



Hydrometallurginen metallien erotus elektroniikkaromusta

*Tutkijatohtori Sami Virolainen,
Lappeenrannan teknillinen yliopisto (LUT-yliopisto)*

Jätehuoltopäivät @Hilton Kalastajatorppa, 4.10.2018



**Puhdas energia ja vesi, kiertotalous
sekä kestävä liiketoiminta ja
yrittäjäyys** ovat avainkysymyksiä,
joihin LUT etsii ratkaisuja tekniikan
ja talouden osaamisella.

(Hydro)metallurginen tutkimus LUT:ssa

LUT School of Energy Systems:

Professori Mika Horttanainen → Jätehuoltojärjestelmät

Professori Juha Varis → Jätteiden ja teollisuuden sivuvirtojen uudelleenmaterialisointi

Professori Timo Kärki → Mekaaniset erotusmenetelmät kriittisten metallien kierrätyksessä

LUT School of Engineering Science:

Professori Antti Häkkinen → Neste-kiintoaine erotus. Hydrometallurgiset erotukset osana.

Professori Tuomas Koironen → mm. neste-neste systeemien virtausilmiöt ja prosessitekniikka hydrometallurgiassa. Myös hydrometallurgisia liuotuksia.

Professori Mika Mänttari → Kalvoerotus. Hydrometallurgiset erotukset osana.

Professori Mika Sillanpää → Vesien puhdistus.

Professori Tuomo Sainio → Hydrometallurgiset erotusmenetelmät. Kriittiset metallit suuressa osassa. SER-kierrätys ja muutkin sekundääriset metallien raaka-aineet suuressa osassa.

RE-SOURCE tutkimusalusta:

Apulaisprofessori Mari Kallioinen johtaa → Poikkitieteellinen ja ratkaisukeskeinen lähestymistapa erilaisten materiaalien ja kemikaalien kierrätykseen. Metallien kierrätys erittäin suuressa roolissa. Tällä hetkellä mm. indiumin kierrätys LCD-näytöistä.

CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU

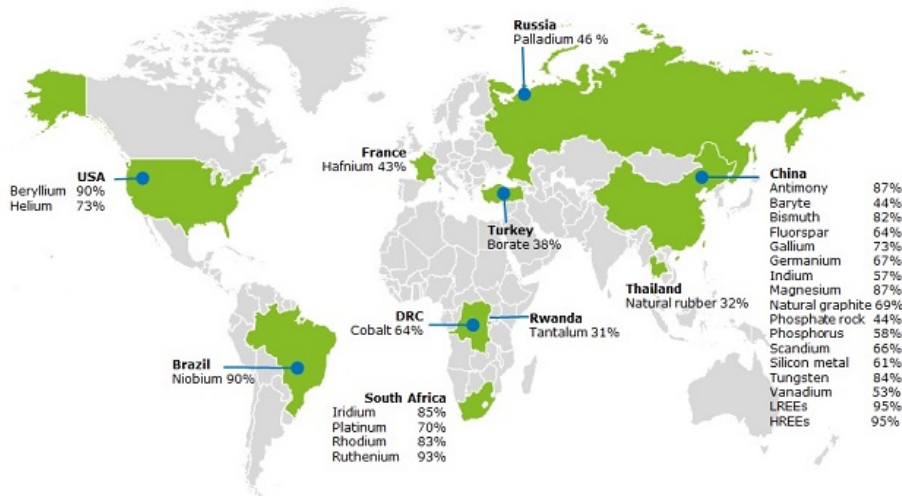
Revised list published in 2017



Saatavuuden riski



Taloudellinen merkitys



Antimony	Beryllium	Borates
Bismuth	Cobalt	Helium
Fluorspar	Gallium	Germanium
Indium	Phosphorus	Magnesium
Natural Graphite	Niobium	PGMs
Phosphate Rock	REE (heavy)	REE (light)
Silicon Metal	Tungsten	Baryte
Hafnium	Natural rubber	Scandium
Tantalum	Vanadium	

SER-kierrätys yleisesti

Baldé et al. (2017):

Vuonna 2016 **44.7 miljoonaa tonnia** SER.

