

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Indiumin hydrometallurgiset saostusmenetelmät  
LCD-näyttöjen kierrätysprosesseihin**

Lappeenranta 2020

Alexander Tuhkunen

# TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT  
Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT  
Kemiantekniikka

Alexander Tuhkunen

## **Indiumin hydrometallurgiset saostusmenetelmät LCD-näyttöjen kierrätysprosesseihin**

Kandidaatintyö 2020

Kevät 2020

31 sivua, 4 kuvaa, 8 taulukkoa

Työn tarkastaja ja ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Hakusanat: indium, saostusmenetelmät, sementointi, elektrolyysi, kemiallinen saostus, LCD-näytöt

Elektroniikkajätteen kierrättäminen metallien uudelleenkäyttöä varten parantaa metallien saatavuutta uusiin laitteisiin. LCD-paneeleissa on monia arvokkaita metalleja, joista yksi on indium. Indiumia on LCD-paneelien ITO-kalvossa, josta se voidaan kierrätysprosessissa erottaa ja kerätä talteen. Työn tarkoituksena on selvittää LCD-näyttöjen kierrätysprosessiin indiumille sopivaa saostusmenetelmää.

Työ tehtiin kirjallisuuskatsauksena, jossa kerättiin tietoa olemassa olevista saostusprosesseista indiumille tarkoituksena vertailla niitä keskenään. Käsiteltäviä saostusprosesseja olivat sementointi, elektrolyysi ja kemiallinen saostus. Lisäksi työssä mietittiin uusia mahdollisia tapoja suorittaa indiumin saostusta.

Työn tuloksena todettiin, että indiumin sementoiminen sinkkijauheella olisi teollisuuteen sopivin menetelmä. Lisäksi havaittiin, että indiumin hydrometallurgisia saostusmenetelmiä tulisi tutkia lisää, jotta löydettäisiin tehokkaampia ja taloudellisempia menetelmiä.

# Sisällysluettelo

<b>1. Johdanto .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Materiaalit ja menetelmät .....</b>	<b>5</b>
<b>3. Indium .....</b>	<b>5</b>
<b>4. LCD-näytöt ja niiden kierrättäminen .....</b>	<b>7</b>
<b>5. Eri saostusmenetelmiä hydrometallurgisista liuoksista.....</b>	<b>12</b>
5.1. Sementointi .....	12
5.2. Elektrolyysi .....	13
5.3. Kemiallinen saostaminen .....	14
<b>6. Indiumin hydrometallurgiset saostusmenetelmät .....</b>	<b>14</b>
6.1. Indiumin sementointi .....	15
6.2. Indiumin elektrolyysi .....	18
6.3. Indiumin kemiallinen saostaminen .....	22
<b>7. Saostusmenetelmiä teollisuuteen ja uusia kokeita.....</b>	<b>23</b>
<b>8. Johtopäätökset .....</b>	<b>27</b>
<b>Lähteet .....</b>	<b>28</b>

## 1. Johdanto

Elektroniikan yleistyessä maailmalla kaikkialla ihmisten elämässä, metallien ja etenkin harvinaisempien metallien kysyntä kasvaa. Samalla tuotanto uusista lähteistä tulee aina vain haastavammaksi, jolloin kierrätys on olennaisempaa myös indiumin kohdalla. Indiumin kierrätystä on tutkittu paljon, mutta sille ei ole olemassa vielä taloudellista kierrätysprosessia, jota voitaisiin toteuttaa suuressa mittakaavassa. Jotta sen kierrätys voidaan toteuttaa tehokkaasti, tulee kierrätysprosessi olla toteutettavissa teollisessa mittakaavassa.

Indium kuuluu Euroopan kriittisten raaka-aineiden listalle. Indiumin käytön on ennustettu lisääntyvän tulevaisuudessa noin 4,5–8,0 % (Dörrenbacher et al. 2017). Indiumia hyödynnetään myös aurinkokennoissa, joiden käyttö tulevaisuudessa tulee kasvamaan, kasvattaen näin myös indiumin tarvetta (Mohammad et al. 2020, Li, J. et al. 2020). Vuonna 2016 elektroniikkajätettä tuotettiin 44,7 miljoonaa tonnia, joista 14,8 % eli 6,6 miljoonaa tonnia oli erilaisia näyttöjä. Tuotetusta elektroniikkajätteestä 20 % kerättiin ja kierrätettiin dokumentoidusti. (Balde et al. 2017). Osa tästä 6,6 miljoonasta tonnista on LCD-paneeleita, josta indium jää pääasiassa hyödyntämättä. Elektroniikkajätteen määrän on oletettu kasvavan vuosittain jopa 3–5 % (Cucchiella et al. 2015). Jätteenä joutuva kierrättämätön elektroniikkajäte on suuri määrä hukkaan menevää metallien raaka-ainetta. Nyky-yhteiskunnassa hupenevien raaka-aineiden takia kierrättämisestä on tullut oleellisempaa, joten elektroniikkajätteen harvinaisten metallien talteen saaminen on tärkeää.

LCD-näyttöjä olisi tärkeä kierrättää myös ympäristön kannalta. Kierrättämisellä voidaan ehkäistä raskasmetallien kulkeutumista näytöistä maaperään. Lisäksi ITO-kalvon myrkyllisyyttä on tutkittu ja siitä on todettu sen voivan olla haitallista keuhkoille ja hedelmällisyydelle (Bomhard 2016).

