

Tekniikan kandidaatintyö

**Galliumin kierrätys elektroniikkajätteestä
hydrometallurgisin menetelmin**

Lappeenranta 2019

Markus Kurronen

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Markus Kurronen

Galliumin kierrätys elektroniikkajätteestä hydrometallurgisin menetelmin

Kandidaatintyö 2019

Ohjaaja: Sami Virolainen

Tiivistelmä

LUT-yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kandidaatintyö 2019
Markus Kurronen

Galliumin kierrätys elektroniikkajätteestä hydrometallurgisin menetelmin

39 sivua, 7 kuvaa ja 4 taulukkoa

Työn ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Hakusanat: gallium, elektroniikkajätteen kierrätys, hydrometallurgia, sähkö- ja elektroniikkajäte, neste-nesteuutto

Gallium on harvinainen metalli, jota käytetään puolijohteissa elektroniikassa, LED-valoissa ja aurinkopaneeleissa. Teknologian kehityksen takia elektroniikan määrä kasvaa ja samalla kasvaa myös galliumin kysyntä. Ongelma on, että elektroniikan kierrättämisestä huolimatta galliumille ei ole teollista menetelmää, jolla tämä metalli saataisiin talteen.

Galliumin erotusta sähkö- ja elektroniikkajätteestä (WEEE) on kuitenkin tutkittu laboratoriossa. Tässä kandidaatintyössä perehdytään näihin laboratorio-olosuhteissa tehtyihin tutkimuksiin. Galliumin kierrätystä käsittelevät tutkimukset on jaoteltu tässä kandidaatintyössä galliumin yhdisteiden mukaisesti. Esikäsittelyä, liuotusta ja lopullista talteenottoa käsitellään erikseen, mutta kirjallisuuskatsauksen lopussa kierrätystä pohditaan kokonaisuutena. Lisäksi työssä tehdään katsaus siihen, kuinka paljon galliumia menee tällä hetkellä hukkaan WEEE:n mukana.

Laboratoriokokeissa menetelmiä on pyritty optimoimaan, mutta teollisuuden ongelmaksi voi tulla esimerkiksi väkevät hapot, joita liuotusprosessi ja neste-nesteuuttoon liittyvä strippaus tarvitsevat. Pyrometallurgiset ja mekaaniset esikäsittelytavat mahdollistavat kuitenkin joko laimeiden happojen tai happojen käyttämättä jättämisen liuotuksessa. Teollisuuden siirryttäessä tutkituista menetelmistä voisi kuitenkin pystyä muodostamaan valmiita kokonaisuuksia, joiden talteenottokykyä voidaan optimoida isossa mittakaavassa.

Sisällysluettelo

| | |
|---|----|
| 1. Johdanto..... | 4 |
| 2. Katsaus galliumin kulutukseen..... | 5 |
| 3. GaN liuotus elektroniikkajätteestä ja elektroniikkajätteen esikäsittely | 7 |
| 3.1 Galliumin erotus galliumnitridiä sisältävästä elektroniikkajätteestä liuottamalla | 7 |
| 3.2 Elektroniikkajätteen esikäsittelyn vaikutus galliumnitridin liuotukseen | 10 |
| 3.3 Paineistettu galliumnitridin liuotus elektroniikkajätteestä..... | 14 |
| 3.4 Galliumnitridin liuotusprosessien vertailu | 17 |
| 4. Galliumin jatkokäsittely galliumnitridin liuotuksen jälkeen | 17 |
| 4.1 Galliumin talteenotto neste-nesteuutolla | 18 |
| 4.2 Muut galliumin erotusmenetelmät | 25 |
| 4.3 Galliumin erotusprosessien vertailu..... | 27 |
| 5. Galliumin talteenotto galliumarsenidia sisältävästä elektroniikkajätteestä | 29 |
| 6. Galliumia sisältävien aurinkopaneelien kierrätysmenetelmät | 32 |
| 7. Johtopäätökset | 34 |
| Lähteet | 36 |

1. Johdanto

Kierrätyksestä ja uusiutumattomien luonnonvarojen käytöstä on ollut paljon puhetta tämän vuosikymmenen aikana. Puhutaan paljon esimerkiksi öljyn loppumisesta, mutta myös harvinaisia metalleja löytyy yhä vain vähemmän luonnosta. Osa harvinaisista metalleista on käytetty erilaisiin sovelluksiin ja tästä syystä on alettu kehittämään menetelmiä, joilla metalleja voidaan kierrättää ja varmistaa näiden metallien saatavuus myös tulevaisuudessa, varsinkin jos metallien varastojen riittävyyttä ei tiedetä.

Gallium on harvinainen metalli, jota käytetään elektronisten komponenttien valmistukseen. Galliumia käytetään puolijohteissa, laserdiodeissa, LED lampuissa, sekä aurinkopaneeleissa. Näissä sovelluksissa gallium esiintyy 99 % galliumnitridinä ja galliumarsenidina (Ueberschaar, Otto & Rotter, 2017) Luonnossa galliumia esiintyy lähinnä sinkkimalmien ja bauksiitin kanssa, mutta näistä lähteistä galliumia saadaan kerättyä vain murto-osa. Nämä tavat muodostavat galliumin tämänhetkisen tuotannon. Maailmalla suurin puhdistetun galliumin tuottaja on Ranska, mutta myös Saksa ja Japani tuottavat puhdistettua galliumia. Tällä hetkellä galliumia saadaan alumiinin tuotannossa käytettävän Bayer-prosessin sivutuotteena, tai puhdistamalla galliumia sinkistä. (Moskalyk, 2003). USGS:n raportin mukaan vuonna 2018 tuotettiin peräti 410 tonnia galliumia, josta Yhdysvaltojen tuotannossa käytettiin 33 tonnia.

Tässä kirjallisuuskatsauksessa perehdytään galliumin erottamiseen elektroniikkajätteestä, kuten loppuun käytetyistä LED lampuista ja aurinkopaneeleista. Kirjallisuuskatsauksessa tutkittavat menetelmät ovat keskittyneet edellä mainituissa laitteissa esiintyvien galliumnitridin tai galliumarsenidin kierrätykseen. Erotukseen käytettäviä prosesseja tarkastellaan ja vertaillaan keskenään, esimerkiksi saannon perusteella ja pohditaan soveltuvuutta isomman mittakaavan teolliseen käyttöön. Tutkimuksia on etsitty tarjolla olevista tietokannoista, sekä Googlesta käyttäen aiheeseen liittyviä hakutermejä. Tietokantoina on käytetty muun muassa LUT Finnaa, Scifinderia, Scopusta ja Researchgatea.

2. Katsaus galliumin kulutukseen

Elektroniikan määrä yhteiskunnassa kasvaa koko ajan ja sitä kautta kasvaa myös siitä syntyvän jätteen määrä, sekä raaka-aineiden kysynnän määrä. Sähkö- ja elektroniikkajätteen (WEEE) määrän on arvioitu kasvavan noin 3–5 % per vuosi, tehden siitä nopeimmin kasvavan jätteen virran (Cucchiella et al., 2015). Suuressa jätemäärässä kuitenkin liikkuu myös suuri määrä rahaa. Kierrättämällä jätteessä kulkevat arvokkaat metallit voidaan myös tarjota vastaus harvinaisia metalleja tarvitsevien komponenttien raaka-ainepulaan.

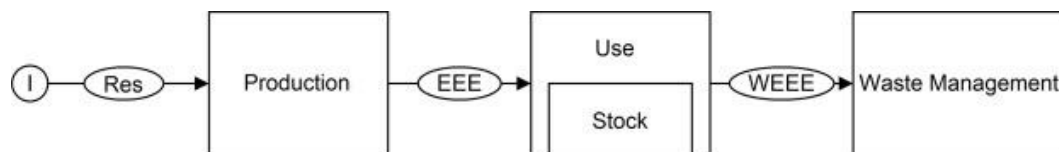
Ongelman ratkaisua voitaisiin lähestyä kiertotalouden kannalta, jolloin kierrätettyä galliumia saataisiin suoraan raaka-aineiksi sen sijaan, että suurin osa päätyisi jätteeksi (Reuter et. al. 2015). Koska elektroniikkajätteen kierrätyksen teollistamiseen tarvitaan taloudellista kannattavuutta ja tutkimustyö pitäisi siirtää laboratorion teollisen mittakaavan prosesseihin, pidettiin vuonna 2012 Saksassa konferenssi, jossa esiteltiin projekti, nimeltä cycLED (Bergamos et. al. 2012). Projektissa oli mukana niin elektroniikka, kuin valaisinbisneksestä tuttuja yhtiöitä, sekä teknologian instituutteja ja yliopistoja. Projektin tavoitteena oli osallistua kehitystyöhön, jonka avulla Euroopan kasvavat LED-markkinat eivät kuluttaisi galliumvarantoja loppuun. Tämä saavutettaisiin tarjoamalla ratkaisuja tehokkaampaan materiaalien käyttöön ja avata LED-valojen kierrätyksen potentiaali.

Kierrätyksen potentiaalia voidaan ajatella niin raaka-aineiden riittämisen kannalta, kuin rahallisen tuoton kannalta. Galliumin tilanteessa kierrättäminen on välttämätöntä, jos galliumia aiotaan käyttää puolijohteissa, mutta kierrätys voisi olla myös taloudellisesti kannattavaa. Galliumin kierrätyksen tärkeyttä voidaan perustella tämänhetkisen galliumin kulutuksen määrällä ja jätteeksi jäävän galliumin määrällä. Cucchiella et al. (2015) ovat listanneet tutkimuksessaan WEEE:n kierrättämisestä vuonna 2015 eri metallien hintoja markkinoilla ja tämän pohjalta laskeneet arvioita eri laitteiden ja osien kierrättämiselle. Cucchiella et. al. (2015) on ennustanut LED-televisioiden muodostaman jätteen määrän nousevan vuodesta 2014 vuoteen 2020 mennessä 10 kilotonnista 504 kilotonniin Euroopan alueella. LED-televisiot sisältävät galliumia noin 0,005 grammaa per laite ja yhden LED-televisio on arvioitu painavan noin kymmenen kiloa. Näin ollen galliumia LED-televisioiden muodostamasta jätteessä olisi vuoden 2014 tilastojen mukaan noin 5 kiloa. Galliumia esiintyy kuitenkin myös muissa

laitteissa, mikä nostaa jätteessä olevan galliumin määrää. Jättemäärän noustessa jätteessä on lopulta enemmän galliumia kuin mitä teollisuus tarvitsee vuodessa. Jos jätteen määrää verrataan nykyiseen kulutukseen, USGS:n (2019) tilastojen mukaan Yhdysvalloissa vuonna 2018 teollisuudessa käytettiin galliumia 33 000 kiloa. Kokonaisuudessaan vuonna 2018 tuotettiin päätuotteena 410 tonnia galliumia.

Galliumin hinta vuonna 2015 on ollut 180 e/kg. Jätteen määrän kasvusta voidaan huomata, että jo televisioiden osalta galliumia on jätteessä paljon. Kun ottaa huomioon myös muun elektroniikan, jossa galliumia käytetään, tulee elektroniikkajätteessä olevan galliumin määrä ylittämään tuotannossa käytetyn galliumin määrän. Jätteen kierrättämisellä saadulla galliumilla olisi ainakin Cucchiella et. al. (2015) tutkimuksen mukaan markkinoita, tai vastaavasti valmistajien osalta mahdollisuus laskea kokonaiskustannuksia tuotteiden valmistamisessa käyttämällä kierrätettyjä raaka-aineita.

Kuvassa 1 esitetään galliumin elinkaari. Alussa gallium käytetään pääresurssina tuotannossa, jonka jälkeen gallium on osa tuotetta (EEE). Tuote siirtyy käytön ja varastoinnin kautta jätteenä (WEEE) jätteiden käsittelyyn. Jätteiden käsittelyssä elektroniikka puretaan ja suurin osa komponenteista käsitellään ja materiaali kierrätetään, mutta galliumille kierrätysprosessia ei ole. Tästä syystä gallium jää hävitettäviin komponentteihin, eikä päädy kiertoon muiden aineiden tavalla. (Ueberschaar, Otto & Rotter, 2017)



Kuva 1 Galliumin elinkaari (Ueberschaar, Otto & Rotter, 2017)

3. GaN liuotus elektroniikkajätteestä ja elektroniikkajätteen esikäsittely

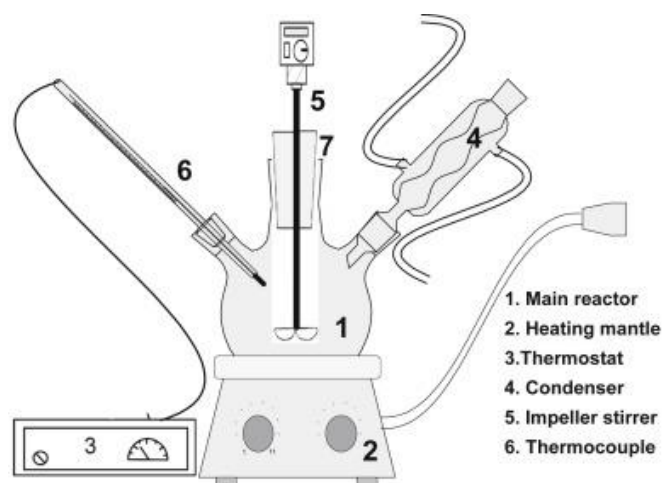
Galliumin talteen otossa jättemateriaaleista tutkitut menetelmät ovat hyvin samanlaisia. Erotusmenetelminä on käytetty lähinnä liuottamista, mutta myös pyrolyysiä on kokeiltu galliumin erotukseen (Zhan et al., 2015). Liuotusprosessissa on tutkittu erikseen galliumin liuotusta MOCVD-pölystä tai LED-valoista. Potentiaalisina vaihtoehtoina on käytetty myös bioliuotusta. Liuotusta on tutkittu pääsääntöisesti loppuun käytetyistä LED valoista, sekä niiden valmistuksessa syntyvästä pölystä, joka sisältää suuria pitoisuuksia galliumia erilaisina yhdisteinä (Swain, B., 2015a).

