMITEALLE Kriittisiin raaka-aineisiin liittyvä häiriönsietokyky: miten lisätä toimitusvarmuutta ja kestävyyttä, *COM(2020) 474 final*, 2020.
14. van Wyngaardt, W. M.; Smith, M. L.; Jackson, T. W.; Howe, B.; Tobin, S. M. ja Reinhard, M. I., Development of the Australian Standard for Germanium-68 by two Liquid Scintillation Counting methods, *Appl. Radiat. Isot.*, **2018**, *134*, 79–84.
15. Euroopan komissio, KOMISSIION TIEDONANTO EUROOPAN PARLAMENTILLE, NEUVOSTOLLE, EUROOPAN TALOUS- JA SOSIAALIKOMITEALLE JA ALUEIDEN KOMITEALLE vuoden 2017 EU:n kannalta kriittisten raaka-aineiden luettelosta, *COM(2017) 490 final*, 2017.
16. Germanium, <https://www.crmalliance.eu/germanium> (11.5.2021).
17. Euroopan komissio, KOMISSIION TIEDONANTO EUROOPAN PARLAMENTILLE, NEUVOSTOLLE, EUROOPAN TALOUS- JA SOSIAALIKOMITEALLE SEKÄ ALUEIDEN KOMITEALLE Perushyödykemarkkinoihin ja raaka-aineisiin liittyviin haasteisiin vastaaminen, *COM(2011) 25 final*, 2011.
18. Tolcin, A. C., Mineral Commodity Summaries 2021, U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2021, ss. 69
19. Guberman, D. E., Mineral Commodity Summaries 2016, U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2016, ss. 70
20. Shanks III, W. C. Pat; Kimball, B. E.; Tolcin, A. C. ja Guberman, D. E., Germanium and indium, Reston, VA, 2017, ss. 12
21. Chen, W.; Chang, B. ja Chiu, K., Recovery of germanium from waste Optical Fibers by hydrometallurgical method, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5(5)*, 5215–5221.
22. Mertens, R. T.; Parkin, S. ja Awuah, S. G., Exploring six-coordinate germanium(IV)-diketonate complexes as anticancer agents, *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, *503*.
23. Euroopan parlamentti ja Euroopan unionin neuvosto, Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2012/19/EU, annettu 4 päivänä heinäkuuta 2012, sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta, *EUVL*, **2012**, *55*, 38–71.
24. SER – Mitä on SER?, <http://www.serkierratys.fi/fi/kuluttajille/mitae-on-ser> (18.5.2021).
25. Cui, J. ja Zhang, L., Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *158(2)*, 228–256.
26. Goosey, M. ja Kellner, R., Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit world*, **2003**, *29(3)*, 33–37.

27. Duan, H.; Hou, K.; Li, J. ja Zhu, X., Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns, *J. Environ. Manage.*, **2011**, 92(3), 392–399.
28. Buchert, M.; Manhart, A.; Bleher, D. ja Pingel, D., Recycling critical raw materials from waste electronic equipment Commissioned by the North Rhine- Westphalia State Agency for Nature, Environment and Consumer Protection, Darmstadt, 2012.
29. Pokrovski, G. S. ja Schott, J., Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1998**, 62(9), 1631–1642.
30. Wood, S. A. ja Samson, I. M., The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium, *Ore Geol. Rev.*, **2006**, 28(1), 57–102.
31. Hernández-Expósito, A.; Chimenos, J. M.; Fernández, A. I.; Font, O.; Querol, X.; Coca, P. ja García Peña, F., Ion flotation of germanium from fly ash aqueous leachates, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)*, **2006**, 118(1), 69–75.
32. Rao, S.; Wang, D.; Liu, Z.; Zhang, K.; Cao, H. ja Tao, J., Selective extraction of zinc, gallium, and germanium from zinc refinery residue using two stage acid and alkaline leaching, *Hydrometallurgy*, **2019**, 183, 38–44.
33. Font, O.; Querol, X.; López-Soler, A.; Chimenos, J. M.; Fernández, A. I.; Burgos, S. ja García Peña, F., Ge extraction from gasification fly ash, *Fuel*, **2005**, 84(11), 1384–1392.
34. Chen, W.; Chang, B. ja Chen, Y., Using Ion-Exchange to Recovery of Germanium from Waste Optical Fibers by Adding Citric Acid, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **2018**, 159(1), 12008.
35. ICSC 0411 – KATEKOLI,
https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0411&p_version=2 (26.5.2021).
36. Bumba, J.; Dytrych, P.; Fajgar, R.; Kastanek, F. ja Solcova, O., Total Germanium Recycling from Electronic and Optical Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57(27), 8855–8862.
37. Ion Exchange Resins, Fundamentals of Ion Exchange, Tech Fact, 2019.
38. Ruiz, C., ION EXCHANGE (FS-TER-006), 2015.
39. Torralvo, F. A. ja Fernández-Pereira, C., Recovery of germanium from real fly ash leachates by ion-exchange extraction, *Miner. Eng.*, **2011**, 24(1), 35–41.
40. Pokrovski, G. ja Schott, J., Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: Implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1998**, 62(21–22), 3413–3428.