Suurimpia esteitä indium kierrätysprosessien kehittämiseksi on, että vielä toistaiseksi on helpompaa tuottaa raaka-aineita kaivosteollisuuden kautta. Nykyiset kierrätysprosessit ovat hitaita, epätehokkaita eivätkä ne ole kovin taloudellisia. Ongelmana on esimerkiksi elektroniikkajätteen sekalaisuus, josta yksittäisen materiaalin erilleen saaminen on haaste. LCD-näyttöjen kohdalla ongelmana on myös näyttöjen keskinäiset erot rakenteissa ja komponenteissa, joka vaikeuttaa taas kierrätysprosessin toteutusta koneellisesti.

Tässä työssä keskitytään LCD-näyttöjen kierrätysprosessissa indiumin erotusprosessin lopussa olevaan saostusvaiheeseen, jossa indium erotetaan puhtaana kiinteänä tuotteena ulos muusta liuoksesta. Työ on kirjallisuuskatsaus, jossa vertaillaan useampaa hydrometallurgista saostusmenetelmää. Tavoitteena on löytää indiumin saostamiselle teknistaloudellisesti mahdollisimman tehokas ja käytännöllinen tapa toteutettavaksi teollisessa mittakaavassa ja löytää tutkittavaksi uusia tapoja, joilla voitaisiin mahdollisesti suorittaa saostus.

## 2. Materiaalit ja menetelmät

Tietolähteinä tässä työssä käytettiin LUT-Finnasta löytyviä tietokantoja. Käytettyjä tietokantoja olivat ACS Publications, ProQuest, SciFinder, ScienceDirect, SCOPUSTA ja SpringerLink:iä. Lisäksi Google Scholaria on hyödynnetty tiedonhaussa. Hakusanoina on käytetty *indium*, *hydrometallurgy*, *precipitation*, *cementation*, *electrolysis*, *chemical precipitation*, *lcd*, *recovery*, *recycling*, *hydroxide precipitation* ja *sulfide precipitation*. Lisäksi on käytetty näiden yhdistelmiä kuten, *indium recovery*, *indium precipitation*, *indium cementation*, *indium electrolysis* ja *indium hydroxide precipitation*. Lisäksi muiden tutkimuksien lähteitä on hyödynnetty uusia tietolähteitä etsiessä. Yhteensä tässä työssä hyödynnetään 53 lähdetä.

## 3. Indium

Indium on metalli, jonka Ferdinand Reich ja Theodor Richter löysivät vuonna 1863 ja ensimmäisen kerran se eristettiin Richterin toimesta vuonna 1867. Indium kuuluu ryhmään 13 ja sen järjestysluku on 49 jaksollisessa järjestelmässä. Indiumin yleisin hapetusluku on -III, hapetusluvut -II ja -I eivät ole pysyviä ja niitä esiintyy vesiliuoksissa vain pieninä pitoisuuksina. Indiumin atomipaino on 114,8 g/mol. Metallisen indiumin olomuoto huoneenlämmössä on kiinteä, sen sulamispiste on 156,6 °C, tiheys 7,3 g/cm<sup>3</sup> ja ominaislämpökapasiteetti 233 J/kg K. (*CRC handbook of chemistry and physics*. 2019).

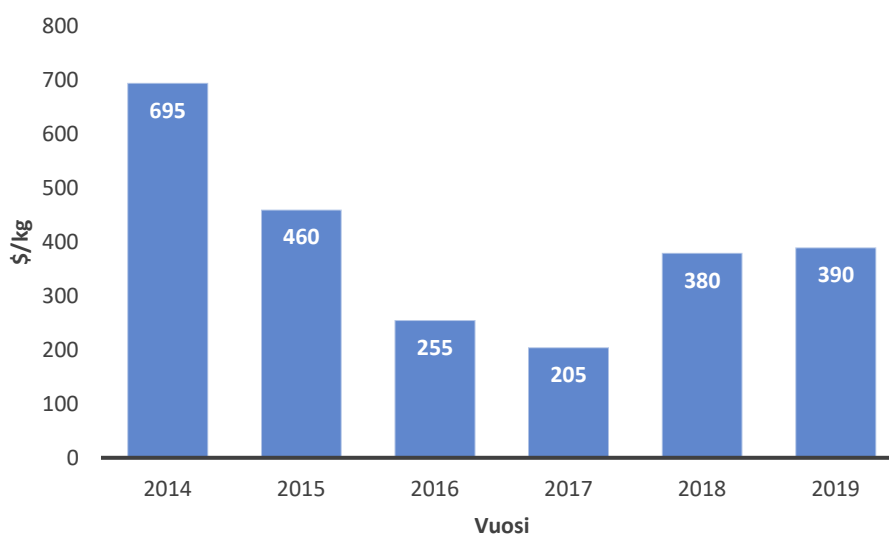
Indium on harvinainen metalli, jonka pitoisuus maapallon kuoressa on vain 0,05 ppm (Mikolajczak 2009). Indiumilla ei ole omaa malmimineraalia, eikä sitä esiinny suurina keskittyminä, vaan se on levittäytynyt tasaisesti maankuoreen. Indiumia tuotetaan muiden

metallien tuotannon sivutuotteena, kuten esimerkiksi sinkin, tinan, lyijyn ja kuparin valmistuksessa. (Mikolajczak 2009).

Esimerkiksi eräässä sinkin valmistusprosessissa, jossa tuotetaan sivutuotteena indiumia, prosessi sisältää monta vaihetta. Epäpuhdasta sinkkirikastetta käsittelemällä flotaatiolla jonka jälkeen voidaan uutolla erottaa sinkkirikasteesta epäpuhtauksia. Puhdistettu sinkkirikaste viedään elektrolyysiin, jossa alumiini katodi päällystetään sinkillä. Elektrolyysiastian pohjalle kerääntyy kiinteä anodilima, joka voi olla indiumin, cadiumin ja seleenin tärkeä lähde. Tästä anodilimasta voidaan erottaa indium lyijystä, antimonista ja tinasta jatkokäsittelemällä elektrolyytisesti. Lopussa limaa käsitellään kemiallisesti ja tuotteena saadaan raakaa indiumia noin 99 % puhtaudella. (Hagelüken 2014).