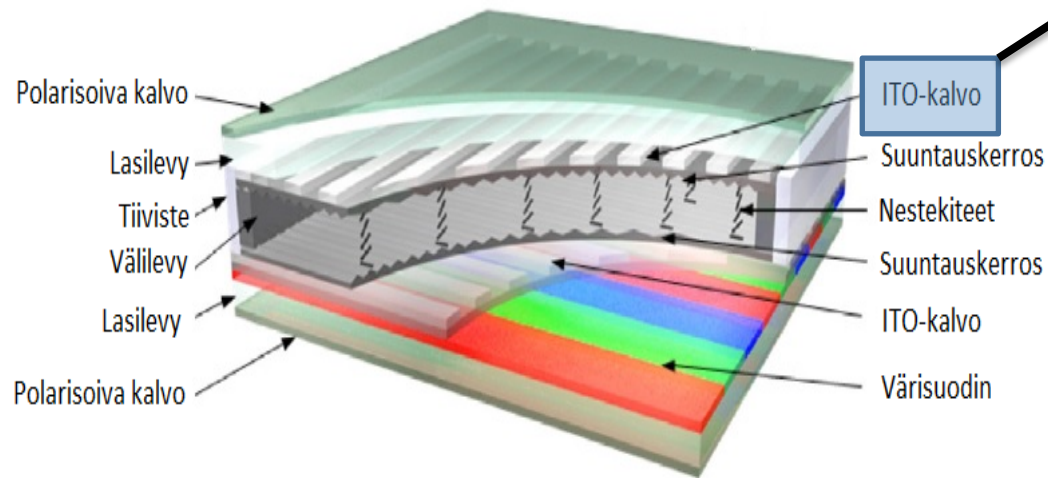
Kierrätysaste **20 %**.

Raaka-aineiden arvo ko. SER:ssä **55 miljardia €**.

SER määrä kasvaa **3-4 %** vuosivauhdilla.

Indiumin talteenotto LCD näyttöistä

\$\$\$\$\$\$\$\$
In 362 \$/kg
\$\$\$\$\$\$\$\$



90% In_2O_3
10% SnO_2

Indiumin kierrätys, lukuja

6.6 Mt näyttöjä (TV:t, monitorit, kannettavat, tabletit; lähde: Baldé *et al.*, 2017).

→ **9.5 paino-%** lasia (Lee & Cooper, 2008).

Indiumin kierrätysaste 2011 **<1%** (Graedel *et al.*, 2011).

Kiina tarvitsee vuonna **2035** nykyiseen (310 tonnia) verrattuna **350 tonnia enemmän** indiumia (Wang *et al.*, 2015; USGS 2018).

Lee, S. J., Cooper, J., 2008. Proceedings of the IEEE international symposium on electronics and the environment ISEE (May 2008), San Francisco, CA, 1–6.

Graedel, T.E., Allwood, J., Birat, J.-P., Buchert, M., Hagelueken, C., Reck, B.K., et al., 2011. A Report of the Working Group on Global Metal Flows to the International Resource Panel, UNEP.

Wang H, Gu Y, Wu Y, Zhang Y-N, Wang W. 2015. Waste Management, 46, 480–487.

USGS. 2018. Available: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf> (cited 25th September, 2018).