LED-valojen valmistuksessa syntyvää pölyä kutsutaan MOCVD-pölyksi johtuen siitä, että valmistustekniikkaa kutsutaan MOCVD:ksi. MOCVD on tekniikka, jota on käytetty ledien aktiivisten kerrosten epitaksiaalinen nostamiseen. Prosessissa syntyvä pöly sisältää galliumia lähinnä galliumnitridinä (GaN) ja galliumia voidaan ottaa talteen liuottamalla pölyä happoon. (Swain, Basudev, 2015).

Yllä kuvatussa liuotuksessa happona on yleisimmin käytetty suolahappoa (HCl), typpihappoa (HNO₃) ja rikkihappoa (H₂SO₄). Myös bakteereita on kokeiltu galliumin erotuksessa ledeistä tuotetusta jauheista. Bakteereita on käytetty yleisesti hydrometallurgisessa teollisuudessa, esimerkiksi kuparin kasaliuotuksessa Kiinassa (Wen, 2010).

3.1 Galliumin erotus galliumnitridiä sisältävästä elektroniikkajätteestä liuottamalla

Liuotuksessa on keskitytty pääsääntöisesti galliumin erotukseen MOCVD-pölystä, jossa galliumnitridi esiintyy kahdessa muodossa, GaN ja Ga_{0.97}N_{0.9}O_{0.09}. Galliumin erotusta MOCVD-pölystä on tutkittu kuvassa 2 esitetyssä koelaitteistossa. Laitteiston pääreaktorina toimii kolmikaulakolvi. Kokeissa käytettiin useita eri happoja ja uuton jälkeen hapon galliumpitoisuus määritettiin ICP-AES laitteistolla. Happoina tutkimuksessa käytettiin suolahappoa (HCl), rikkihappoa (H₂SO₄) sekä typpihappoa (HNO₃). (Swain 2015).



Kuva 1 Koelaitteisto, jolla Swain (2015) tutki MOCVD-pölyn liuottamista mineraalihappoon

Swainin (2015) tutkimuksen ensimmäisessä kokeessa huomattiin, että vain $\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.9}\text{O}_{0.09}$ liukenee happoon, jättäen liuenneen galliumin määrän hyvin pieneksi. Parhaiten gallium liukeni suolahappoon, jota käytettiin tutkimuksen lopuissa kokeissa. Kokeita jatkettiin muuttamalla suolahapon väkevyyttä ja liuotusaikaa, mutta galliumia saatiin liukenemaan vain 34-39 %. MOCVD-pölyn määrän muutoksen vaikutusta tutkittiin myös, mutta galliumin saanto jäi parhaimmillaan 48 %:iin. Lämpötilan nousun havaittiin vaikuttavan galliumin liukenemiseen positiivisesti. Aikaisemmista kokeiden perusteella valituista optimaalisista olosuhteista liuenneen galliumin määrä saatiin nostettua 43 %:sta 64 %:iin lämpötilan noustessa 25 °C:sta 100°C:een (Swain, 2015).

Tutkimuksessa viimeisenä tutkittiin katalyyttien vaikutusta galliumin liukenemiseen. Tutkimuksessa käytetyt katalyytit olivat vetyperoksidi, sooda, natriumnitraatti ja typpihappo. Typpihappoa voitiin käyttää katalyyttinä kokeessa, koska kokeiden happona toimi 4 M suolahappo. Kokeessa MOCVD-pölyä oli 50 g/l ja koe suoritettiin 100 °C lämpötilassa. Kaikki katalyytit tehostivat galliumin liukenemistä, mutta natriumnitraatilla päästiin jopa 89 % tulokseen (Swain, 2015). Koska tutkimuksessa ei mainita mitään GaN:n liukenemisestä, voidaan olettaa, että lämpötilan nousun, galliumin pitoisuuden ja katalyytin tehostaneen vain $\text{Ga}_{0.97}\text{N}_{0.9}\text{O}_{0.09}$:n liukenemistä happoon.

Jo ennestään kaivosteollisuuskäytössä olevaa bioliuotusta on myös kokeiltu galliumin liuotuksessa. Bioliuotuksessa on kyse bakteerien hyödyntämisessä halutun metallin erotuksessa

kiintoaineesta. Kyseistä metodia on hyödynnetty esimerkiksi nikkelin rikastamisessa. Bioliuotusta voidaan toteuttaa reaktoreissa tai kasaliuotuksena. Reaktoreissa olosuhteita voidaan muuttaa bakteereille sopiviksi ja näin voidaan kompensoida esimerkiksi kiintoaineen koostumuksen aiheuttamaa happamuuden muuttumista. Toinen yleisesti käytetty tapa on käyttää eräänlaisia altaita, joihin liuotettava kiintoaine vietään. Tässä kasaliuotuksessa kutsutussa menetelmässä bakteerit ovat valmiina altaissa.

Pourhossein (2018) on tutkinut bioliuotuksen käyttämistä galliumin erottamisessa murskatuista LED-valoista. Tutkimuksessa käytetään bioliuotuksessa tunnettua bakteerilajia *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Kokeessa tutkittiin myös sopeutettujen ja sopeuttamattomien bakteerien välistä eroa. Sopeuttamisella tarkoitetaan sitä, että bakteerikantaa altistetaan sille haitallisille aineille tai yhdisteille, joita kulkeutuu prosessissa bioliuotukseen. Sopeutuksen tarkoituksena on luoda bakteerikanta, joka pystyy selviämään sille haitallisten aineiden kanssa.

Tutkimuksessa sopeutuneilla bakteereilla kokeiltiin viittä eri LED-pölyn konsentraatiota sisältävää lietettä. Liuosten konsentraatiot olivat 5 g/l, 10 g/l, 15 g/l, 20 g/l ja 25 g/l. Jotta pölyn vaikutusta bakteereihin voitaisiin tutkia tarkemmin, sopeutuneita ja ei-sopeutettuja bakteereita pidettiin myös liuoksissa, joissa LED-pölyä ei ollut. Näin voitiin seurata LED-pölyn vaikutusta mm. bakteerikantoihin. Tutkimuksessa todettiin, että konsentraation kasvaessa niin bakteerikannan lisääntyminen kuin lepoaika kasvaa. 20 g/l konsentraatiolla sopeutuneet bakteerit pystyivät erottamaan 60 % galliumista ja ylläpitämään erotukseen tarvittavaa populaatiota. 25 g/l konsentraatiolla liuokseen vapautuu liikaa bakteereilla haitallisia aineita, jolloin populaatio kuolee ja lepoaika kasvaa huomattavasti. Ei-sopeutuneilla bakteereilla 20 g/l liuoksessa galliumia saatiin erotettua vain 34%. (Pourhossein, 2018).

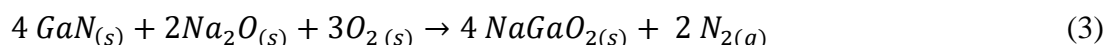
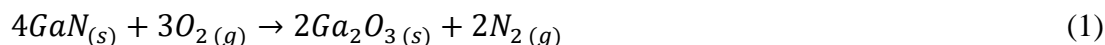
Kun verrataan liuotusmenetelmiä, on happoon liuottaminen optimoituina tehokkaampaa kuin bioliuotus. Optimoituna happoon liuottamalla saatiin 89 % galliumista liuotettua, kun bioliuotuksella taas vain 60 %. Jos tarkastellaan happoon liuotusta niin, ettei prosessia ole optimoitu tai toteutettu pienemmällä hapon vahvuudella, olisi bioliuotus parempi vaihtoehto. Vaikka bioliuotus on prosessina vielä kokeiluvaiheessa, ei sen potentiaalia liuotuksessa kannata unohtaa. Swainin (2015) tutkima liuotus optimoituina on kuitenkin lupaava menetelmä galliumin liuotukselle.

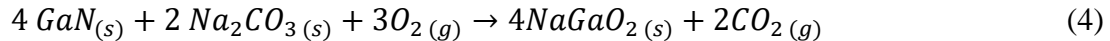
3.2 Elektroniikkajätteen esikäsittelyn vaikutus galliumnitridin liuotukseen

LED-valojen liuottamista happoon on tutkittu eniten sen tehokkuuden takia. Ongelmana kuitenkin on ollut galliumnitridin (GaN) heikko liukeneminen käytettyihin happoihin, verrattuna muihin galliumia sisältäviin yhdisteisiin. Swain (2015) on tehnyt jatkotutkimusta siitä, kuinka galliumnitridin saataisiin helpommin erotettua LED-valojen murskeesta. Tutkimuksessa seosta esikäsiteltiin sekoittamalla seos soodaan (Na_2CO_3), jauhamalla myllyssä ja tämän jälkeen hehkuttamalla seos. Esikäsittelyn jälkeen seos uutettiin ja tuloksia verrattiin esikäsittelemättömän pölyn uuton tuloksiin.

Edellämämainitun tutkimuksen esikäsitelyssä jauhamisaika ja jauhamisnopeus pysyivät samana, mutta hehkuttamisen lämpötilan muutoksilla pyrittiin hakemaan erilaisia tuloksia. Kaikki näytteet sekoitettiin soodaan 1:1 ja seos jauhettiin kuulamyllyssä 150 rpm 24 tuntia. Jauhatuksen jälkeen seoksen annettiin kuivua kuusi tuntia $60\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa. Uunissa hehkutus toteutettiin $800\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$:n välillä niin, että uunin lämpötilaa nostettiin $10\text{ }^\circ\text{C}$ minuutissa. Esikäsitelyn vaikutuksia liuotukseen tutkittiin samalla laitteistolla, joka on kuvattu kuvassa 1. (Swain, B., 2015b).

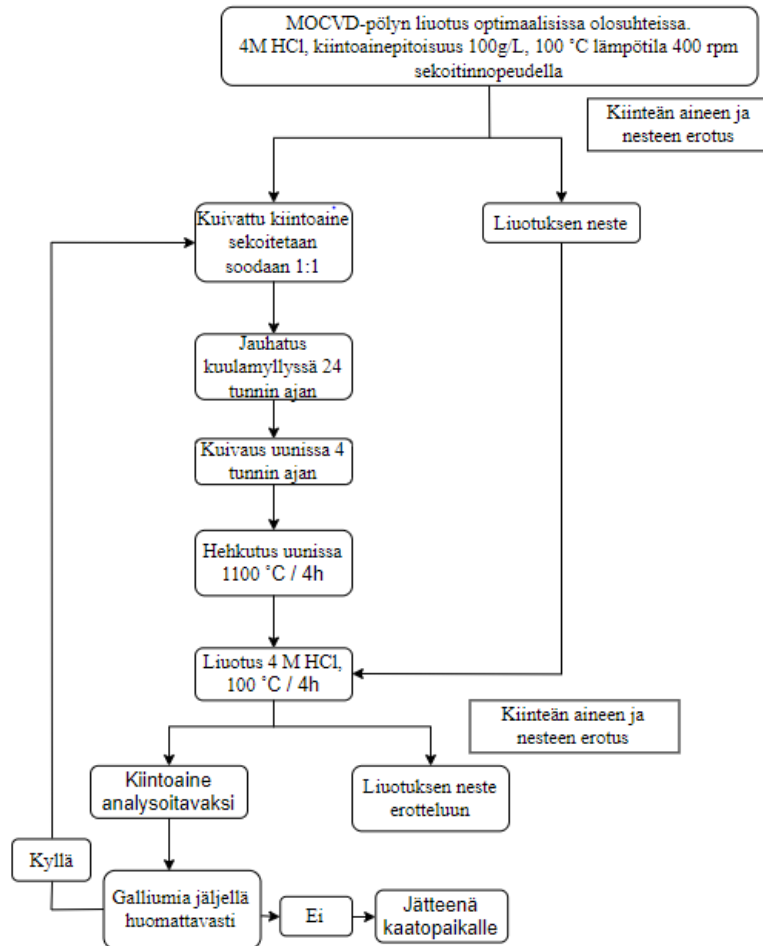
Hehkutuksen aikana galliumnitridiä sisältävä LED-valojen murske ja sooda reagoivat keskenään, jolloin gallium reagoi hapen kanssa muodostaen gallium(III)oksidia. Seuraavat reaktioyhtälöt kuvaavat galliumnitridin muuttumisen gallium(III)oksidiksi (Ga_2O_3), tai vaihtoehtoisesti NaGaO_2 :ksi hehkuttamisen aikana. Yhtälöissä 1-4 on kuvattu hehkuttamisen aikana tapahtuva NaGaO_2 :n muodostuminen. Gallium(III)oksidi sekä NaGaO_2 liukenevat uutossa käytettäviin happoihin helpommin, mikä parantaa galliumin saantoa LED-valojen murskeen uutossa.