Noin 56 % indiumista käytetään nestekidenäytöissä eli LCD-näytöissä (Dörrenbacher et al. 2017), jossa sitä on ITO-kerroksessa. Tämä kerros on koostumukseltaan 90 %  $\text{In}_2\text{O}_3$  ja 10 %  $\text{SnO}_2$  ja se toimii elektrodina, joka johtaa sähköä paneelien pinnalle, mikä puolestaan aiheuttaa paneelien välissä olevien nestekiteiden vääntymisen ja muodostaen näin kuvan (Zhao et al. 2013). Muita sovellutuksia indiumille on metalliseoksissa, aurinkokennoissa, juotoksissa ja alkaliparistoissa (Dörrenbacher et al. 2017).

Indiumia tuotettiin 2019 760 tuhatta kiloa, mikä on 2,5 % enemmän kuin vuonna 2018. Suurimpia tuottajamaita ovat Kiina, jossa tuotettiin 39,5 % indiumista, seuraavaksi tuli Etelä-Korea 31,6 % osuudella ja kolmantena oli Kanada 7,9 % osuudella. (U.S. Geological Survey 2020). Indiumin ensisijaisten varantojen on arveltu kestävän 5-50 vuotta ((Rhodes 2008), viitattu lähteessä (Dodson et al. 2012)). Indiumin hinta on laskenut vuoden 2014 jälkeisestä ajasta ja suunta on ollut laskeva välillä 2014-2017. Mutta hinta on tämän jälkeen jälleen lähtenyt nousuun, kuten kuvasta (1) voidaan nähdä.

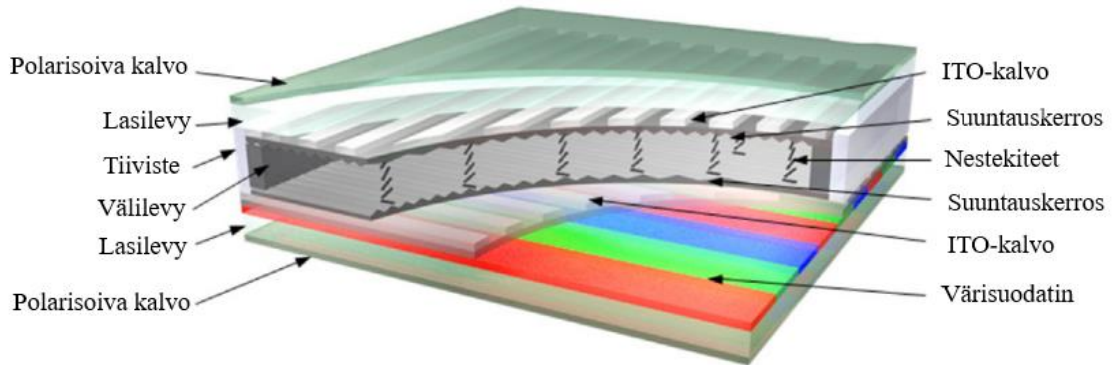


Kuva 1 Indiumin keskimääräinen hinta vuosina 2014-2019 (U.S. Geological Survey 2020).

#### 4. LCD-näytöt ja niiden kierrättäminen

LCD-näytöt ovat tämän hetken suurimpia indiumin käyttökohteita (Hagelüken 2014). LCD-näyttöjä käytetään esimerkiksi tietokoneiden- ja televisioiden näytöissä, sekä paljon myös puhelimissa ja pienelektroniikassa. LCD-näytöissä yhdistellään valtava määrä pieniä punaisia, vihreitä ja sinisiä alueita, jolla ne voivat tuottaa kaikki tarvittavat värit kuviin. Pohjimmaisena kaikkien kerroksien alla nestekiteiden takana on erillinen valonlähde, jonka läpipääsyä kiteet säätelevät.

LCD-näytöissä indium on oksidina ja muodostaa tinaoksidin kanssa ITO-kalvon, joka toimii johtimena kerrosten välissä (Zhao et al. 2013). LCD-näyttöjen toiminta perustuu nestekiteiden säätelyyn siten, että ne päästävät vain tiettyjä aallonpituuksia taustavalosta lävitse. Päällimmäisen lasilevyn päällä on polarisoiva kalvo ja alemman ulkopuolella on toinen samanlainen. ITO-kalvot sijaitsevat lasilevyjen sisäpuolella. ITO-kalvot ja nestekiteet sijaitsevat lasilevyjen välissä, kuvassa (2) esitetään LCD-paneelin rakennetta (Ma, Xu 2013).



Kuva 2 LCD-paneelin rakenne kerroksittain (Ma, Xu 2013).

Indiumin pitoisuus LCD- näytöissä on  $150 \pm 50$  mg/kg (A. Amato et al. 2016). LCD- paneelit ovat vain muutaman millimetrin paksuisia, ja niistä löytyy monia eri alkuaineita (Huhtanen 2017, Ruan et al. 2012). Taulukossa I on esitetty LCD-paneelin alkuainekoostumus ilman polarisoivaa kalvoa. Huhtanen on tutkimuksessaan selvittänyt LCD-paneelien sisältämien metallien määriä. Huhtanen on tutkimuksensa yhteydessä analysoinut LCD-paneelin sisältämät metallit sekä, niiden konsentraatiot lasissa, ilman polarisoivaa kalvoa. LCD-paneelin sisältämät metallit, sekä niiden pitoisuudet on esitetty taulukossa II. LCD-näyttöjen kierrätykselle yleistä tapaa on vaikea muodostaa, sillä LCD-näytöt eroavat keskenään ajoittain suurestikin.