41. Zhang, T.; Jiang, T. ja Liu, Z., Recovery of Ge(IV) from synthetic leaching solution of secondary zinc oxide by solvent extraction using tertiary amine (N235) as extractant and trioctyl phosphate (TOP) as modifier, *Miner. Eng.*, **2019**, *136*, 155–160.
42. Kang, E. T.; Ting, Y. P.; Neoh, K. G. ja Tan, K. L., Electroless recovery of precious metals from acid solutions by N-containing electroactive polymers, *Synth. Met.*, **1995**, *69*(1), 477–478.
43. Neoh, K. G.; Tan, K. K.; Goh, P. L.; Huang, S. W.; Kang, E. T. ja Tan, K. L., Electroactive polymer–SiO₂ nanocomposites for metal uptake, *Polymer*, **1999**, *40*(4), 887–893.
44. Neoh, K. G.; Young, T. T.; Looi, N. T.; Kang, E. T. ja Tan, K. L., Oxidation–Reduction Interactions between Electroactive Polymer Thin Films and Au(III) Ions in Acid Solutions, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*(12), 2906–2912.
45. Ilander, A. ja Väisänen, A., The determination of trace element concentrations in fly ash samples using ultrasound-assisted digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Ultrason. Sonochem.*, **2009**, *16*(6), 763–768.

Liitteet

Liite 1: Merkittävimpien raaka-aineiden pitoisuudet (mg/L) komponenttijauhe-näytteissä (sekä näytteen laimenosuhteella 1/100), joissa liuottimena käytettiin HNO₃ + HF -happoseosta

Liite 2: Talteenottokokeiden numeerinen data

Sample Id	R	Ti 334,940 (mg/L)	Au 267,595 (mg/L)	Pt 265,945 (mg/L)	Sb 206,836 (mg/L)	Sn 189,927 (mg/L)	Nd 406,109 (mg/L)	Ga 417,206 (mg/L)	Ga 294,364 (mg/L)	Ge 209,426 (mg/L)	Ge 265,118 (mg/L)	Ge 206,866 (mg/L)
Näyte 1	R	5,937	7,291	1,399	4,561	246,006	2,145	0,466	0,088	0,188	4,843	0,943
Näyte 2	R	8,596	5,485	1,078	4,960	249,809	1,367	0,615	-0,538	0,445	3,707	1,122
Näyte 3	R	6,881	6,511	1,430	3,561	376,130	1,411	0,494	-0,563	0,768	4,371	1,273
1/100 Näyte 1	R	0,059	0,067	0,014	0,035	2,644	0,018	0,003	0,002	0,020	0,045	0,011
1/100 Näyte 2	R	0,084	0,047	0,010	0,035	2,622	0,014	0,004	0,002	0,018	0,031	0,019
1/100 Näyte 3	R	0,069	0,063	0,016	0,024	4,142	0,010	0,004	0,001	0,032	0,045	0,009
Sample Id	R	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Mn 257,610 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Pb 220,353 (mg/L)	Zn 206,200 (mg/L)	P 213,617 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)	Ta 226,230 (mg/L)
Näyte 1	R	697,484	6,784	687,297	239,211	8,885	18,375	36,129	14,209	12,093	201,425	11,045
Näyte 2	R	866,952	8,302	619,098	180,963	6,763	19,605	37,990	19,628	10,559	175,036	8,238
Näyte 3	R	1097,631	7,155	700,383	169,813	8,301	18,689	39,879	20,824	11,955	175,220	10,146
1/100 Näyte 1	R	7,664	0,082	7,888	2,833	0,099	0,216	0,370	1,221	0,004	2,357	0,100
1/100 Näyte 2	R	9,859	0,099	6,790	2,325	0,074	0,229	0,375	1,647	-0,024	2,004	0,073
1/100 Näyte 3	R	12,630	0,089	8,019	1,833	0,092	0,216	0,400	0,667	-0,005	2,035	0,095