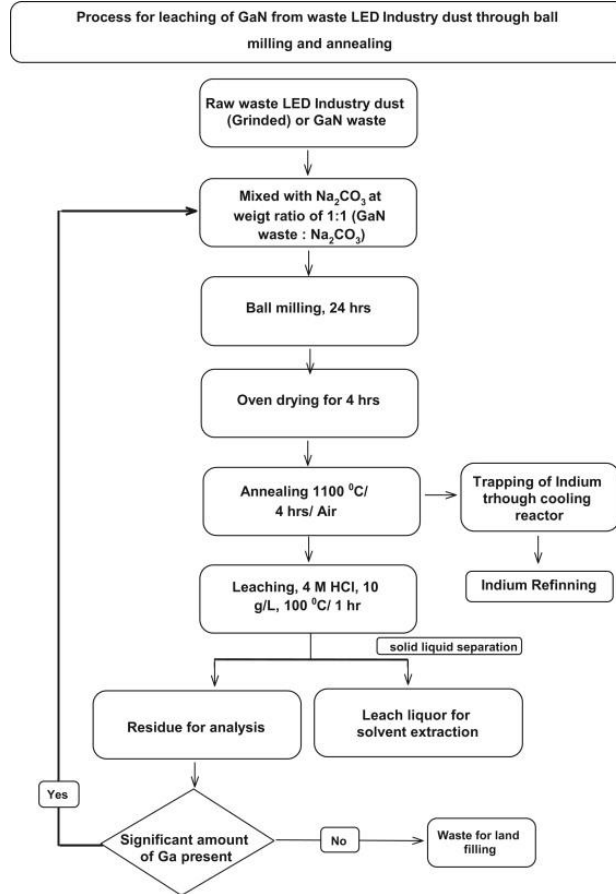
Hehkutuksen lämpötilaa tutkiessa uunin lämpötilaa nostettiin 800 °C:sta 1200 °C:een, hehkutuksen vaikutusta galliumin yhdisteisiin kokeiltiin niin esikäsitellyllä kuin esikäsittelemättömällä GaN-pölyllä. Kokeessa huomattiin, että esikäsittelemättömässä pölyssä gallium siirtyy galliumnitridistä gallium(III)oksidiksi aikaisemmin kuvatun reaktion mukaisesti noin 1100 °C:n lämpötilassa. Esikäsitellyn pölyn massahäviöstä voidaan päätellä, että galliumnitraatin ja soodan seoksessa tapahtuu hiilidioksidin poistuminen, jolloin GaN muuttuu NaGaO₂:ksi. Tämä reaktio tapahtuu lämpötilavälillä 400-1000 °C:sta. NaGaO₂ on kuitenkin helpompi liuottaa kuin galliumnitraatti, joten hehkutuksessa käytetään 1100 °C:n lämpötilaa, jota käytetään molemmissa ehdotetuissa prosesseissa. (Swain, 2015)

Kuvassa 3 esitetään prosessikaavio esikäsitelylle, joka koostuu kahdesta vaiheesta. Ensimmäisessä vaiheessa MOCVD-pöly liuotetaan aikaisemmin sille määritetyissä optimiolosuhteissa. Liuotuksen jälkeen pöly esikäsitellään soodan ja kuulamylyn avulla. Esikäsitelyn jälkeen pölyä liuotetaan uudestaan, jotta mahdollisimman paljon galliumia saataisiin otettua talteen. Ensimmäisestä liuotuksesta otetaan talteen neste, joka koostuu suolahaposta, liuennesta indiumista ja pienistä määristä liuennutta galliumia. Liuosta käytetään uudelleen toisessa liuotuksessa, jolloin loppu gallium liuotetaan suolahappoon. Tämän jälkeen liuos otetaan talteen ja siitä voidaan erotella liuenneet metallit.



Kuva 2 1. ehdotus esikäsitellylle, mukailtu tutkimuksesta (Swain, 2015)

Kuvassa 4 esitetty prosessi on periaatteeltaan sama kuin ensimmäinen prosessi, mutta siinä käsiteltävä jäte esikäsitellään suoraan soodalla ja kuulamylyllä, jonka jälkeen gallium erotetaan liuottamalla happoon.



Kuva 3 2. prosessiehdotus esikäsitteilylle (Swain, 2015)

Kahden prosessin suurin ero tulee ensimmäisen liuotuksen aikana, jossa indium sekä osa galliumista saadaan talteen. Ensimmäistä vaihtoehtoista prosessia on tarjottu taloudellisempänä ja ekologisempänä vaihtoehtona verrattuna toiseen vaihtoehtoiseen prosessiin. Suurimmaksi osaksi tämä johtuu siitä, että ensimmäisessä liuotuksessa saadaan talteen suurin osa indiumista. Galliumin saantoon liuotus ennen esikäsitteilyä ei vaikuta paljoa, koska gallium erottuu helpommin esikäsitteilyn jälkeen. (Swain, 2015). Jos esikäsitteilyä tarkastellaan pelkästään galliumin erotuksen suhteen, ei esikäsitteilyprosessin valinnalla olisi suurta vaikutusta, koska molemmilla esikäsitteilyprosesseilla päästiin 74 % saantoon liuotuksen jälkeen.

Esikäsitteilyä on myös lähestytty toisenlaiselta kannalta. Nagy (2017) on päättänyt lähestyä liuotusprosessia ajatellen LED-valojen rakennetta ja siinä esiintyviä yhdisteitä. Esikäsitteilyyn voitaisiin lisätä mekaaninen esikäsitteily ennen kemiallista esikäsitteilyä, jotta LED-valoista voitaisiin saada enemmän tärkeitä metalleja talteen. Tätä ehdotusta on perusteltu sillä, että

kemiallinen esikäsitteily saattaa kärsiä vieraista aineista, joita LED-valojen rakenne sisältää. Mekaaninen esikäsitteily voisi poistaa nämä kemialliselle esikäsitteilylle haitalliset aineet ja näin tehostaa kemiallisen esikäsitteilyn hyötyjä. (Nagy, 2017).

Mekaanisessa esikäsitteilyssä on siis tarkoitus vapauttaa LED-valon galliumia sisältävä osa ja erottaa se muista LED-valon osista. Ensin LED-valot murskataan vasaramurskaimella 1 millimetrin sihdin läpi. Murskaimen läpi tulleesta jauheesta erotetaan karkea aines (>1mm) ja hieno aines (<106µm). Erottelu tehdään sillä periaatteella, että galliumia sisältävä osa jää tälle välille. Kun karkea ja hieno aines on eroteltu muusta aineksesta, erotetaan jäljelle jääneestä aineksesta sähköä johtava aines elektrostaattisella erottimella. Koska galliumia sisältävä siru ei johda sähköä, saadaan kuparia sisältävät metalliset osat poistettua murskasta ja kierrätettyä. Mekaanisessa esikäsitteilyssä aines ajettiin elektrostaattiseen erottimeen kolmessa osassa. Erottimen läpäissyt aines siirtyi suoraan kemialliseen esikäsitteilyyn, kun taas erottimeen jäänyt aines ajettiin kahdesti erottimen läpi. Tämä tehtiin siksi, että gallium saatiin varmasti prosessissa eteenpäin. Kemiallinen esikäsitteily mukailee aikaisemmin käytyä esikäsitteilymenetelmää. Esikäsitteilyn jälkeen aines liuotettiin 4 M suolahappoon 80 °C:ssa, kiinteän aineen konsentraation ollessa 20 g/l. Liuotusaika oli kaksi tuntia, jonka jälkeen galliumia sisältävä happo erotettiin liukenemattomasta aineksesta. (Nagy, 2017).

Etuna Nagyn (2017) esikäsitteilyssä Swainin (2015) esikäsitteilyyn on se, että kemialliseen esikäsitteilyyn ja kiinteän aineen liuotukseen pääsee vähemmän epäpuhtausmetalleja, kuten kuparia, kultaa ja hopeaa. Nämä metallit voidaan myös ottaa talteen ja kierrättää. Vaikkakin Nagyn (2017) jatkaa esikäsitteilyä samantapaisella prosessilla kuin minkä Swain (2015) on kehittänyt, on kaksivaiheisesta esikäsitteilystä hyötyä. Tutkimuksen lopputuloksena oli se, että 99,52 % galliumista liukeni kiinteän aineen uutossa käytettyyn suolahappoon.

3.3 Paineistettu galliumnitridin liuotus elektroniikkajätteestä

Kuten on todettu, galliumnitridin esikäsitteily vaikuttaa siihen, kuinka helposti gallium liukenee happoon. Liuotuksen tehostamiseen on myös kokeiltu katalyyttejä, mutta uutena asiana on kokeiltu paineen vaikutusta liuotukseen. Chen et. al. (2018) ovat tehneet tutkimuksen aiheesta. Tutkimuksessa galliumnitridi jätettä esikäsiteltiin jauhamalla kuulamylyssä isopropanolin

kanssa. Tämän jälkeen jauheen annettiin kuivua ja tutkittiin paineen vaikutusta useammilla eri hapoilla, sekä paineilla (Chen et. al. 2018).

Alussa liuotusta kokeiltiin ilmanpaineessa 10-molaarisissa suolahapossa, typpihapossa, rikkihapossa ja vetyfluoridissa. Kokeessa paine oli ilmanpaine ja lämpötila välillä 25-90 °C:ta. Kuten aiemmin Swain (2015) totesi tutkimuksissaan, ei liuotus ollut tehokasta. Tässä tapauksessa samoilla hapoilla kuin Swainin tutkimuksessa saatiin talteen parhaimmillaan vain 3,28 % galliumista. Ilmanpaineessa liuotusta tehostettiin emäksillä, jolloin tuloksissa päästiin parhaimmillaan 73,3 % tulokseen. (Chen et. al. 2018)

Paineistettua liuotusta testattiin erivahvaisilla suolahapoilla, paineen ollessa 23 atm. Normaali ilmanpaineen ja paineistetun liuotuksen tuloksia vertailtiin keskenään. Tuloksista nähtiin, että normaalissa ilmanpaineessa galliumia saatiin liuotettua vain hyvin pieniä määriä väkevillä suolahapon konsentraatioilla. Kun paine nostettiin 23 atm (220 °C:ta), saatiin galliumista talteen jopa 98 %, jolloin suolahapon konsentraatiota voitiin laskea huomattavasti. Lopuissa kokeissa käytettiin 0,25-molaarista suolahappoa. (Chen et. al. 2018)

Kun voitiin todeta, että myös teollisuuden kannalta järkevä 0,25-molaarinen suolahappo pääsee hyviin tuloksiin galliumin liuotuksen kannalta, lähti Chen et. al. (2018) selvittämään GaN-jauheen konsentraation vaikutusta galliumin erotuksessa. Kokeissa huomattiin, että 23 atm paineessa tapahtuvassa liuotuksessa pölyn konsentraatiota liuoksessa voitiin nostaa 30 mL/g, ennen kuin galliumin saanto tasaantui. Näin ollen optimaaliseksi GaN-pölyn määräksi valittiin 30 mL/g. (Chen et. al. 2018)

Prosessia optimoitiin myös paineen puolesta. Kun oikea hapon vahvuus ja GaN-pölyn konsentraatiot on optimoitu, voidaan katsoa, miten paine vaikuttaa liuotukseen. Tähän mennessä liuotus on toteutettu 23 atm paineessa (220 °C:ta). Paineen nostamisen vaikutusta tutkittiin lämpötilan nostamisella. Kokeessa lämpötilaa nostettiin 150 °C:sta 230 °C:een. Saaduista tuloksista todettiin, että 200 °C (15 atm) on sopiva lämpötila paineistetulle liuotukselle. 150-200 °C:n aikana liuenneen galliumin määrässä tapahtuu selvää muutosta (20-98 %), mutta 200-230 °C:n välillä liuenneen galliumin määrä ei juurikaan muutu. (Chen et. al. 2018)

Lopulta Chen et. al. (2018) optimoivat vielä reaktioaikaa käyttäen saatuja parametrejä. Aikaisemmin liuotukset on toteutettu 4 tunnin reaktioajalla. Kokeessa pidettiin 0,25 molaarinen suolahappo, 30 mg/l konsentraatio GaN-jauhetta, sekä 200 °C:n lämpötila. Reaktioaikaa tutkittiin välillä 50–300min. Kokeesta todettiin, että aiemmin optimoiduilla parametreillä optimaalinen reaktioaika olisi 180 minuuttia. välillä 50–180 minuuttia tapahtuu huomattavaa muutosta liuotetun galliumin määrässä, mutta 180 minuutin jälkeen liuotetun galliumin määrässä ollaan päästy lähelle 98%, eikä tulos juurikaan muutu reaktioajan edetessä. Chen, et. al. (2018). Optimoituna paineistetulla uutolla saataisiin galliumista 98,46% talteen. Optimaalisessa prosessissa käytetään 0,25-molaarista suolahappoa, galliumnitridiä lisätään 30 mg/l, liuotuksen paine on 15 atm (200 °C) ja reaktioaika on 180 minuuttia.