Taulukko I Yhden LCD-paneelin alkuainekoostumus massa-% (Ruan et al. 2012).

Alkuaine:	Si	Al	Ca	Sr	Ba	Fe	As
Massa-%	69,78	14,37	9,58	3,43	0,85	0,34	0,18
Alkuaine:	K	Zn	Ti	Cu	Sn	Cr	
Massa-%	0,34	0,18	0,13	0,06	0,02	0,01	



Taulukko II LCD-paneelin sisältämät metallit ilman polarisoivaa kalvoa (Huhtanen 2017).

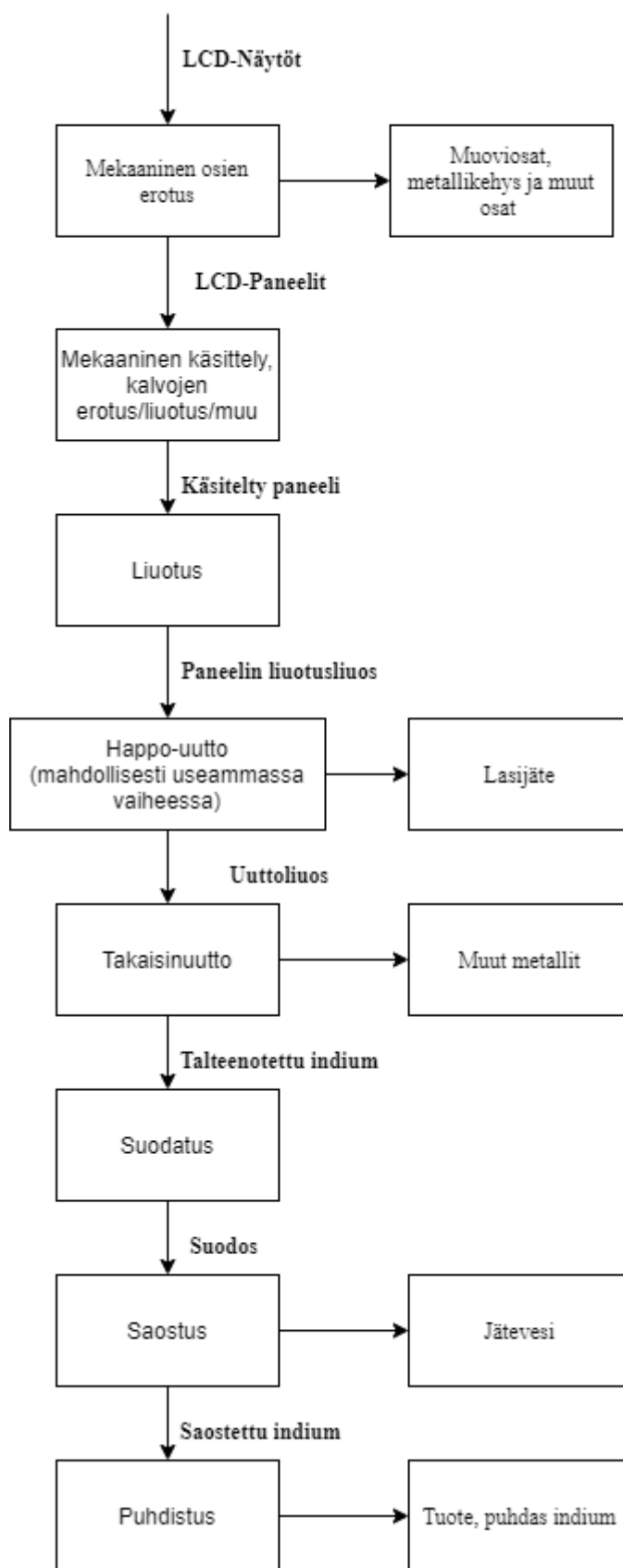
Alkuaine:	Konsentraatio, mg/kg
Al	1160-1390
Cu	9,4-18,5
Fe	301-1110
In	227-296
Sn	35,5-63,1
Zn	15,3-27,1

Pääasiallisesti LCD-näyttöjen kierrätysprosessi koostuu samoista vaiheista. Kierrätysprosessin kulkuun vaikuttaa se millaisen raaka-aineen kanssa työskennellään. LCD-näytöt ovat monesti erilaisia keskenään riippuen valmistajasta ja esimerkiksi polarisoivan kalvon erottamismahdollisuudet vaihtelevat suuresti. Kierrätysprosessin alussa näytöt puretaan ja erotetaan kaikki irto-osat, kuten muovikuoret, metallikehykset, ruuvit, portit, johdot ja itse LCD-paneeli. LCD-paneelien koostumus hankaloittaa kierrätystä, sillä ne muodostuvat useasta eri kerroksesta, jotka on valmistettu eri yhdisteistä (Ma, Xu 2013). LCD-näytöt voidaan purkaa käsin tai koneellisesti, minkä jälkeen eri osat erotellaan toisistaan. Itse LCD-paneelin kierrätys alkaa polarisoivan kalvon erottamisesta. Lähes kaikki indium on ITO-kalvossa, joten polarisoivan kalvon poistaminen helpottaa muita kierrätysprosessin vaiheita (Ma, Xu 2013). ITO-kalvosta noin 47 % on indiumia (Park 2011). Polarisoivan kalvon erottamiseen voidaan käyttää seuraavia menetelmiä: lämpökäsittely, liuotus tai mekaaninen irrotus esimerkiksi repimällä käsin. Toinen tapa on murskata se muiden kalvojen mukana, mutta tämä vaikeuttaa myöhempiä erotusvaiheita. (Fontana et al. 2015, Silveira et al. 2015, Zhuang et al. 2012).