Indiumin talteenotto LCD näytöistä



Vasaramylly



Lasimurskassa:

246 mg/kg In

20.9 mg/kg Sn

Liutus 98 g/L rikkihapolla



Liuksessa:

200 mg/L In

20 mg/L Sn

400 mg/L Fe

100 mg/L Al



Neste-neste uutto



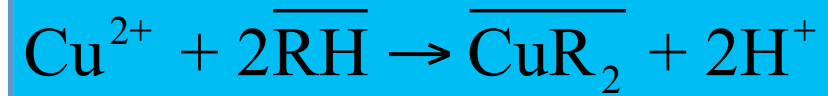
Liuksessa:

2 g/L In

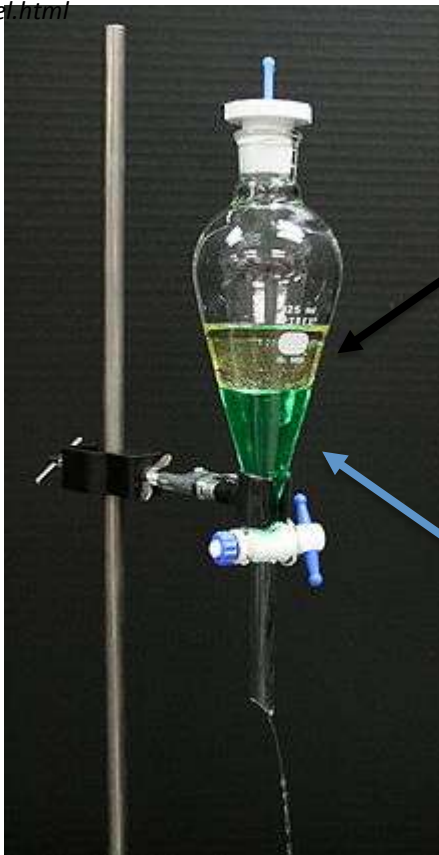
Ei muuta!!!



Mikä on neste-nesteuutto?



https://ipfs.io/ipfs/QmXoyvizjW3WknFjInKLwHCnL72vedxjQkDDP1mXWo6uco/wiki/Separatory_funnel.html

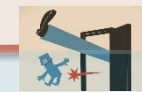
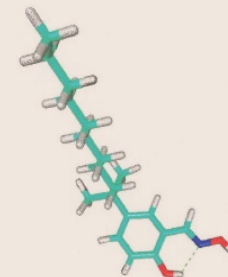


Raja-
pinta

Orgaaninen faasi:

- Laimennin (kerosiini)
- Uttoreagenssi

Hydroxyoxime
extractant



Fe³⁺

Cu²⁺

Vesifaasi:

- Metallit (kohde + epäpuhtaudet)
- Happo

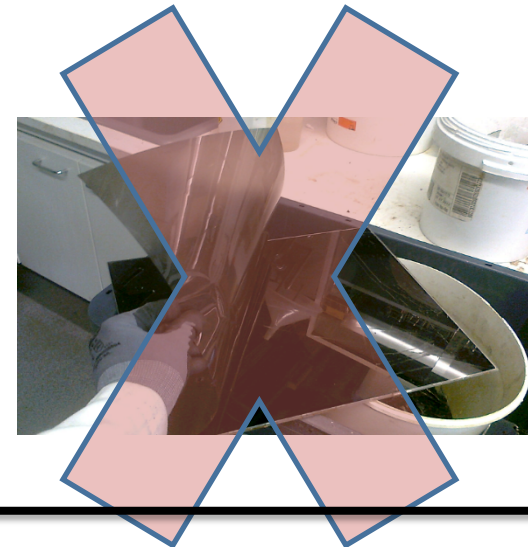
Indiumin talteenotto LCD näytöistä:

Uusien/tehostettujen prosessien tutkimus meneillään LUT:ssa

Ongelma: LCD lasin pinnalla on muovikalvo.

1. Käsien poisto → Kallista
2. Murskaus lasin kanssa → Suuria ongelmia puhdistuksessa

Ratkaisu: *Kalvoerotus* liuenteiden/kiinteiden muovainesten poistoon.



Vaihtoehtoinen menetelmä: ITO-kalvon *mekaaninen erottaminen* LCD lasin pinnalta → Tehostaa prosessointia, koska

- a) Raaka-ainetta 1000-kertaa vähemmän.
- b) Käsiteltävä raaka-aine puhtaampaa.