Jos paineistettua liuotusta verrataan Swainin (2015) optimoimaan liuotusprosessiin, päästään paineistetulla liuotuksella 89%:sta 98 %:iin, jolloin kyseessä on melkein kymmenen prosenttiyksikön muutos. Koska Chen et. al. (2018) tutkimuksessa kuitenkin esikäsiteltiin GaN-pöly, kannattaisi tuloksia verrata esikäsiteltyyn prosessiin. Swainin (2015) esikäsitelyprosessit antoivat lupaavia tuloksia, mutta eivät yllä paineistetun tai mekaanisesti esikäsitellyn LED-pölyn liuotuksen tuloksiin. 4 M suolahappoon 100 °C:n lämpötilassa 73,68 %, kun LED-pöly oli hehkutettu 1100 °C lämpötilassa. Tulos on huomattavasti vähemmän kuin muilla liuotusprosesseilla. Jos ajatellaan myös käytännön sovellusten kannalta, paineistettu liuotus on helpompi toteuttaa kuin Swainin liuotusprosessi esikäsitelyineen, johtuen käytettyjen happojen vahvuuksista. Nagy (2017) on suunnitellut kaksivaiheisen esikäsitelyn, jossa LED-valoille suoritetaan mekaaninen esikäsitely ennen kemiallista esikäsitelyä. Esikäsitelyjen avulla galliumia saatiin liuotettua 99,5 % murskeesta, mikä on hieman parempi kuin Chen et al. (2018) prosessi. Nagyn prosessissa liuotus tapahtuu erittäin vahvaan suolahappoon, kun taas Chen on saanut suolahapon väkevyyden laskemaan järkeviin arvoihin. Onkin siis pohtimisen arvoista, kumpi prosesseista on helpompi toteuttaa teollisuudessa. Sekä Chen et. al. (2018) kehittänyt paineistettu uutto, että Nagy (2017) tutkima kaksivaiheinen esikäsitely saivat lähes kaiken galliumin liukenemaan happoon, jolloin nämä kaksi prosessia olisivat hyvät vaihtoehdot liuotusprosessille.

3.4 Galliumnitridin liuotusprosessien vertailu

Galliumin erotuksessa on tutkittu kahta hydrometallurgista tapaa, liuotusta väkevällä hapolla, sekä bioliuotusta. Menetelmien ero on se, että bioliuotuksessa liuotuksen tekevät bakteerit, hapolla liuottaessa happo. Hapolla liuottamiseen on myös tutkittu paineen vaikutusta, jotta galliumia saataisiin erotettua helpommin. Esikäsittelemenetelmiä ja sen vaikutuksia on myös tutkittu. Esikäsittelestä on voitu todeta, että gallium saadaan helpommin talteen, kun galliumnitridistä pyritään saamaan joko gallium(III)oksidia, tai NaGaO_2 :ta, joista gallium liukenee helpommin. Jos mietitään liuotusprosessia kokonaisuutena, johon kuuluu jätteen esikäsitteily sekä liuotus, voidaan jo tutkituista menetelmistä yrittää muodostaa kokonaisuuksia.

Kolmen esitellyn esikäsitteilyn vaikutuksia Swain (2015) liuotusprosessiin on jo tutkittu, ja niillä on päästy hyviin tuloksiin. Nagy (2017) kaksiosaisen esikäsitteilyprosessin, jossa jäte käsitellään ensin mekaanisesti, sitten kemiallisesti, on todettu parantavan Swainin (2015) liuotusprosessissa galliumin saantoa, jolloin galliumia saatiin talteen 99,5 %. Prosessin huonona puolena on itse liuotuksen vaatimat olosuhteet. Jos otetaan Nagyn suunnittelema esikäsitteilyprosessi ja sovellettaisiin sitä esimerkiksi paineistettuun liuotukseen, joka voisi olla helpompi toteuttaa teollisesti, voidaan ajatella, että tulokset olisivat paremmat. Paineistetun liuotuksen tutkimuksessa ei ole kerrottu tarkkaan, missä muodossa gallium on. Swain (2015) kuitenkin osoittaa, että myös Nagyn (2017) käyttämiin happoihin gallium liukenee helpommin gallium(III)oksidina tai NaGaO_2 :na. Jos uutossa gallium olisi edelleen galliumnitridinä, voitaisiin liuenneen galliumin määrää nostaa hieman, tai vaihtoehtoisesti saada liuotukseen määritettyjä optimiolosuhteita helpommin saavutettaviksi.

4. Galliumin jatkokäsittely galliumnitridin liuotuksen jälkeen

Suurin osa galliumnitridin liuotuksen jälkeisen jatkokäsittelyn prosesseista noudattaa samaa kaavaa. Prosesseissa gallium erotetaan haposta selektiivisesti neste-nesteuutolla, jonka jälkeen gallium strippataan orgaanisesta faasista. Orgaaninen faasi koostuu laimentimesta, sekä uuttoreagenssista. Strippauksen jälkeen talteen saadaan puhdasta galliumia, joka voidaan sittemmin käyttää uudestaan elektronisissa komponenteissa. Jatkokäsittelyssä ollaan tutkittu niin hydrometallurgisessa teollisuudessa yleisesti käytettyjä yksikköoperaatioita, kuin

uudenlaisia lähestymistapoja. Esimerkiksi useat fosforihappopohjaiset Cyanex-yhdisteet ja ioninvaihtohartsit ovat käytössä teollisuudessa ja ovat saatavilla kaupallisesti.

4.1 Galliumin talteenotto neste-nesteuutolla

Kun gallium on saatu talteen kiinteän aineen uutolla, voidaan gallium erottaa haposta neste-neste uutolla. Neste-neste uuttoa on tutkittu alkyylifosfiinyhdisteillä, Gupta (2007) on tutkimuksessaan käsitellyt Cyanex 923:n käyttöä neste-neste uutossa, jossa galliumia erotetaan suolahaposta. Cyanex 923 on sekoitus neljää eri trialkyylifosfiinioksidia. Muita Cyanex-yhdisteitä, joiden potentiaalia galliumin erotukseen on tutkittu, ovat bis(2,4,4-trimetyylipentyyli) fosfiinihappo Cyanex 272 (Gupta et. al. 2007), bis(2,4,4-trimetyylipentyyli) oktyylifosfiinioksidi Cyanex 925 (Ahmed, 2013), tri-oktyylifosfiinihappo Cyanex 921 (Mishra et. al. 2000) ja LIX 26 (Bhattacharya et. al. 2003).

Laimennin on aine, jolla voidaan ohentaa toista, liian paksua nestettä. Muulloin neste olisi liian jäykkää kulkemaan putkien läpi, tai vaatisi suuremman työntövoiman esimerkiksi pumpusta. Laimentimen avulla nestettä voidaan ohentaa, mutta laimentimesta riippuen se voi vaikuttaa aineen ominaisuuksiin, tässä tilanteessa Cyanex-yhdisteiden galliumin talteenottokykyyn.

Cyanex 923:n laimentimena kokeiltiin useita eri orgaanisia aineita, jotka nähdään taulukosta I. Tuloksista todettiin, ettei uuttoaajan pidentämisellä ja dielektrisyyskertoimella tai laimentimen kemiallisella luonteella ei ole korrelaatiota. Tätä tutkittiin vaihtamalla laimenninta ja tutkimalla sen vaikutusta galliumin saantoon. Laimentimena toimivat n-heksaani, kerosiini 160-200 celsiusen lämpötilassa, tolueeni, ksyleeni, bentseeni ja nitrobentseeni. N-heksaanilla ja kerosiinilla saatiin parhaimmat tulokset (taulukko I). Erot tolueeniin ja bentseeniin olivat kuitenkin hyvin vähäisiä, vain muutaman %-yksikön luokkaa, mutta tutkimuksen loput kokeet tehtiin käyttäen tolueenia laimentimena. (Gupta, 2007)

Taulukko I Laimentimien ominaisuudet. Koeolosuhteet: Cyanex 923 0,2 mol/L. Galliumia $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. HCl 1 mol/L. Mukailtu tutkimuksesta (Gupta, 2007)

| Laimennin | Dielektrisyyskerroin | %- erotus Cyanex 923 |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| N-heksaani | 2.0 | 70±1 |
| Kerosiini (160°-200°C) | 2.0 | 71±1 |
| Tolueneeni | 2.2 | 62±1 |
| Ksyleeni | 2.2 | 67±1 |
| Bentseeni | 2.4 | 69±1 |
| Nitrobentseeni | 35.7 | 38±1 |

Cyanex 272:n tapauksessa laimentimien vaikutusta testattiin hieman erilaisissa olosuhteissa, joten ne esitetään taulukossa II. Taulukosta II nähdään, että Cyanex 272 toimii hyvin useiden laimentimien kanssa. Kuten myös Cyanex 923:n kanssa, myös Cyanex 272:n kanssa parahiten toimii kerosiini, jota voidaan käyttää laimentimena teollisuudessa, mutta tutkimuksia jatkettiin käyttämällä laimentimena tolueenia. (Gupta et. al. 2007)

Taulukko II Eri laimentimien vaikutus galliumin erotukseen, mukailtu tutkimuksesta (Gupta et. al. 2007) Koeolosuhteet: Cyanex 272 0,5 mol/L, gallium $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, HCl 0,1 mol/L

| Laimennin | Dielektrisyyskerroin | %- erotus Cyanex 272 |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| N-heksaani | 2,0 | 95 |
| Kerosiini (160°-200°C) | 2,0 | 96 |
| Tolueneeni | 2,2 | 89 |
| Ksyleeni | 2,2 | 85 |
| Bentseeni | 2,4 | 91 |
| Nitrobentseeni | 35,7 | 87 |
| Kloroformi | 4,8 | Hydrolyysi |

Cyanex -yhdisteiden galliumin erotuskapasiteetti on tärkeä tietää, jotta prosessia voidaan optimoida galliumin saannon maksimointia varten. Tutkimuksissa on määritetty kapasiteetit Cyanex 921:lle kerosiinissa, Cyanex 272:lle tolueenissa, sekä Cyanex 923:lle ja Cyanex 925:lle

kerosiinissa. Cyanex 923 ja Cyanex 925 pystyvät ottamaan talteen maksimissaan 0,292 mol Ga/mol Cyanex 923 ja 0,44 moolia galliumia per 1 mooli Cyanex 925:tta, kun laimentimena käytetään kerosiinia. Tolueenissa Cyanex 923:n kapasiteetin on raportoitu olevan noin viidestoistaosa Cyanex 923:n molaarisesta konsentraatiostaan, eli 1 mooli Cyanex 923:a tolueenissa voisi ottaa talteen 0,066 moolia galliumia. Cyanex 272:n kapasiteetti tolueenissa on noin 1/20 osa omasta mooliosuudestaan, tarkoittaen, että 1 mooli Cyanex 272:ta voisi ottaa talteen noin 0,05 moolia galliumia. Paras talteenotto kyky on Cyanex 921:llä, jonka kapasiteetti kerosiinissa on 0,5 moolia galliumia per 1 mooli Cyanex 921:tä. (Gupta, 2007; Ahmed, 2013; Gupta et. al. 2007; Ismail et. al. 2018)

Neste-neste uuton jälkeen gallium erotetaan Cyanex-yhdisteistä strippaamalla. Tutkimuksessa Cyanex 923:n strippaamiseen on käytetty 0,1-molaarista suolahappoa, mutta tarjolla on myös muita reagensseja (Gupta, 2007). Muita potentiaalisia reagensseja ovat, typpihappo, rikkihappo, oksaalihappo, sitruunahappo, viinihappo, etyleenidiamiinitetraetikkahappo sekä vetyperoksidi.