ITO-kalvo, jossa indium on, voidaan erotuksen jälkeen vaihtoehtoisesti liuottaa liuottimeen. Hapon valinnalla, lämpötilalla, liuotusajalla ja pH:lla voidaan vaikuttaa suuresti liuotuksen selektiivisyyteen ja vähentää huomattavasti ei-haluttujen aineiden määrää. Virolainen (2011) on tutkimuksessaan käynyt läpi eri liuottimien vaikutusta indiumin talteen saantiin LCD-paneeleista. Tutkimuksen löydöksiensä mukaan 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja HCl ovat tehokkaampia ja nopeampia liuottamaan indiumia kuin HNO<sub>3</sub>, tai happojen pitoisuuden ollessa 0.1 M (Virolainen et al. 2011).

Liuotuksen jälkeen indium pyritään erottamaan muista metalleista, kuten alumiinista, tinasta, sinkistä, kuparista ja raudasta, mahdollisimman tehokkaasti neste-nesteuutolla. Uuttaminen voi tapahtua useammassa vaiheessa riippuen valituista uuttoon käytettävistä reagensseista. Uuttaminen jatkuu takaisinuuutolla, jolloin indiumia saadaan eron muista metallista. Eli uutetaan kaikki metallit orgaaniseen faasiin ja takaisinuuutetaan selektiivisesti haluttua metallia. Samalla sivuvirtoina saadaan pois muita metalleja ja yhdisteitä. Yang oli tutkimuksessaan tutkinut uuttamiseen ja takaisinuuuttamiseen optimaalisia happoja ja niiden vahvuuksia, kun orgaanisena faasina toimi D2EFPA kerosiini. Tutkimuksessa parhaimmat tulokset on saatu, kun käytössä oli uutossa 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja takaisinuuutossa 2 M HCl, jolloin indiumista saatiin noin 99,5 % talteen. Toiseksi paras tulos oli samassa uuttoluoksessa, mutta takaisinuuutossa käytössä oli 1 M HCl, jolloin noin 96 % indiumista saatiin talteen. (Yang et al. 2013). Uuttoprosessin lopuksi saadun liuoksen metallipitoisuudet saattavat vaihdella paljon, esimerkiksi indiumin pitoisuus liuoksessa voi vaihdella 89,9–250,0 mg /kg välillä (Huhtanen 2017, Yang et al. 2013).

Indiumin kierrätysprosessin viimeinen vaihe, puhtaan indiumliuoksen tuottamisen jälkeen, on kiinteän indiumituotteen saostaminen mahdollisimman tehokkaasti, hyvällä talteenotolla ja puhtaudella. Ennen saostamista liuosta voidaan joutua käsittelemään, esimerkiksi säätämällä pH:ta. Saostus voidaan suorittaa sementoinnilla, elektrolyysillä tai kemiallisella saostamisella (Akcil et al. 2019). Saostuksen jälkeen indium ei ole aina tarpeeksi puhdasta myytäväksi ja sitä joudutaan puhdistamaan. Indiumia voidaan puhdistaa esimerkiksi elektrolyysin avulla (Kang et al. 2011). Puhdistamien ei kuitenkaan ole aina tarpeen esimerkiksi indium ja alumiiniseoksille on kysyntää, sillä ne muodostavat yhdessä metalliseoksia, joille on käyttöä (Chung et al. 2011). Kuvassa (3) on esitetty indiumin yksinkertaistettu kierrätysprosessi LCD-näyttöistä.



Kuva 3 Yksinkertaistettu LCD-näytön kierrätysprosessi

## 5. Eri saostusmenetelmiä hydrometallurgisista liuoksista

Saostaminen on hydrometallurgiassa käytetty menetelmä metallien talteenottamiseen liuoksista. Indiumia voidaan saostaa monella eri menetelmällä. Mahdollisia saostusmenetelmiä ovat sementointi, elektrolyysi ja kemiallinen pelkistys. Tavoitteena on saada haluttua metallia mahdollisimman paljon ulos liuoksesta mahdollisimman puhtaana. Ongelmia tuottavat muut metallit, jotka saattavat saostua samalla tiputtaen saostetun metallin puhtautta. Lisäksi prosessit voivat olla hitaita ja vaatia suuria määri happoja, muita metalleja ja/tai energiaa.

Saostuksessa on kaksi päävaihetta, ydintyminen sekä kiteen kasvu. Ydintyminen voi vaatia suurenkin ylikylläisyyden ja ydintymistä voidaankin helpottaa lisäämällä saostusliuokseen kiintoainetta hiukkasina tai seinämiä, joka helpottavat kiteytymistä. (Habashi 1999, Wang, L. K. et al. 2005, Vuorimiesyhdistys 2010). Kiteen kasvussa on itsessään myös kaksi vaihetta, aineensiirto bulkista kiteen pinnalle ja pintareaktio kiteen pinnalla (Vuorimiesyhdistys 2010). Yleensä tavoitteena on saada mahdollisimman suuria kiteitä, koska niitä on helpompi erottaa liuoksesta, pestä ja käsitellä (Vuorimiesyhdistys 2010).

Jos liuoksesta halutaan saostaa vain tietty metalli, niin muut metallit voivat häiritä halutun metallin saostumista. Prosessin aikana on mahdollista saostaa järjestyksessä muita metalleja ulos, kunnes saadaan haluttu metalli saostettua (Alfantazi, Moskalyk 2003). Muita metalleja voidaan saostaa aikaisemmin ennen kohde metallia tai voidaan pyrkiä saostamaan monimetalliliuoksesta vain haluttu metalli. Muiden metallien saostaminen vie aikaa ja tuo kustannuksia. Tilannetta muuttaa, jos aiemmin saostuvat metallit halutaan kerätä myös talteen, jolloin niiden saostaminen on haluttavaa. Tämä mahdollisuus vaihtelee saostusmenetelmien välillä. Indiumin saostamisesta keskustellaan tarkemmin Kappaleessa 6.