Tulokset näistä tutkimuksista julkaistaan pian.

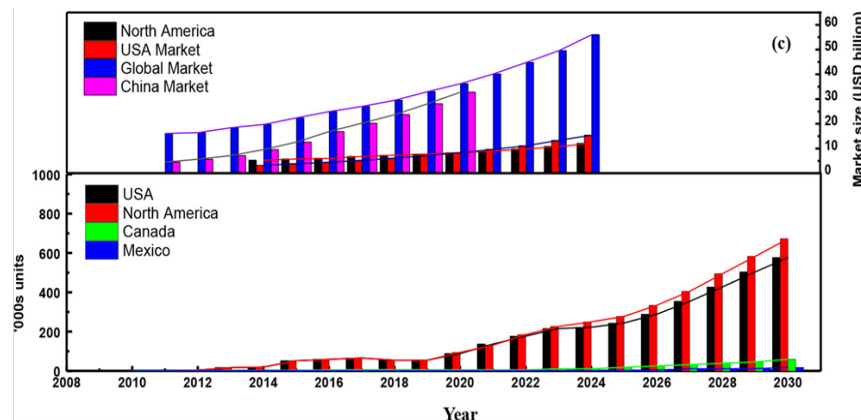


Li-ioniakkujätteen kierrätys

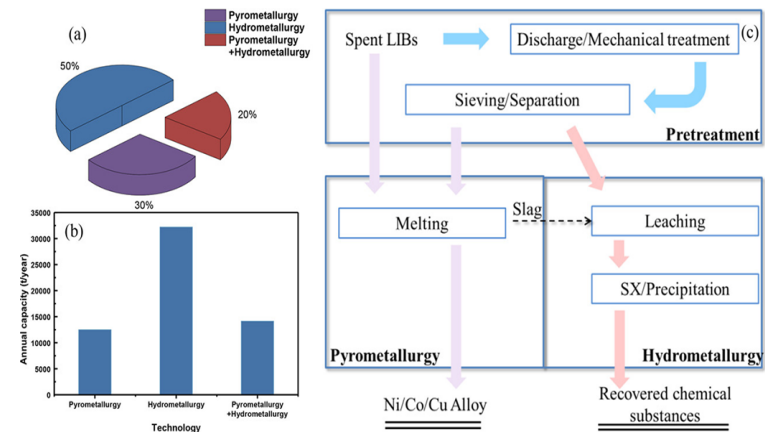
Li-ioniakkujen määrä tulee lisääntymään räjähdysmäisesti tulevien vuosikymmenten aikana. Syy: sähköautot.

→ Lisää etenkin koboltin ja litiumin tarvetta.

→ Kierrätysaste maailmanlaajuisesti **3%**, Suomessa jopa **45%+**.



Published in: Weiguang Lv; Zhonghang Wang; Hongbin Cao; Yong Sun; Yi Zhang; Zhi Sun; ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 1504-1521. DOI: 10.1021/acsschemeng.7b03811 Copyright © 2017 American Chemical Society