Taulukkoon III on listattu tutkimuksissa (Gupta et. al. 2007; Gupta, 2007) eri strippausreagenssien tehokkuus, kun erotetaan galliumia orgaanisesta faasista. Taulukossa III on esitetty strippauksen tulokset Cyanex 923:sta ja Cyanex 272:sta. Cyanex 272:n kohdalla strippaukseen voidaan käyttää melkein kaikkia tarjolla olevia reagensseja, mutta paras tulos saadaan käyttämällä 0,1 -molaarista suolahappoa. Cyanex 923:n kannalta paras vaihtoehto olisi 0,1 -molaarinen oksaalihappo. Näillä reagensseilla strippauksessa päästään 96 % puhtaan galliumin saantoon.

Taulukko III Strippausreagenssien ominaisuudet. Mukailtu tutkimuksista (Gupta, 2007), sekä (Gupta et. al. 2007)

| Strippausreagenssi | % stripattu Cyanex 923 | % stripattu Cyanex 272 |
|--|------------------------|------------------------|
| 0,1 mol/L HCl | 87±1 | 96 |
| 0,5 mol/L HCl | 83±1 | 89 |
| 1 mol/L HCl | - | 87 |
| 3,0 mol/L HNO ₃ | 82±1 | 85 |
| 3,0 mol/L H ₂ SO ₄ | 69±1 | 85 |
| 0,1 mol/L oksaalihappo | 96±1 | 93 |
| 0,1 mol/L sitruunahappo | 88±1 | 86 |
| 0,1 mol/L viinihappo | 65±1 | 81 |
| 0,1 mol/L EDTA | 28±1 | 8 |
| 3% H ₂ O ₂ | 0 | 0 |

Cyanex 923:n ja Cyanex 925:n tuloksia verrataan omassa taulukossaan, koska orgaanisen faasin muodostamiseen on käytetty laimentimena kerosiinia. Taulukosta IV nähdään strippauksen tulokset. Taulukosta IV nähdään, että Cyanex 923:sta ja Cyanex 925:sta on helppo erottaa galliumia strippaamalla. Parhaat tulokset saadaan kuitenkin 1 -molaarisella ja 0,1 -molaarisella suolahapolla. Hapon väkevyys on myös suhteessa matala, joten sen käyttö teollisuudessa voisi olla mahdollista. Muuta huomioitavaa on Cyanex 923:n erot, kun laimentimena on käytetty kerosiinia ja toluenia.

Taulukko IV Galliumin saanto strippauksesta, mukailtu tutkimuksesta (Ahmed, 2013)

| Strippausreagenssi | -% Cyanex 923 | -% Cyanex 925 |
|------------------------|---------------|---------------|
| 1 M HCl | 97 | 97 |
| 0,1 M HCl | 98 | 90 |
| 1 M HNO ₃ | 90 | 88 |
| 0,1 M HNO ₃ | 91 | 87 |
| 1 M oksaalihappo | 90 | 84 |
| 0,1 M oksaalihappo | 86 | 89 |
| 1 M sitruunahappo | 90 | 79 |
| 0,1 M sitrushappo | 90 | 78 |

Cyanex 921:n tapauksessa paras tulos saatiin 4 -molaarisella typpihapolla (HNO₃), jolloin 99,8 % galliumista saatiin stripattua (Mishra et. al. 2000).

Koska teollisuudessa Cyanex-yhdisteitä käytettäisiin jatkuvasti galliumin erotuksessa, On syytä perehtyä yhdisteiden regeneroitumiskykyyn ja kuinka ne erottavat muita LED-valoista erottuvia metalleja, sekä miten nämä metallit mahdollisesti vaikuttavat lopulliseen erotusprosessiin. Stabiiliutta tutkittiin niin, että Cyanex -yhdistettä pidettiin kosketuksissa suolahapon kanssa ja galliumin talteenottoa mitattiin viiden päivän välein. Regeneroitumista mitatessa Cyanex -yhdisteellä ajettiin koestrippausyklejä, joiden välillä talteen saadun galliumin määrä mitattiin. Pääsääntöisesti Cyanex- yhdisteet olivat stabiileita ja regeneroituivat hyvin. Cyanex 923:n ja Cyanex 272:n stabiiliutta ja regeneroitumista tutkittiin samalla menetelmällä, eikä kummankaan yhdisteen stabiiliudessa huomattu, kuin merkityksettömän pientä heittoa 50 päivän aikana. Regeneroitumisessa Cyanex 923:lla oli noin 3% vaihtelu kymmenen syklin aikana, eikä Cyanex 272:n kohdalla huomattu suurta prosentuaalista muutosta. Cyanex 921:n kohdalla regeneroitumisessa huomattiin pientä vaihtelua galliumin saannossa, mutta galliumia saatiin silti talteen 87 %. (Gupta, 2007; Ahmed, 2013; Gupta et. al. 2007; Ismail et. al. 2018)

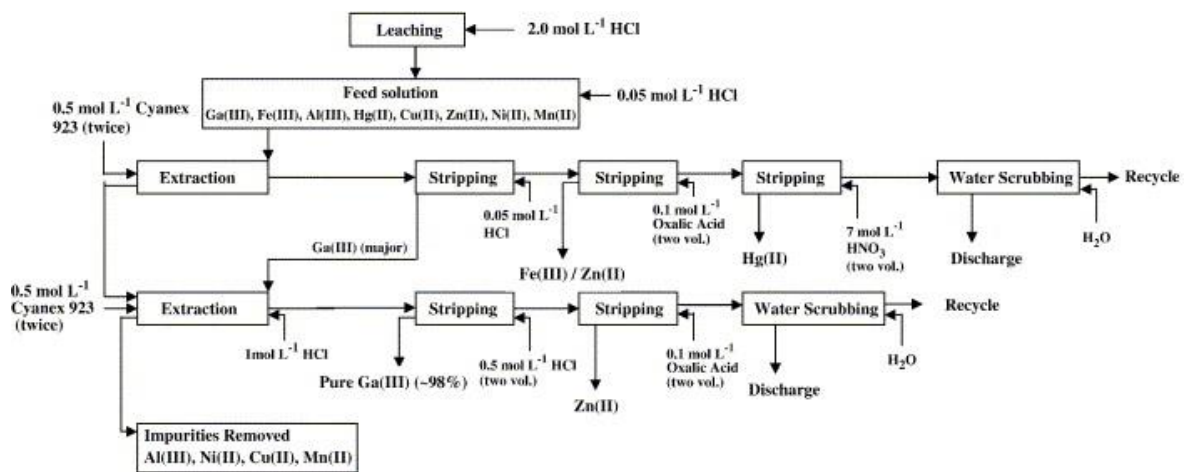
Kuten käytännön prosessissa, myös koeuutoissa kulkee muitakin metalleja kuin galliumia. Metallit voivat olla peräisin LED-valojen murskeesta tai metalleja, joihin gallium on liittynyt. Täten on syytä tutkia, kuinka paljon neste-nesteuuton aikana orgaaniseen faasiin siirtyy

galliumin lisäksi myös muita metalleja ja kuinka ne vaikuttavat uuttoprosessiin. Muita metalleja, joiden uuttatamista on tutkittu, ovat muun muassa kupari, rauta, alumiini, sinkki ja elohopea. Todettiin, että suurimmalle osalle Cyanex -yhdisteistä strippaukseen käytetty reagenssi ja reagenssin vahvuus, sekä metallien suhde vaikuttavat siihen, kuinka paljon vieraita metalleja orgaaniseen faasiin siirtyy. Jotkin metallit, kuten rauta ja indium, siirtyvät helpommin orgaaniseen faasiin, kuin gallium. Tätä selektiivisyyttä voidaan hyödyntää, jos neste-nesteuutolla halutaan erottaa metallit toisistaan yksilöllistä kierrätystä varten. Tästä huolimatta neste-nesteuutossa saadaan talteen suurin osa galliumista. Kun gallium otetaan talteen orgaanisesta faasista strippaamalla, voidaan strippauksen aikana kuitenkin erottaa vain gallium. (Gupta, 2007; Ahmed, 2013; Ismail et. al. 2018; Gupta et. al. 2007)

Cyanex -yhdisteet vaikuttavan olevan hyvä vaihtoehto, kun gallium pitää saada talteen liuotuksen jälkeen. Yhdisteet kestävät käyttöä, ovat stabiileita, regeneroituvat nopeasti sekä uuton kinetiikka on nopeaa ja tasapaino saavutettiin kokeissa viiden minuutin reaktioajalla (Gupta, 2007). Cyanex -yhdisteillä saadaan myös suurin osa galliumista talteen 92–99 % puhtaudella, riippuen käytetystä Cyanex -yhdisteestä ja strippausreagensseistä. Hyvä puoli Cyanex -yhdisteissä on myös se, että samalla voidaan erottaa muita hyödyllisiä metalleja, kuten kuparia ja indiumia. Tutkimusten pohjalta etenkin Cyanex 272 ja Cyanex 921 ovat hyviä yhdisteitä neste-nesteuuttoon. Cyanex 272:n laimentimena voidaan käyttää joko kerosiinia, tai n-heksaania. Molempien käytössä teollisesti on kuitenkin omat haasteensa ja n-heksaani ei todennäköisesti olisi puhdasta. Cyanex 272:n strippausreagenssina voidaan myös käyttää laimeaa suolahappoa. Cyanex 921:n käyttö perustuu Ismail et. al. (2018) tekemään tutkimukseen, jossa laimentimena käytettiin sulfinoitua kerosiinia. Kuten Cyanex 272:lle, myös Cyanex 921:lle strippausreagenssina voidaan käyttää 0,1 molaarista suolahappoa. Regeneroitumisessa tapahtuneesta heikkenemisestä huolimatta Cyanex 921:llä saadaan strippauksen jälkeen 87 % galliumia talteen. Yhtenä vaihtoehtona voidaan myös tuoda esille LIX 26:n käyttö. Yhdisteestä on tarjolla rajatusti tietoa, kun käsitellään galliumin talteenottoa. Yhdisteellä on kuitenkin saatu 99 % galliumia orgaaniseen faasiin, kun laimentimena on käytetty kerosiinia.

Kuvassa 5 esitetään prosessikaavio, joka kuvaa neste-nesteuuttoa ja strippausta Cyanex 923:lla. Kuten kuvasta nähdään, lopputuloksena olisi galliumia 98 % puhtaudella. Prosessissa saataisiin

samalla talteen myös muita tärkeitä metalleja. Samaa prosessikaaviota voidaan todennäköisesti soveltaa myös muille Cyanex-yhdisteille, kun ottaa huomioon niiden samanlaisuuden ja sovellukset kemiallisissa prosesseissa. Prosessikaaviosta myös nähdään muiden prosessissa kulkevien metallien talteenotto. Vaikka neste-nesteuutossa orgaaniseen faasiin erottuisi myös muita metalleja galliumin lisäksi, saadaan puhdas gallium erotettua monivaiheisella strippauksella. On myös mahdollista, että suurin osa muista metalleista poistetaan jo esikäsittelevaiheessa, jolloin strippausvaiheesta tulee yksinkertaisempi.



Kuva 4 Galliumin talteenotto neste-nesteuutolla käyttäen Cyanex 923:a (Gupta, 2007)

Cyanex-yhdisteillä eroa syntyy laimentimissa, sekä strippausreagensseissä. Yhdisteen, laimentimen ja strippausreagenssin avulla voidaan pyrkiä luomaan sopiva yhdistelmä, joka on mahdollista toteuttaa teollisuudessa. Esimerkiksi kaupallisesti hyvin saatavilla olevan kerosiinin käytöllä voidaan laskea neste-nesteuutossa käytettävän hapon vahvuutta. Tällöin prosessi on helpommin toteutettavissa. Cyanex -yhdisteiden etuna on myös nopea regeneroitumisaika. Esimerkiksi Cyanex 923 ja Cyanex 925 tarvitsevat regeneroitumiseen noin 30 minuuttia (Ahmed, 2013).

Cyanex -yhdisteiden lisäksi neste-nesteuutossa on tutkittu myös muita liuottimia, jotka eivät kuulu Cyanex -yhdisteisiin. Liuottimina on tutkittu muun muassa di(2-etyyliheksyyli) fosforihapolla (D2EHPA) (Lee et al. 2002), 2-etyyliheksyylifosforihappo-mono-2-etyyliheksyyliesteriä (PC-88A) (Jeenet Jayachandran et al. 1998), dietyleenitriamiineja (Anpilogova et al. 2018) sekä trioktyyliammoniumliuoksia (Katsuta et al., 2012). Jokaisen

liuoksen käyttötarkoitus ja toimintaperiaate prosessissa on sama, mutta liuosten välisiä eroja on niin kyvyssä erottaa galliumia orgaaniseen faasiin, kuin strippausreagenssien tehokkuudessa.