### 5.1. Sementointi

Sementoinnissa epäjalompi metalli luovuttaa elektronejaan jalommalle metallille, pelkistyvä metalli saostuu ja se voidaan kerätä talteen (Vuorimiesyhdistys 2010). Sementointi on sähkökemiallinen reaktio (Power, Ritchie 1976), joka tapahtuu spontaanisti (Noubactep

2010). Sementointi on käytetty menetelmä metallien saostuksessa, koska se on yksinkertainen, helppo hallita ja sillä on pieni energiantarve (Noubactep 2010).

Olosuhteita, esimerkiksi lämpötilaa, pH:ta, sementoivan metallin pitoisuutta, reaktioaikaa ja muiden häiritsevien ionien määrää muuttamalla voidaan vaikuttaa reaktiosta saadun tuotteen määrään sekä puhtauteen (Lee et al. 2014, Rocchetti et al. 2016, Wang, Z. et al. 2007). Uhrimetallia vaihtamalla ja sen pinta-alaa muuttamalla voidaan vaikuttaa saostustuloksiin (Amin et al. 2007, Karavasteva 2009, Karavasteva 2010, Wang, Z. et al. 2007, Volpe et al. 2009).

Yksi merkittävimmistä tekijöistä, jolla voidaan vaikuttaa sementoinnin selektiivisyyteen sekä nopeuteen on liuoksen pH (Noubactep 2010, Wang, Z. et al. 2007). Oikealla hapolla, oikeassa pH:ssa voidaan saada merkittäviä eroja muihin olosuhteisiin verrattuna. Osa hapoista on selektiivisempiä toisille metalleille kuin toiset. Lisäksi oikeassa happamuudessa voidaan saada monien kymmenien prosenttiyksiköiden ero saannolle. (Lee et al. 2014, Rocchetti et al. 2016, Wang, Z. et al. 2007). Taloudellisesta näkökulmasta löytämällä oikea happo liuokseen, voidaan vaikuttaa prosessin taloudelliseen tehokkuuteen, sillä osa hapoista on huomattavasti halvempia kuin toiset, minkä lisäksi niiden käsittely saattaa olla helpompaa. Indiumin saostamista käsitellään tarkemmin Kappaleessa 6.1.

## **5.2. Elektrolyysi**

Elektrolyysi voi tapahtua spontaanisti ilman erillistä virran johtamista systeemiin tai ulkoisen virran kanssa pakotetusti. Pakotetussa elektrolyysissä systeemiin johdetaan sähköä ja pakotetaan elektroneja liikkumaan, jolloin haluttu metalli saostuu katodille (Habashi Fathi, 1999). Spontaania elektrolyysisysteemiä voidaan kutsua galvaaniseksi kennoksi ja pakotettua kutsutaan elektrolyysikennoksi. Reaktio suoritetaan kennossa, jossa sähkövirta luodaan samassa liuoksessa olevien katodin ja anodin välille. Katodi on kennossa negatiivinen ja anodi positiivinen elektrodi, kumpikin näistä vetää vastakkaista varauksen omaavia ioneja puoleensa. Anodi kuluu reaktiossa, jos sen metalli hapettuu helpommin kuin katodin metalli. Haluttu metalli saadaan pelkistymään katodille, josta se voidaan kerätä talteen. (Kaila et al. 2014). ”Elektrolyysin aikana anodilla hapettuvan ja katodilla pelkistyvän aineen määrä on suoraan verrannollinen kennon läpi kulkeneeseen sähkövaraukseen” (Kaila et al. 2014). Suurimpia elektrolyysiin vaikuttavia tekijöitä ovat elektrolyyttiliuos ja anodina oleva metalli. Metallien normaalipotentiaali määrittää, missä

järjestyksessä metallit pelkistyvät. Pelkistymisjärjestykseen voidaan vaikuttaa myös muuttamalla elektrolyytin konsentraatiota, liuoksen lämpötilaa ja pH:ta. (Kaila et al. 2014). Indiumin elektrolyysistä keskustellaan Kappaleessa 6.2.

### **5.3. Kemiallinen saostaminen**

Kemiallisessa pelkistyksessä liuokseen laitetaan yhdistettä, joka muodostaa pelkistettävän metallin kanssa suolan, joka saostuu. Saostus voidaan suorittaa useammalla eri aineella, kuten natriumsulfaatilla tai ammoniumhydroksidilla, riippuen saostettavan metallin ominaisuuksista. Kemiallinen saostus voidaan suorittaa esimerkiksi hydroksidina, sulfidina, karbonaattina tai syanidina. Teollisesti yleisimmät näistä ovat hydroksidi ja sulfidi. (Silveira et al. 2015, Wang, L. K. et al. 2005).

Kemiallisessa saostamisessa pH:lla on suuri merkitys saostuksen onnistumisessa. Metallit muodostavat hydroksideja optimaalisesti tietyssä pH:ssa, josta poikkeaminen häiritsee reaktion tapahtumista halutulla tavalla (Habashi 1999, Wang, L. K. et al. 2005). Lisäksi lämpötilan on oltava oikea, sillä saos muodostuu yleisemmin lämpimässä, kuin kylmässä liuoksessa (Habashi 1999). Saostuksen ajavana voimana toimii liuoksen konsentraation ja kylläisyyspitoisuuden suhde. Sakka muodostuu, kun tämä suhde on yli yhden, tällöin liuos on ylikylläinen. Saosta ei välttämättä synny lainkaan, jos liuos on vain hieman ylikylläinen. (Wang, L. K. et al. 2005).