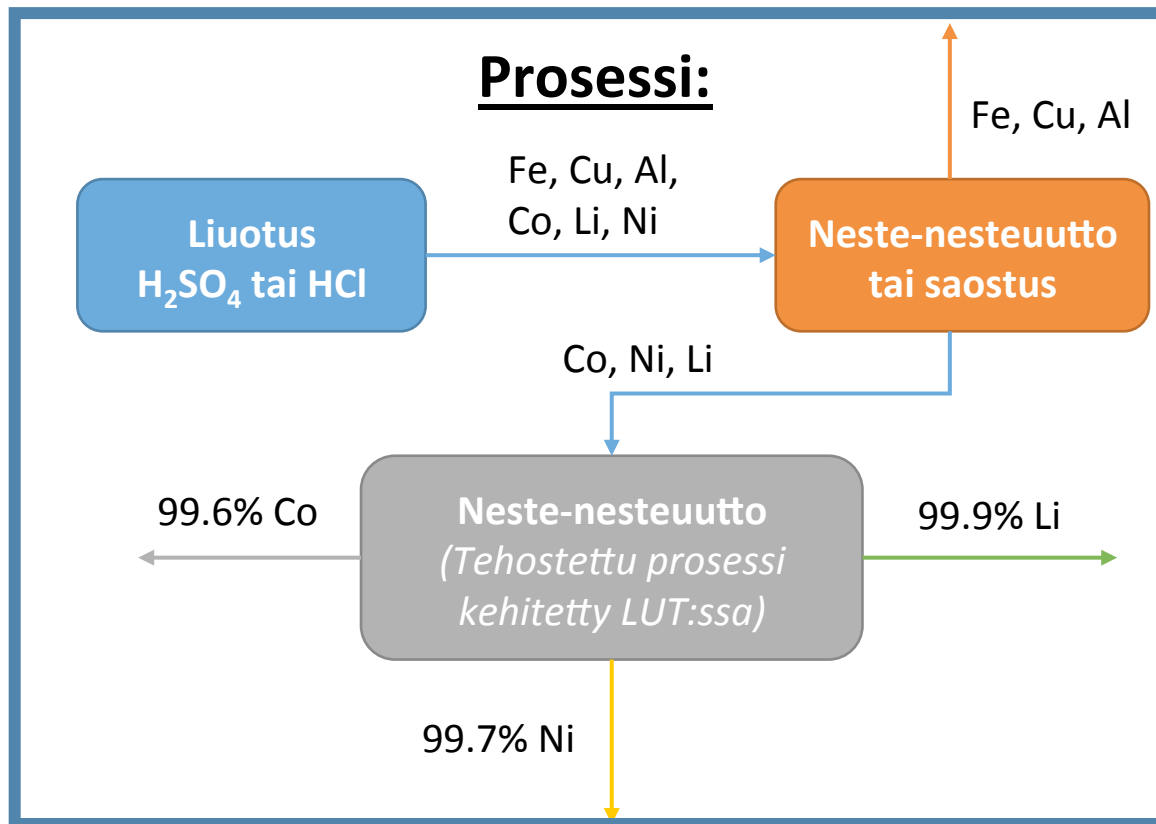
Published in: Weiguang Lv; Zhonghang Wang; Hongbin Cao; Yong Sun; Yi Zhang; Zhi Sun; ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 1504-1521. DOI: 10.1021/acsschemeng.7b03811 Copyright © 2017 American Chemical Society

\$\$\$\$\$\$
 Co 75 \$/kg
 Li 16.5 \$/kg
 Ni 9.9 €/kg
 \$\$\$\$\$\$

Koboltin, litiumin ja nikkelin talteenotto Li-ioniakkujätteestä

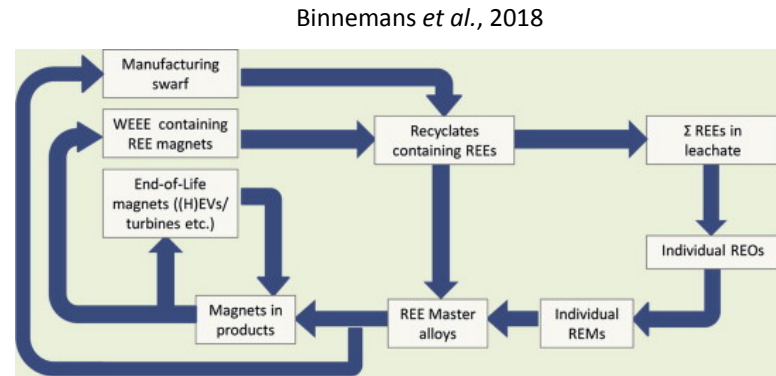
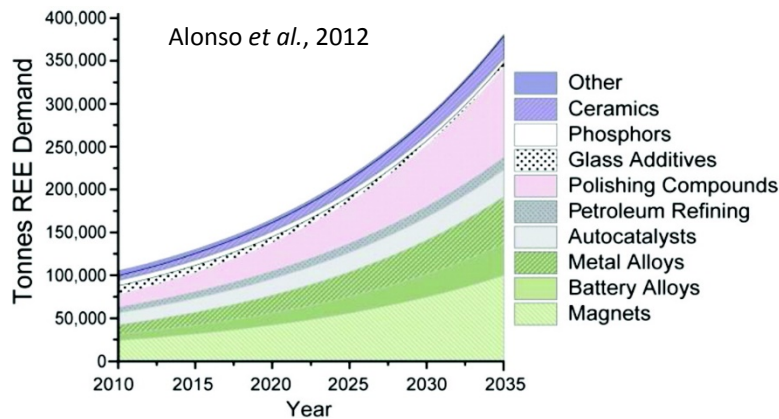
Akkuihin tarvitaan erittäin puhtaita metalleja (>99.5%).