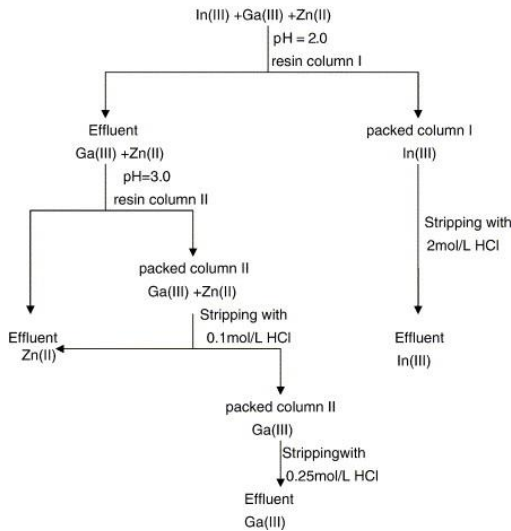
Yleisesti edellä mainituilla liuottimilla päästiin hyviin tuloksiin. Neste-nesteuutossa galliumista on saatu talteen lähes kaikki, tarkoittaen yli 90 % hapossa olleesta galliumista. Eroja tietenkin oli, johtuen tutkimuksissa käytettyjen liuottimien ja laimentimien erilaisuuksista. Strippauksen osalta reagensseina käytettiin samoja aineita kuin Cyanex -yhdisteiden kanssa. Yleisimpänä strippausreagenssina käytettiin kuitenkin suolahappoa, joka tuntui toimivan hyvin eri liuottimien kanssa. Strippauksen tehokkuudessa oli vaihteluita, kuten myös strippausreagenssien konsentraatioilla. Strippauksesta saatiin kuitenkin talteen suurin osa galliumista, alimmillaan 74 %.(Katsuta et al., 2012; Anpilogova et. al. 2018; Jayachandran et. al. 1998; Lee et. al. 2002).

Faasien happamuuksien ja strippausreagenssien konsentraatioiden eroja on käytetty hyväksi, jotta voidaan stripata muita metalleja selektiivisesti. Kaikilla esiteltyillä liuottimilla on kokeiltu selektiivistä uuttoa tai strippausta ja muodostettu sen ympärille toimiva systeemi, jolla saadaan gallium eroon muista metalleista (Katsuta et al., 2012; Anpilogova et. al. 2018; Jayachandran et. al. 1998; Lee et. al. 2002). Esimerkiksi D2EHPA:ta tutkiessaan Lee et. al. (2002) suunnittelivat ristivirtaukseen perustuvan uuttoprosessin, jossa indium ja gallium saadaan talteen samasta liuoksesta. Tuloksena liuoksessa olleesta galliumista 82 % saatiin talteen.

4.2 Muut galliumin erotusmenetelmät

Neste-nesteuuton lisäksi galliumia voidaan ottaa talteen liuotuksen jälkeen myös muilla tavoilla, kuten ioninvaihtoa sekä vihreänä vaihtoehtona kriittistä uuttoa hiilidioksidilla. Liu et. al. (2006) Käytti tutkimuksessaan galliumin erotukseen ioninvaihtohartsia, joka sisälsi 2-etyyliheksyyli-fosforihappo-mono-(2-etyyliheksyyli)-esteriä (kaupallinen nimi P507). Hartsin toimintaa kokeiltiin sulfidiliuoksessa, joka sisälsi 200 mg/l galliumia, indiumia ja sinkkiä. Tutkimuksessaan Liu et. al. (2006) pystyi erottamaan metallit toisistaan usean metallin liuoksesta. P507:tä tutkiessa huomattiin, että hartsin erottaman metallin voi valita säätämällä liuoksen pH:ta, jolloin talteen saadaan vain tiettyä metallia. Galliumista saatiin talteen 98 % pH:n ollessa välillä 3-4. Hartsista gallium erotettiin strippaamalla. Strippaamiseen käytettiin

erivahvuisia suolahappoja, joista parhaimpaan tulokseen päästiin konsentraatiovälillä 0,25-1 mol/l, tällöin galliumia saatiin 99,8-100 % talteen. Kuvasta 6 nähdään useamman metallin erotusprosessi, johon käytetään kahta sarjaan kytkettyä kolonnia. Ensimmäisessä kolonnissa erotetaan indium sinkistä ja galliumista säätämällä pH:ta. Gallium ja sinkki erotetaan toisistaan myöhemmin toisessa kolonnissa, valitsemalla suolahapon konsentraation sopivasti. (Liu et al., 2006)



Kuva 5 Hartsin käyttö galliumin erotuksessa (Liu et al., 2006)

Kuvan 6 prosessilla saadaan erotettua kaikki kolme metallia (Ga, In, Zn) toisistaan. Seoksessa oli lähtötilanteessa 0,262 mg galliumia ja talteen saatiin 0,258mg, tarkoittaen sitä, että 98,5 % galliumista saatiin talteen prosessin aikana. P507:n regeneroitumiskykyä ja stabiiliutta tutkittiin, jotta saataisiin selville, voiko P507:ää käyttää teollisuudessa. Viiden syklin aikana P507:n erotustehokkuus ei juurikaan muuttunut, joten voidaan todeta, että erotusprosessia voitaisiin hyödyntää teollisuudessa, koska tutkimuksessa esiintyviä metalleja esiintyy myös galliumnitridin lähteenä toimivassa LED-valoissa. (Liu et al., 2006)

Galliumin erottamista hiilihapon superkriittisellä uutolla on tutkittu ekologisenä vaihtoehtona muille erotustavoille. Koejärjestelyissä $5\ \mu\text{L}$ galliumstantardiliuosta, jossa $\text{Ga(NO}_3)_3$:a on typpihapossa $0,5\ \text{mol/L}$, sekoitettiin $2\ \text{mL}$ happoa, josta gallium erotettiin hiilidioksidilla. Galliumin erotus tapahtuu niin, että $10\ \text{ml}$ erotusastiaan asetetaan koeliuos ja kelatoivaa yhdistettä. Erotusastiaan pumpattiin $15\ \text{ml}$ superkriittistä nestemäistä hiilidioksidia ulostulon

venttiilin ollessa kiinni. Galliumin erotus tapahtuu staattisella erotuksella, jolloin hiilidioksidia pumpataan erotusastiaan noin 15 minuutin ajan. Tämän jälkeen ulostulon venttiili avataan ja hiilidioksidi poistetaan dynaamisesti noin 1 ml/min nopeudella säädettävään rajoittimeen, jonka lämpötila pidetään 70 °C superkriittisessä lämpötilassa. Hiilidioksidin haihtuessa rajoittimesta erotusastian laajentuva neste kuplii lasiputkeen, jossa oleva metanoli kerää erotetun metallikelaatin.

Hapon ja galliumin seokseen sekoitettiin myös kelatoivia yhdisteitä, koska pelkkä hiilidioksidi ei ollut riittävän tehokas galliumin erottamiseen. Kelatoivina yhdisteinä tutkimuksessa toimivat asetyyliasetoni (lyhenne AcAcH), thenoyltriasenoti (TTAH) ja thiopyridiiniä (PySH). Uuton tuloksista huomattiin, että pelkällä hiilidioksidilla galliumia saatiin erotettua vain noin 20 %. AcAcH:n kanssa galliumia saatiin erotettua noin 45 %, TTAH:lla noin 67 % ja PySH:lla jopa 80 %. Näin ollen prosessin optimoinnissa käytettiin kelatoivana yhdisteenä PySH:ta. Prosessia optimoitiin paineen, lämpötilan, hiilidioksidin määrän, kelatoivan yhdisteen konsentraation ja uuton pH:n suhteen. (Chou et al., 2008)

Paineen ja lämpötilan vaikutus erotustehokkuuteen ei kasvanut lineaarisesti, vaan parhaaseen tulokseen päästiin 3000 psi:n paineessa ja 70 °C:n lämpötilassa, jolloin erotetun galliumin määrä oli selvästi korkeampi muihin olosuhteisiin verrattuna. Optimaalinen konsentraatio PySH:lle oli 50 mg/L ja optimaalinen pH oli 3. Näissä olosuhteissa galliumia saatiin erotettua haposta noin 83 %. Koska uutossa pH on alhainen ja käytetyt kelatoivat yhdisteet ovat stabiileita alhaisilla pH:n arvoilla, superkriittistä uuttoa kannattaa käyttää vain seoksiin, jossa gallium on sekoittuneena happoon. Menetelmää ei pelkiltään voida pohtia käytettäväksi teollisuuteen, koska tutkimuksesta ei selvinnyt, kuinka muut metallit liuoksessa vaikuttaa superkriittiseen uuttoon. (Chou et al., 2008)

4.3 Galliumin erotusprosessien vertailu

Edellä keskustelluissa jatkokäsittelymenetelmistä suurin osa on potentiaalisesti mahdollista toteuttaa teollisuudessa. Vaikeuttavina elementteinä toimivat käytettyjen happojen väkevyudet, sekä toteuttamisen mahdollistavat laitteet, kuten superkriittiseen uuton vaatima laitteisto. Osalle jatkokäsittelyprosesseista on jo olemassa teollisuuden vastineita ja esimerkiksi hartseja ja joitain

Cyanex -yhdisteitä käytetään yleisesti teollisuudessa metallien puhdistuksessa ja talteenotossa. Toisena aiheena on prosessien kapasiteetit isommissa mittakaavoissa. Tutkimusten tuloksissa on kerrottu prosentuaalisesti, kuinka paljon galliumia saadaan prosessilla talteen, mutta kysymys kuuluu, skaalautuvatko nämä tulokset laboratoriomalleista isompiin, teollisiin mittakaavoihin ja tulevatko kierrätysmenetelmät olemaan taloudellisesti kannattavia.

Valmiimpia prosesseja ovat erotukset Cyanex-yhdisteillä ja hartsilla. Tämä johtuu siitä, että molempia ratkaisuja hyödynnetään tämännäpäiväisessä teollisuudessa, jolloin tietämystä on enemmän kuin muihin ratkaisuihin. Aiemmin vertailtiin Cyanex-yhdisteiden välillä eri ominaisuuksia ja soveltuvuutta teollisuuteen, jolloin päädyttiin Cyanex 921:een ja Cyanex 272:een. Yhdisteiden kannalta hyvää oli se, että väkeviä happoja ei tarvinnut käyttää strippauksessa, toisin kuin edellä esiteltyjen liuottimien tapauksessa, Myös Cyanex-yhdisteiden kapasiteetit ovat paremmat.

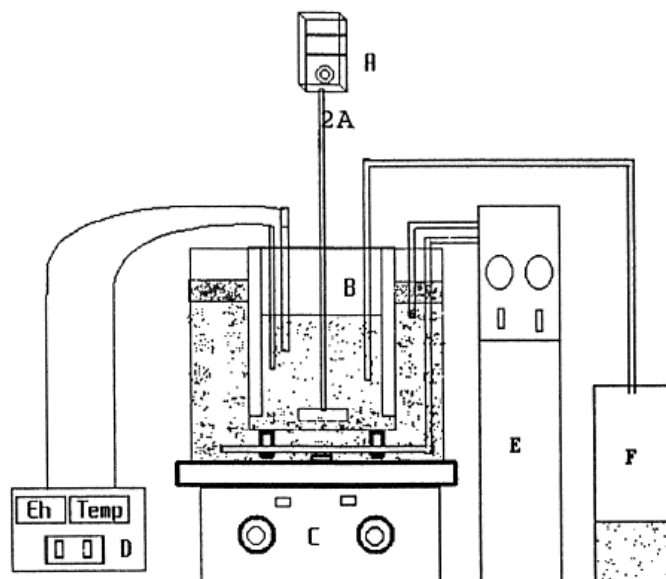
Superkriittinen uutto hiilidioksidilla on mielenkiintoinen ja puhdas prosessi, jos halutaan korostaa galliumin kierrätyksen vihreyttä. Menetelmä on vielä tutkimustasolla, joten prosessin potentiaalisuus on vielä näkemättä. Uuton tulokset laboratoriomittakaavassa ovat kuitenkin lupaavat, ottaen myös huomioon sen, että prosessi on parempi niin luonnolle kuin terveydelle. Prosessi ei kuitenkaan erota galliumia yhtä tehokkaasti kuin Cyanex-yhdisteet tai hartsi, mutta voi tulevaisuudessa olla potentiaalinen vaihtoehto osana galliumin kierrätystä. Superkriittinen uuttoprosessi tarvitsee kuitenkin vähemmän kemikaaleja kuin neste-nesteuutto tai ioninvaihto.