Hydroksidina on saostaminen yksi yleisimmistä tavoista saostaa metalleja liuoksesta. Saostaminen suoritetaan siten, että pH:ta nostetaan jollakin emäksellä, kuten natriumhydroksidilla (NaOH), kunnes haluttu metalli alkaa muodostaa saostumaa kyseisen metallin hydroksidina. Toinen mahdollinen saostusvaihtoehto on saostaa metallit esimerkiksi sulfideina (Wang, L. K. et al. 2005). Indiumin kemiallista saostamista käsitellään tarkemmin Kappaleessa 6.3.

## **6. Indiumin hydrometallurgiset saostusmenetelmät**

Indium on yleensä uutto-prosessin jälkeen happamassa liuoksessa, joten saostaminenkin olisi edullista tehdä happamassa ympäristössä, koska liuoksen neutralisointi tuottaa kuluja ja lisää vaivaa. Monet mittaukset on tehty panostoimisesti, mutta joitakin saostusprosesseja on

mahdollista toteuttaa myös jatkuvatoimisesti. Indiumin laajempimuotoisen kierrättämisen kannalta, olisi toivottavaa, että saostus voitaisiin suorittaa jatkuvatoimisena, koska jatkuvatoimisena saostusprosessi voitaisiin toteuttaa mahdollisesti tehokkaampana kuin mitä se olisi panostoimisena. Saostuksessa saatu saos voidaan pestä puhtaalla vedellä, jonka jälkeen se kuivataan.

Saostusprosessin jälkeen saadun indiumin puhtaus vaihtelee suuresti (30–99 %), joten tuotetta joudutaan monesti puhdistamaan esimerkiksi elektrolyysillä (Li, Y. et al. 2011, Rocchetti et al. 2016). Markkinoilla myytävän metallisen indiumin puhtaus on 99,99 % (4N), mutta indiumia myydään myös korkeammilla puhtauksilla 5N ja 6N (Hagelüken 2014, Indium Corporation). Kiloa indiumia maksaa 4N puhtaudessa 380 \$, 5N puhtaudessa 400 \$ ja 6N puhtaudessa 1015 \$ (Indium Corporation 2018).

### 6.1. Indiumin sementointi

Indium voidaan saostaa epäjalommilla metalleilla, joita ovat esimerkiksi rauta, sinkki ja alumiini. LCD-paneeleissa on mukana myös tinaa, joka on hieman jalompaa kuin indium ja saostuu ensin. Indiumin normaalipotentialiaali on -0,34 V ja sen pelkistyminen menee kaavan (1) mukaisesti. Raudan normaalipotentialiaali on -0,45 V, alumiinin -1,66 V, sinkin -0,76 V ja tinan -0,14 V niiden hapettuminen tapahtuu kaavojen (2), (3), (4) ja (5) mukaisesti. (Karavasteva 2014).



Indiumin sementoinnissa myös metallien partikkelikoko vaikuttaa saostukseen. Rahmawati (2019) on tutkinut indiumin saostamista alumiinijauheella. Kokeissa käytetty liuos koostui 0,75 M suolahaposta, jossa indiumia oli 8,21 g/L, tinaa 1,16 g/L ja alumiinia 0,15 g/L. Alumiinia oli liuoksessa pitoisuudella 5 g/L ja koeolosuhteina oli reaktioaika 10 min, lämpötila 25 °C ja sekoitusnopeus 220 rpm. Näillä olosuhteilla ja parametreilla saavutettiin indiumin talteenotoksi 91,69 % (Rahmawati, Liu 2019). Rahmawati toteaa tutkimuksessaan, että alumiini partikkelien pinnalle muodostuneen saoksen olevan 88,61 % indiumia, 5,53 % tinaa ja 5,86 % alumiinia (2019). Koostumus oli tutkittu EDS:llä, jolla voidaan tutkia hyvin näytteen pintaa ja sen koostumusta, mutta syvempi analyysi ei oikein onnistu. Kiinteässä osuudessa on myös käytettyä alumiini jauhetta, ja kokonaisuudessa indiumin osuus ei ole yhtä suuri kuin pinnalla. Tutkimuksesta käy myös ilmi, että indiumin erottaminen alumiini jauheesta erottaminen voi aiheuttaa ongelmia (Rahmawati, Liu 2019). Tämä erottaminen tuottaa ylimääräisen vaiheen, kun tuotteena halutaan ulos puhdasta indiumia. Talteenottotehokkuus on kuitenkin hyvä ja tuote voidaan puhdistaa elektrolyysillä. Markkinoilla on käyttöä myös alumiini-indium metalliseoksille.

Rahmawati (2019) tutki myös alumiinin määrän vaikutusta indiumin saostuksessa. Tutkimuksessa tulee ilmi, että suuremmalla määrällä alumiinia saadaan nostettua indiumin talteenottoa jopa yli 69 % yksiköllä. Alumiinia ollessa 1 g/L, indiumia saatiin saostettua 29,3 % ja alumiinia ollessa 20 g/L talteenotto nousi 99,3 %:iin. Suurin nousu tapahtuu kuitenkin välillä 1-5 g/L, jolloin saavutetaan aiemmin mainittu 91,69 %:n talteenotto. Tätä suuremmat pitoisuudet saostavat suhteessa paljon vähemmän indiumia ja tarvittavan alumiinin määrä kasvaa. (Rahmawati, Liu 2019). Suurempi talteenotto on kuitenkin mahdollista, jos sille tulee tarvetta esimerkiksi indiumin hinnannousun vuoksi.