Li-ioniakkujäte
26-76% (arvokkaita) metalleja:
0-25% Fe
2-12% Cu
3-10% Al
5-30% Co (EU:n kriittinen metalli)
2-12% Li (Kasvava kysyntä)
0-10% Ni (Arvokas perusmetalli)



\$\$\$\$\$\$\$
 Nd 68 \$/kg
 Dy 269 \$/kg
 Co 75 \$/kg
 \$\$\$\$\$\$\$

Koboltin, neodyymin ja dysprosiumin erottaminen kestomagneeteista (NdFeB)



Nd ja Dy ovat harvinaisia maametalleja (REE). Co on kriittinen "akkumetalli".
 Yleisesti ei olemassa olevia REE kierrätysprosesseja (Yang *et al.*, 2017).
 → Kierrätysaste <1%

Kestomagneeteissa 97 000 tonnia REE (Yang *et al.*, 2017).

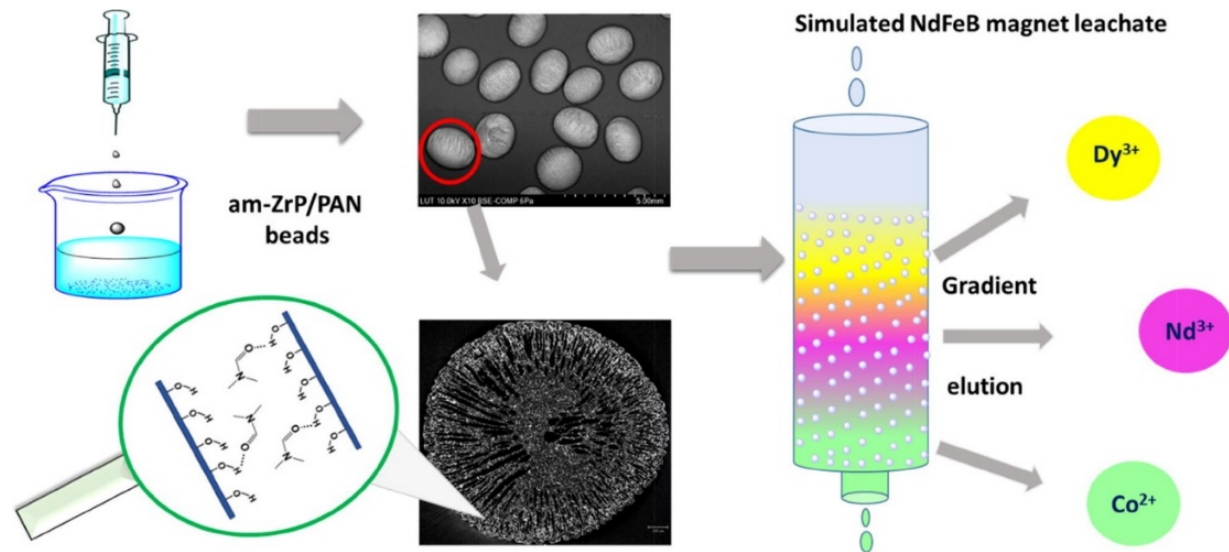
Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., 2013. Journal of Cleaner Production 51, 1–22.
 Elisa Alonso; Andrew M. Sherman; Timothy J. Wallington; Mark P. Everson; Frank R. Field; Richard Roth; Randolph E. Kirchain; Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 3406–3414.
 Du X, Graedel TE, 2011. J. Ind. Ecol. 15(6), 836–843.
 Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Güth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., Buchert, M., Steenari, B.-M., Van Gerven, T., Jones, P.T., Binnemans, K., 2017. Journal of Sustainable Metallurgy 3, 122–149.