Tällä hetkellä tutkimusten perusteella parhaiten voisi toimia neste-nesteuutto Cyanex-yhdisteillä tai puhdistaminen hartsilla. Molemmille vaihtoehdoille on esitetty prosessikaaviot, jotka voisivat toimia suuremmassakin mittakaavassa. Molemmat vaihtoehdot vaikuttavat luotettaville ja tehokkaille. Molemmat vaihtoehdot kestävät kulutusta, suurin osa galliumista saadaan prosessin aikana talteen ja käytettävien aineiden kapasiteetit ovat korkeat. Eroja voi kuitenkin syntyä esimerkiksi regeneroitumisajoissa, joista hartsin tilanteessa ei ollut tietoa. Toisaalta, hartsi ei tarvitse laimenninta, jota voisi olla hankala käsitellä. 160-200 °C kerosiini ja n-heksaani voisivat olla vaikeita säilyttää ja johtaa prosessiin, sekä voivat aiheuttaa henkilövahinkoja.

5. Galliumin talteenotto galliumarsenidia sisältävästä elektroniikkajätteestä

Toinen tärkeä galliumin lähde on galliumarsenidi, jota käytetään galliumnitridin tavoin puolijohdeena elektroniikkakomponenteissa. Galliumarsenidin erotus eroaa hieman galliumnitridin erotuksesta ja tutkimuksissa edetään galliumarsenidin käsittelystä suoraan puhtaan galliumin saamiseen, toisin kuin galliumnitridiä koskevista prosesseista.

Kuten galliumnitridin, myös galliumarsenidin liuottamista happoon on tutkittu yhtenä kierrätysmenetelmänä. Kuvassa 7 nähdään laitteisto, jolla Lee et. al. (1998) on tutkinut suolahapon, rikkihapon ja typpihapon kykyä liuottaa galliumia ja arseenia eri lämpötiloissa, sekoitusnopeuksilla ja happojen vahvuuksilla. Laitteisto koostuu sekoittimesta (A) ja reaktorista (B), joka on vesihautteessa (C). Koelaitteistoon kuuluu myös pelkistyspotentiaalimittari (D), vesikierto (E), jotta reaktori voidaan pitää halutussa lämpötilassa, sekä typpioksidiakaasua reaktoriin syöttävä generaattori (F). Pelkistyspotentiaalimittarilla mitattiin sopivin väliajoin liuoksen potentiaaliarvo, jota käytettiin apuna sopivan hapon määrittämisessä. Tutkimuksessa todettiin, että tutkituista hapoista paras liuottimena käytettävä happo on typpihappo, johtuen sen kyvystä liuottaa galliumarseenia. Typpihapolla saatiin optimoidulla liuotusprosessilla talteen 99% galliumista. Optimoituna liuotuksessa käytettiin 2 molaarista typpihappoa, reaktio toteutettiin 60 °C:n lämpötilassa ja liuotus kesti kaksi tuntia. (Lee et. al. 1998)



Kuva 6 GaAs liuotuslaitteisto (Lee et. al. 1998)

Myöhemmissä tutkimuksissa on käytetty Lee et. al. (1998) tutkimuksen tietoa ja hyödynnetty typpihapon soveltuvuutta galliumarsenidin liuotuksessa muissa tutkimuksissa (Hu et al. 2015; Chen et al. 2012; Chen et al. 2011). Liuotuksen optimointia on kuitenkin jatkettu eri sovelluksien takia, ja näin ollen liuotuksen olosuhteet ovat muuttuneet paljon tutkimusten välillä. Vaikka Lee et. al. on todennut, että 99 % galliumista saadaan talteen 60 °C:ssa kahden tunnin liuotuksella, ollaan samoihin tuloksiin päästy myös eri olosuhteissa. Esimerkiksi Hu et. al. (2015) sai tutkimuksessaan 99,6 % galliumista liukenemaan 1,5-molaariseen typpihappoon 1,5 tunnin liuotuksella 40 °C:n lämpötilassa. Chen et. al. (2011) liuotti 3 g/l galliumarsenidia liukenemaan 4 -molaariseen typpihappoon huoneenlämmössä tunnin optimaalisella liuotusajalla. Myöhemmin tutkimuksessaan Chen et. al. (2012) optimoi ajan puoleen tuntiin.

Lee et. al. (1998) tutkimus koostui pelkästään galliumarsenidin liuotuksesta ja myöhemmissä tutkimuksissa on keskitytty siihen, kuinka liuotuksen jälkeen galliumia voidaan saada talteen haposta. Chen et. al. (2011) tarkasteli tutkimuksessaan mahdollisuutta rikastaa gallium elektrolyysin avulla neste-nesteuuton jälkeen. Tutkimus aloitettiin liuottamalla Galliumarsenidia 3 g/l 4 -molaariseen typpihappoon huoneenlämmössä. Kun galliumarsenidi oli liennut typpihappoon, pyrittiin gallium erottamaan liuksesta di(2-etyyliheksyyli)fosforihapolla (D2EHPA). Noin 90 % galliumista saatiin erotettua D2EHPA:lla. Tästä liuksesta gallium stripattiin rikkihappoon, minkä jälkeen erotusprosessi typpihaposta oli

valmis. Kokonaisuudessaan rikkihappoon saatiin noin 80 % liuotetusta galliumista. Gallium erotettiin rikkihaposta elektrolyysin avulla. Paras tulos saatiin platina-ruostumaton teräs - elektrodeilla, jolloin galliumia saatiin talteen 90 %, ja galliumin puhtaus oli 94 %. (Chen et al. 2011)

Chen et. al. (2012) on myöhemmin jatkanut tutkimustaan, aikeena jatkaa galliumin talteenottomenetelmän optimoimista. Tällöin optimaaliseksi liuotusolosuhteiksi saatiin 3 g/l konsentraatio galliumarsenidia, jota liuotettiin puoli tuntia 4 -molaarisessa typpihapossa huoneenlämmössä. Liuotuksessa 99,9 % galliumista saatiin talteen. Liuotuksen jälkeen tutkittiin, kuinka gallium ja arseeni saataisiin eroteltua toisistaan rikastusta varten. Aluksi Chen et. al. kokeili koagulointia natriumsulfidilla (Na_2S) ja rauta(III)hydroksidilla ($\text{FeO}(\text{OH})$). Ongelmaksi kuitenkin muodostui se, että arseenin lisäksi myös gallium alkoi saostua riippumatta liuoksen pH:sta. Myös Hu et. al. (2015) tutki, kuinka gallium ja arseeni saataisiin talteen haposta liuotuksen jälkeen. Heidän ratkaisunsa oli erottaa arseeni alhaisella natriumsulfidin konsentraatiolla, jolloin 98 % arseenista ja 1,5 % galliumista saostui haposta. Kun kiinteä arseenioksidi on erotettu haposta, voidaan happoon jäänyt gallium ottaa talteen muilla menetelmillä, kuten esimerkiksi Chenin et. al. (2011) esittelemällä elektrolyysillä.

Chen et. al. (2012) lähestyivät galliumin ja arseenin erotusta ja rikastusta myös hehkutuksen kautta. Tutkimuksessa huomattiin, että 1000 °C:ssa arseeni haihtui AsO_3 -yhdisteenä, joka voitiin kerätä talteen kaasuna, ja jäljellä oleva gallium muodosti gallium(III)oksidia. Gallium(III)oksidi voitiin liuottaa ja rikastaa elektrolyysillä, jolloin 95 % galliumista saatiin talteen 99,9 % puhtaudella. Hehkutuksen ja elektrolyysin hyödyntäminen puhtaan galliumin saamiseksi galliumarsenidista voisi olla helpoin tapa, jota soveltaa teollisuuteen. Hehkuttamisen avulla erotusprosessissa ei tarvitse käyttää voimakkaita happoja ja prosessi on suoraviivaisempi, jolloin prosessi kuluttaa vähemmän kemikaaleja kuin liuotusta suosiva prosessi. Hehkutuksen ja elektrolyysin kautta saadaan myös huomattavasti puhtaampaa galliumia, kuin happoon liuottamisen ja elektrolyysin kautta (Chen et al., 2011)

6. Galliumia sisältävien aurinkopaneelien kierrätysmenetelmät

Aurinkopaneelit ovat toinen tärkeä galliumin lähde. Aurinkopaneelien kennoissa puolijohteena käytetään yleisesti silikonia, mutta myös galliumia sisältäviä CIGS kennoja käytetään yleisesti. CIGS sisältää kuparia, indiumia, galliumia ja seleeniä. CIGS kennojen etuna on se, että aurinkopaneelista saadaan ohuempia ja näin kustannuksia saadaan laskettua (Gustafsson 2014). CIGS paneelien etuna on myös suuri absorptiokerroin ja kennot ovat vakaita, jolloin ne kestävät käytössä pitkään (Manivannan, Victoria, 2018). Kennot ovat kuitenkin hyvin galliumpitoisia, arviolta 600 ppm, joten kennojen kierrätyksestä voidaan tukevaisuudessa saada hyvä galliumin lähde muun elektroniikkajätteen kierrätyksen ohella (Amato et. al. 2019). CIGS kennojen kierrättämiseen soveltuvina prosesseina on kokeiltu liuottamista happoon sekä sähkökemiallisia menetelmiä.

Tutkimuksessaan Amato et. al. (2019) käyttivät galliumin liuottimina natriumhydroksidia, rikkihappoa, suolahappoa, sitrushappoa ja typpihappoa. Tällä kertaa happojen kanssa on käytetty pelkistäväenä yhdisteenä joko vetyperoksidia tai glukoosia. Yhdiste auttaa hajottamaan aurinkopaneelin Cu(In, Ga)Se_2 rakenteen, vapauttaen gallium- ja indiumioneita tehden liuotuksesta helpompaa. Gustafsson (2014) on tutkinut myös liuotuksen tehokkuutta CIGS kennojen kierrätyksessä. Gustafsson ei tutkimuksessaan käyttänyt tehostavia yhdisteitä, mutta CIGS jätteestä oli ennen liuotusta erotettu seleeni hapetusreaktiolla uunissa.

Kuten galliumnitraatin liuotuksessa, myös CIGS kennoja kierrätettäessä suolahappo ja rikkihappo toimivat liuottimista parhaiten. Amato et. al. (2019) myös huomasi, että rikkihappo sekä sitrushappo liuottavat galliumin lähestulkoon 100 %, kun mobilisoivana yhdisteenä käytetään vetyperoksidia. Liuotus tapahtuu noin tunnin aikana. Jos tuloksia vertaa (Gustafsson et al. 2015) saamiin tuloksiin tavallisesta liuotuksesta, voidaan todeta, että mobilisoivat yhdisteet ovat hyödyllisiä liuotusprosessissa. 1 molaarisilla suolahapolla Gustafsson (2014) ei saanut liuotettua kuin 80 % galliumista. Gustafssonin (2014) suoritti kokeet 75 °C lämpötilassa, mikä oli viisi astetta alhaisempi kuin Amato et. al. (2019) kokeissa, mutta liuotukseen käytetty aika oli 96 tuntia. Vahvemmillä, 3 molaarisella ja 6 molaarisella hapolla, Gustafsson (2014) sai liuotettua noin 100 % galliumista tunnissa. (Amato et. al. 2019) mukaan mobilisoivien yhdisteiden käyttö tekee liuotusprosessista ekologisemman.

Gustafsson (2014) Tutki opinnäytetyössään myös toista mahdollista tapaa erottaa metalleja CIGS jätteestä. Tuloksena oli prosessi, jossa klooraamalla ja kuumentamalla erotetaan selektiivisesti eri metallit toisistaan. Tutkimuksessa 100 % galliumista saatiin talteen 350 °C:n lämpötilassa. Prosessia optimoitiin niin, että samalla prosessilla voitaisiin erottaa myös kupari ja indium. Optimoinnin jälkeen todettiin, että 260 °C:n lämpötilassa 9 tunnin kuumennuksen jälkeen kaikki gallium saatiin erotettua. Samalla voitiin myös selektiivisesti erottaa muut metallit. Klooraus vaatii kuitenkin jatkokäsittelyä, jotta gallium saadaan talteen. Tutkimuksessaan Gustafsson (2014) myöhemmin tutkii klooratun galliumin hajottamista erilaisiin liuoksiin, joista gallium voidaan myöhemmin erottaa. Todettiin, että gallium liukenee välittömästi myös liuotustutkimuksessa käytettyihin 0,1 molaarisiin happoihin.

Kloorauksen ja liuotuksen jälkeen tarvitaan tapa, jolla saadaan gallium erotettua haposta. Tähän prosessiin voidaan todennäköisesti soveltaa samoja menetelmiä, kuin galliumnitraatin jälkikäsittelyssä. Gustafsson (2014) tutki neste-nesteuuttoa mahdollisena menetelmänä galliumin talteen saamiseksi. Tutkimuksessaan hän käytti samoja liuottimia, kuin aikaisemmin käsitellyssä galliumnitraatin jatkokäsittelyssä. Strippaustuloksen eivät olleet hyviä, vaan parhaimmillaan galliumista saatiin stripattua noin 68 %. Galliumin erotuksessa voitaisiin tässäkin tilanteessa kokeilla esimerkiksi hartsin avulla (Liu et al., 2006), mikä osoittautui tehokkaaksi menetelmäksi aikaisemmassa tutkimuksessa.