LIITE 1

LIITE 2 (1/3)**Taulukko L1:** ICP-OES:lla mitatut Ge-, Ag-, Cu-, Fe-, Si- ja Sn-pitoisuudet (mg/L) ensimmäisissä Lewatit® TP 260- ja DEAM-talteenottokokeissa (2/10, 120 min)

Sample Id	Ge 209,426 (mg/L)	Ag 328,068 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)	Sn 189,927 (mg/L)
Näyte	1,997	34,874	150,696	40,572	40,200	53,974
Lewatit TP 260	1,214	32,116	128,276	7,683	35,761	2,371
DEAM	1,559	4,214	146,335	37,694	33,583	50,897

Taulukko L2: Lewatit® TP 260 (120 min): Ge, Cu, Fe ja Si mitattuja pitoisuuksia (mg/L) erilaisilla primäärisen näytteen laimennossuhteilla

Sample Id	Ge 209,426 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
1/10 N	2,047	75,069	22,061	17,487
1/10 2h	1,640	49,083	1,359	16,079
2/10 N	2,124	144,449	43,857	30,142
2/10 2h	1,489	122,705	7,946	29,483
4/10 N	2,107	277,039	86,450	60,805
4/10 2h	1,448	251,950	32,132	60,830
6/10 N	2,196	408,772	125,131	90,570
6/10 2h	1,662	377,254	61,426	89,580
8/10 N	2,243	524,222	166,246	121,652
8/10 2h	1,849	488,190	90,279	121,347
10/10 N	2,241	629,465	200,078	149,783
10/10 2h	1,864	581,691	111,891	149,566

Taulukko L3: Lewatit® TP 260 (1/10, 120 min): Ge, Cu, Fe ja Si mitatut pitoisuudet (mg/L), muuttujana pH-arvo

Sample Id	Ge 209,426 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
pH3 Näyte	2,027	67,005	19,832	16,653
pH3 TP260	0,986	3,173	6,958	14,743
pH5 Näyte	1,819	65,558	15,603	16,234
pH5 TP260	0,639	1,900	3,512	13,173

Taulukko L4: DEAM (1/10, 120 min): Ge, Cu, Fe ja Si mitatut pitoisuudet (mg/L), muuttujana pH-arvo

Sample Id	Ge 209,426 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
pH3 Näyte	2,102	73,783	21,428	22,070
pH3 DEAM	0,081	12,676	0,637	19,645
pH5 Näyte	1,754	70,167	14,795	18,644
pH5 DEAM	0,090	10,465	1,440	15,828

Taulukko L5: Lewatit® TP 260 (1/10, 120 min): Ge, Cu, Fe ja Si mitatut pitoisuudet (mg/L) lämpötilassa 45 °C, ennen ja jälkeen ioninvaihdon

Sample Id	Ge 209,426 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
Näyte	2,094	85,062	28,599	20,628
TP260 45 °C	1,212	26,969	0,017	16,493

Taulukko L6: Lewatit® TP 260 (1/10): Ge, Cu, Fe ja Si mitattuja pitoisuuksia (mg/L) erilaisilla ioninvaihtomateriaalin kontaktiajoilla

Sample Id	Ge 209,426 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
Näyte	2,064	81,307	28,634	17,865
5min TP260	1,832	69,207	18,488	18,211
15min TP260	1,815	63,189	12,576	18,966
30min TP260	1,813	62,939	10,597	19,065
60min TP260	1,805	59,949	7,233	18,631
120min TP260	1,792	55,372	2,314	18,951
360min TP260	2,316	67,538	0,419	28,082
UUSI Näyte	2,047	75,069	22,061	17,487
UUSI TP260 360min	1,606	50,713	0,240	15,756

Taulukko L7: DEAM (pH 3, 1/10): Ge, Cu, Fe ja Si mitattuja pitoisuuksia (mg/L) erilaisilla ioninvaihtomateriaalin kontaktiajoilla

Sample Id	Ge 209,426 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Si 251,611 (mg/L)
pH3 Näyte	2,290	77,124	27,143	19,156
5min DEAM pH3	1,644	62,006	18,387	20,613
15min DEAM pH3	0,963	46,264	7,914	19,313
30min DEAM pH3	0,499	34,832	1,404	18,936
60min DEAM pH3	0,138	21,891	0,484	18,302
360min DEAM pH3	0,002	4,520	0,427	17,722
pH3 Näyte2	2,102	73,783	21,428	22,070
120min DEAM pH3	0,081	12,676	0,637	19,645