Koboltin, neodyymin ja dysprosiumin erottaminen kestmagneeteista

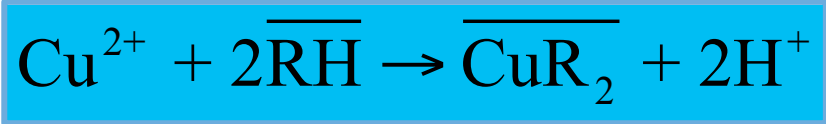
Yhteistyössä Helsingin Yliopiston kanssa.

HY: Uudet kiinteät erotusmateriaalit

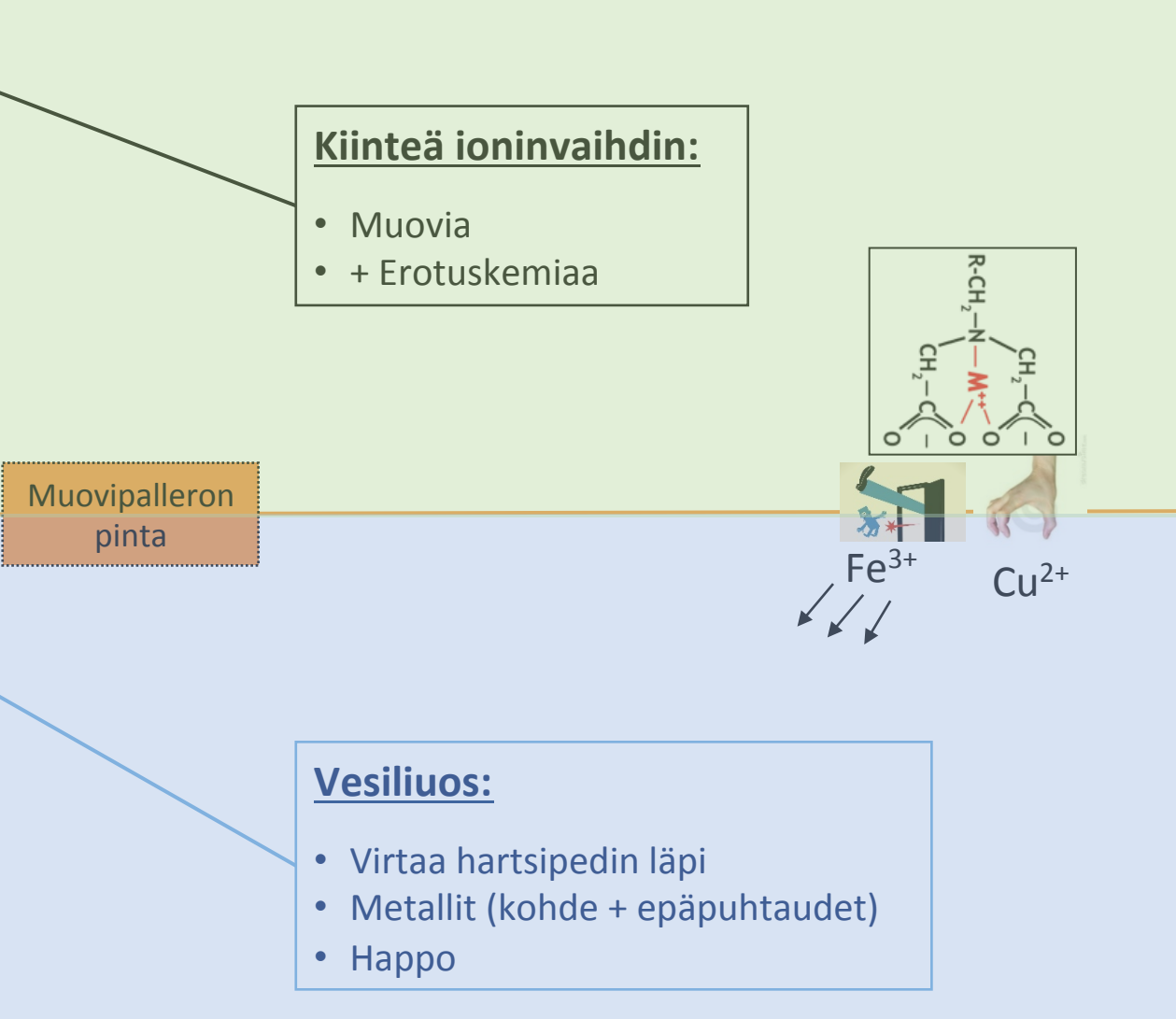
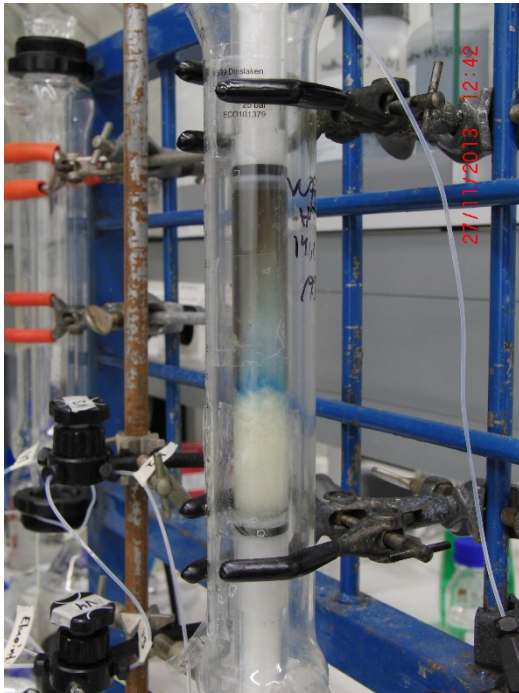
LUT: Ioninvaihtokromatografian teknillinen toteutus.