CIGS kennojen metalleja on koitettu kierrättää elektrolyyttisen rikastuksen avulla (Gustafsson et al., 2015). Tutkimuksissa käytettiin synteettistä liuosta, sekä CIGS jätteestä liuotettuna 1 molaariseen suolahappoon tai 3 molaarisen suolahapon ja vetyperoksidin seokseen. Tutkimuksen tulokset osoittivat, että CIGS jätteestä voidaan elektrolyyttisesti rikastaa täydellisesti muut metallit, mutta kaikki gallium jää liuokseen. Happoliuoksesta gallium voidaan sittemmin erottaa kirjallisuuskatsauksessa jo käydyillä menetelmillä, kuten neste-nesteuutolla tai elektrolyysillä. Kokonaisuuksien kannalta prosessi kuitenkin vaikuttaa lupaavalle ja voi tarjota jalostettuna varman ja tehokkaan vaihtoehdon CIGS kennojen kierrätykselle.

7. Johtopäätökset

Koska galliumin kierrätystä ei ole suoritettu vielä teollisuudessa, ainoa data, jota voidaan tarkastella, on peräisin laboratoriotutkimuksista ja varmuutta siitä, kuinka menetelmät skaalautuvat isompaan mittakaavaan, ei ole. Läpi käydyissä tutkimuksissa on kuitenkin hyviä merkkejä siitä, että galliumin kierrätys on ainakin teknisesti mahdollista. Tutkimuksissa käytetyistä menetelmistä osa on jo teollisuudesta tuttua, joten mahdollinen siirtyminen laboratorion teollisuuteen voi helpottua huomattavasti. Haasteita kuitenkin luo se, että galliumnitridi ja galliumarsenidi vaativat erilaiset menetelmät. Galliumnitridin osalta tutkimukset eivät kuitenkaan tarjonneet yhtään valmista menetelmää, jossa se esikäsiteltäisiin, liuotettaisiin ja liuoksesta erotettaisiin puhdas gallium. Jotta valmista kierrätysprosessia voitaisiin pohtia, tulisi eri tutkimusten tuloksia yhdistellä ja pyrkiä näin hahmotelemaan kokonaisuutta.

Galliumnitridiä käsiteltäessä on huomattu, että esikäsitely vaikuttaa liuotuksen tuloksiin. Nagyn (2017) suunnittelema esikäsitelymenetelmä on mahdollinen, hyvä menetelmä elektroniikkajätteen kierrätyksen kannalta. Prosessissa voidaan erotella muut metallit, jotka voidaan käsitellä erikseen, ja kohdemetalli gallium jatkaa liuotukseen. Läpi käytyjen tutkimusten pohjalta kierrätyksessä kaikkea galliumia ei kuitenkaan saada talteen, vaan pieni osa galliumista voi jäädä erottamatta prosessissa. Galliumia voi hukkaa hieman esimerkiksi liuotuksessa, neste-nesteuutossa ja orgaanisen faasin strippauksessa. Onkin syytä pohtia, voidaanko esimerkiksi kierrättämällä liuoksia, tai joillain pienemmillä prosesseilla saada karannut gallium talteen.

Liuotuksen kannalta kirjallisuudessa esitellyt menetelmät ovat hyvin samanlaisia, poikkeuksena bioliuotus. Nagy (2017) tarjoama mekaanisen ja kemiallisen prosessin sisältävä esikäsitelymenetelmä voisi myös parantaa bioliuotuksen toimivuutta, koska bakteereille haitallisia metalleja voidaan näin vähentää liuoksessa (Pourhossein, 2018). Toisaalta, koska esikäsitelyn jälkeen liuotettava jäte koostuu lähinnä galliumia sisältävästä osasta, voidaan mahdollisesti myös galliumarsenidin kanssa tutkittuja menetelmiä soveltaa galliumnitridin liuotukseen.

Myös CIGS kennojen kierrättämistä käsittelevissä tutkimuksissa gallium jää happoon, jos kierrätys tehdään elektrolyysillä. Gustafsson (2014) tutki kennojen kierrätystä kloorauksen avulla, jolloin kloorauksen avulla erotettu gallium liuotettiin laimeaan happoon. Tällöin galliumin erottamiseen haposta tutkittiin liuottimilla, mutta teollisuuden kannalta galliumnitridin kanssa tutkittuja erotusmenetelmiä voitaisiin yhdistää myös aurinkopaneelien kierrätykseen. Näin voitaisiin yhdellä menetelmällä käsitellä useammasta lähteestä tulevaa galliumia samalla prosessilla.

Galliumin erotukseen happoliuoksista on tutkittu vain muutamaa menetelmää, joista osa on teollisuudesta tuttuja. Hartsia ja Cyanex-yhdisteitä on hyödynnetty teollisuudessa jo ennestään, joten taustatieto prosessin siirtämiseen teollisuuden mittakaavaan on olemassa. Kokonaisuuden kannalta erotusprosessit voisivat olla yksinkertaisempia, koska esikäsitelyssä voidaan päästä eroon prosessiin muuten kulkeutuvista vieraista metalleista ja prosesseissa ei näin ollen tarvitse erottaa kuin galliumsirussa olevat metallit. Hartsin käytössä lopullisessa galliumin erotuksessa olisi hyvää se, että menetelmällä saadaan erotettua puhdasta galliumia helposti, ilman vaarallisia aineita (Liu et al., 2006). Huomioitavaa kuitenkin on, kuinka hartsin käyttöön vaikuttaa menetelmä, jolla gallium on liuotettu happoon. Teollisuuden prosessin kannalta olisi hyvä tutkia eri yhdistelmien toimivuutta, esimerkiksi voivatko bioliuotuksesta tuleva liuoksen bakteeripitoisuus tai muut muodostuneet yhdisteet vaikuttaa hartsin toimintaan negatiivisesti.

Galliumin kierrättäminen ei kuitenkaan ole helppoa. Laboratoriokokeilla on tutkittu eri mahdollisuuksia, mutta teollisuuden sovellukset puuttuvat. Laboratoriokokeiden tulokset ovat lupaavia, mutta niiden skaalautumisesta teolliseen mittakaavaan ei voida olla varmoja. Myös eri esikäsitely, liuotus ja erotusprosessien vaikutukset toisiinsa ovat tuntemattomia. Kierrätyksellä voitaisiin varmistua siitä, että galliumia on saatavilla myös tulevaisuudessa ja saavuttaa taloudellista etua. Eri valmistajia tai raaka-aineiden tarjoajia voisi yrittää houkutellessa erilaisin projektein mukaan tutkimaan galliumin kierrätystä ja mahdollisesti luomaan prosessia, jolla gallium saadaan helposti kerättyä jätteestä.

Lähteet

- Ahmed, I.M. 2013, "Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid by Cyanex 923 and Cyanex 925", *Hydrometallurgy*, vol. 131-132, pp. 24-28.
- Amato, A. & Beolchini, F. 2019, "End-of-life CIGS photovoltaic panel: A source of secondary indium and gallium", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 27, no. 3, pp. 229-236.
- Anpilogova, G.R., Bondareva, S.O. & Murinova Yu., I. 2018, "Gallium(III) Extraction from Hydrochloric Acid Solutions with Diacetylated Diethylenetriamine Hydrochloride", vol. 88.
- B Y Mishra, M D Rokade, & P M Dhadke 2000, "Liquid-liquid extraction and separation of gallium(III) with Cyanex 921", *Indian Journal of Chemistry*, vol. 39 A.
- Bergamos, M. & Holtig, R. Sep 2012, "Recycling options for LEDs and LED products", *IEEE*, , pp. 1.
- Bhattacharya, B., Mandal, D.K. & Mukherjee, S. 2003, "Liquid-Liquid Extraction of Gallium(III) with LIX 26", *Separation Science and Technology*, vol. 38, no. 6, pp. 1417-1427.
- Chen, W.T., Chu, Y.C., Wei, J.M., Tsai, L.C., Tsai, F.C., Lin, C.P. & Shu, C.M. 2011, "Gallium and Arsenic Recovery from Waste Gallium Arsenide by Wet Refined Methods", *Advanced Materials Research*, vol. 194-196, pp. 2115-2118.
- Chen, W., Hsu, L. & Wang, L. 2018, "Recycling the GaN Waste from LED Industry by Pressurized Leaching Method", *Metals*, vol. 8, no. 10, pp. 861.
- Chen, W., Tsai, L., Tsai, F. & Shu, C. 2012, "Recovery of Gallium and Arsenic from Gallium Arsenide Waste in the Electronics Industry", *CLEAN - Soil, Air, Water*, vol. 40, no. 5, pp. 531-537.
- Chou, W., Wang, C., Yang, K. & Huang, Y. 2008, "Removal of gallium (III) ions from acidic aqueous solution by supercritical carbon dioxide extraction in the green separation process", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, no. 1, pp. 6-12.
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Lenny Koh, S.C. & Rosa, P. 2015, "Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, pp. 263-272.
- Gupta, B. 2007, "Extraction and recovery of Ga(III) from waste material using Cyanex 923", *Hydrometallurgy*, vol. 87, no. 1, pp. 18-26.

- Gupta, B., Mudhar, N. & Singh, I. 2007, "Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272)", *Separation and Purification Technology*, vol. 57, no. 2, pp. 294-303.
- Gustafsson, A.M.K. 2014, *Recycling of CIGS solar cell waste materials*.
- Gustafsson, A., Björefors, F., Steenari, B. & Ekberg, K. 2015, "Investigation of an Electrochemical Method for Separation of Copper, Indium, and Gallium from Pretreated CIGS Solar Cell Waste Materials", *The Scientific World Journal*, vol. 2015.
- Hu, S., Xie, M., Hsieh, Y., Liou, Y. & Chen, W. 2015, "Resource recycling of gallium arsenide scrap using leaching-selective precipitation", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 471-475.
- Ismail, M.A., Zeinab, H.I. & Mostafa, M.H. 2018, "Extraction and separation of Ga(III) from hydrochloric acid solution by Cyanex-921 in sulfonated kerosene", .
- Jeenet Jayachandran & Purushottam Dhadke 1998, "Solvent extraction separation of gallium(III) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester (PC-88A)", vol. 50, no. 2.
- Katsuta Shoichi, Okai Miho, Yoshimoto Yuki & Kudo Yoshihiro 2012, "Extraction of Gallium(III) from Hydrochloric Acid Solutions by Trioctylammonium-based Mixed Ionic Liquids", vol. 28.
- Lee, H.S. & Nam, C.W. 1998, "A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap", *Hydrometallurgy*, vol. 49, no. 1, pp. 125-133.
- Lee, M.S., Lee, E.C. & Ahn, J.G. 2002, "Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA", *Hydrometallurgy*, vol. 63, no. 3, pp. 269-276.
- Liu, J.S., Chen, H., Chen, X.Y., Guo, Z.L., Hu, Y.C., Liu, C.P. & Sun, Y.Z. 2006, "Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin", vol. 82, no. 3-4.
- Manivannan, R. & Victoria, S.N. 2018, "Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications – A review", *Solar Energy*, vol. 173, pp. 1144-1157.
- Moskalyk, R.R. 2003, "Gallium: the backbone of the electronics industry", *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 10, pp. 921-929.
- Nagy, S. 2017, "Recycling of Gallium from End-of-Life Light Emitting Diodes", *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 62, no. 2, pp. 1161-1166.

- Pourhossein, F. 2018, "Enhancement of copper, nickel, and gallium recovery from LED waste by adaptation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*", *Waste Management*, vol. 79, pp. 98-108.
- Reuter, M., Matuszewicz, R. & van Schaik, A. 2015, "Lead, Zinc and their Minor Elements: Enablers of a Circular Economy", *World of Metallurgy*, vol. 68.
- Swain, B. 2015a, "Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: Process optimization and kinetics study", *Journal of Power Sources*, vol. 281, pp. 265-271.
- Swain, B. 2015b, "Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching", *Environmental research*, vol. 138, no. C, pp. 401-408.
- Swain, B. 2015, "Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: Process optimization and kinetics study", *Journal of Power Sources*, vol. 281, no. C, pp. 265-271.
- Ueberschaar, M., Otto, S.J. & Rotter, V.S. 2017, "Challenges for critical raw material recovery from WEEE – The case study of gallium", *Waste Management*, vol. 60, pp. 534-545.
- Wen, J. 2010, "Industrial heap bioleaching of arsenic-bearing low-grade copper sulfide ore", *Journal of University of Science and Technology Beijing*, vol. 32, no. 4, pp. 420-424.
- Zhan, L., Xia, F., Ye, Q., Xiang, X. & Xie, B. 2015, "Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 299, pp. 388-394.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, helmikuu 2019. [Viitattu 24.3.2019]
Saatavilla: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2019-galli.pdf>