Mikä on ioninvaihto?



(“INDIAN ION - Resins,” 2010)

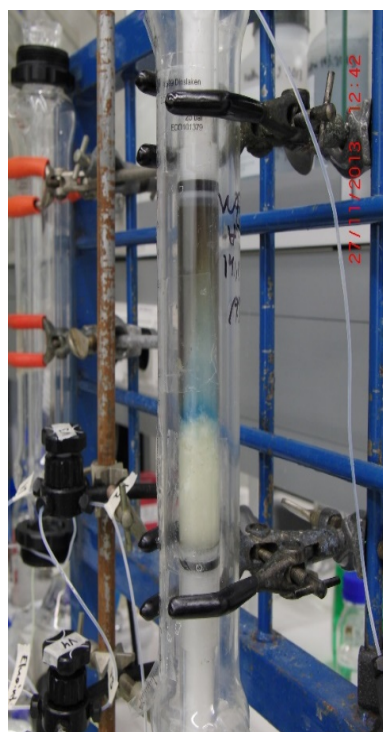


Kestomagneettimurskan koostumus (Riano & Binnemans, 2015)

Fe	Nd	Co	Dy
58.16 wt.-%	25.95 wt.-%	4.22 wt.-%	4.21 wt.-%

Pasutus ja
happoliuotus

Nd	Co	Dy
6.79 g/L	0.11 g/L	0.71 g/L



Ioninvaihtokromatografia