Lee on tutkimuksessaan tutkinut indiumin saostamista alumiinilevyillä (2014). Tutkittavana liuoksena käytettiin 16,5 M pitoista HCl-liuosta. Liuoksessa oli indiumia 2,656 g/L, tinaa 0,002 g/L, rautaa 0,021 g/L, alumiinia 0,058 g/L ja natriumia 0,472 g/L. Hän suoritti saostuksen kahdessa vaiheessa, jossa ensimmäisessä vaiheessa sementointiin tina indiumilevyillä. Toisessa vaiheessa saostettiin indium alumiinilevyillä. Optimaalisissa olosuhteissa, kun reaktioaika on 10 minuuttia, lämpötila 60 °C ja pH 0,15, saavutettu indiumin talteenotto oli 70% ja puhtaus 99,8 %. Leen mukaan indiumin talteenottoa liuoksesta voidaan nostaa yli 95 %:iin, jos reaktioaikaa pidennetään. Pidempi reaktioaika



kuitenkin laskee indiumin puhtautta ja tinan osuus sementoituneessa osassa kasvaa. (Lee et al. 2014).

Myös Park on tutkimuksessaan käyttänyt alumiinilevyjä indiumin saostuksessa. Sementointi suoritettiin suoraan 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- liuoksella, jolla oli uutettu ITO-kalvo, jossa oli indiumia 47,080 %, tinaa 16,300 %, alumiinia 0,889 %, molybdeeniä 0,187 %, kuparia 0,236 %, nikkeliä 0,002 % ja kobolttia 0,001%. Sementointi-lämpötilana oli 60 °C ja pH alussa 2,0. Indiumin puhtaudeksi saatiin 99,95 %. (Park 2011). Toisin kuin alumiinijauheen kanssa, indiumin puhtaus on huomattavan paljon parempi ja loppupuhdistus on täten helpompaa.

Indiumin sementointi sinkkijauheella voidaan suorittaa tehokkaasti monissa olosuhteissa. Rocchetti suoritti useita kokeita sinkkijauheella ja taulukossa III, on esitettyä parhaimmat olosuhteet suorittaa sementointi lämpötilan ollessa kokeissa 55-60 °C (2016). Testattava liuoksena käytettiin Rocchetin aiemmassa uuttotutkimuksessa saatua liuosta. Testiliuoksessa oli 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja sen sisältämästä metallista oli 7,3 % indiumia, 35,1 % alumiinia, 29,3 % kalsiumia, 25,0 % rautaa, 2,4 % tinaa, 0,6 % mangaania ja 0,3 % molybdeenia (Rocchetti et al. 2015).

Taulukko III Parhaat indiumin sementointi kokeet sinkki jauheella, eri ajoasetuksilla (Rocchetti et al. 2016).

Koe	Sinkin konsentraatio, g/L	pH	Reaktioaika, min	Näytteen koko, ml	In-saanto, %	In-puhtaus, %
1	2	4	20	50	95,0	48,5
2	5	3	60	50	98,0	41,0
3	15	3	20	100	96,2	36,2
4	20	3	20	50	98,6	36,0
5	20	3	60	500	98,9	36,4
6	100	2	240	50	99,8	61,6
7	100	2	30	50	99,9	47,0

Paras indiumin talteenotto saatiin kokeessa 7, alhaisessa pH:ssa ja korkeassa sinkin konsentraatiosta, mutta tällöin puhtaus tuotteessa oli vain 47 %. Paras puhtaus 61,6 % saatiin kokeessa 6, jossa oli sama pH ja sinkin konsentraatio, mutta reaktioaika oli 4 h kokeen 7 30 min sijasta. Kokeessa 6 talteenotto-% oli 99,8 %, joka on vain 0,01 % pienempi, kuin

kokeessa 7. Näissä tosin sinkin pitoisuus on korkea ja pienemmillä sinkin konsentraatioilla saavutetaan lähes yhtä hyviä indiumin saantopitoisuuksia, kuten kokeissa 1 ja 2, jossa sinkin konsentraatio oli vain 2 g/L ja 5 g/L, (saannot, 95,0 % ja 98,0 %). Puhtaudet kokeissa 1 ja 2 olivat tämän tutkimuksen mittapuulla myös suhteellisen korkeat, (Koe 1 48,5 %, Koe 2 41,0 %). Kokeessa 1 etuna on myös korkeampi pH, jolloin liuoksen ei tarvitse olla happamuudeltaan niin väkevä ja sen käsittely on helpompaa, eikä laitteiston kohdistuva rasiutus haposta johtuvan kulumisen puolesta ole niin suuri. Toisaalta neutralointiin menee rahaa ja vaivaa. Kaikissa koeolosuhteissa saostettu indiumin puhtaus on yleisesti matala, eli huomattavasti alle 99 %, joten saatua tuotetta joudutaan puhdistamaan edelleen.

Indiumin sementointi sinkkilevyillä on yksi teollisuudessa jo käytössä oleva indiumin saostusmenetelmä (Li, Y. et al. 2011). Tällä menetelmällä 65 °C lämpötilassa, 1,0–1,5 pH:ssa ja 40 tunnin reaktioajassa, indiumia saatiin talteen 99,9 % ja puhtaudella 99,92 %. Testissä käytettiin liuosta, jossa indiumia oli 54,4 g/L, tinaa 12,2 mg/L ja rikkihappoa 102,5 g/L, näytteen koko oli 3,5 L ja tämä liuos neutralisointiin prosessin alussa laittamalla siihen natriumkarbonaattia 321 g. (Li, Y. et al. 2011). Prosessi on saannoltaan ja indiumin puhtaudeltaan erittäin hyvä ja saavuttaakin lähes 4N puhtauden. Ongelmana on erittäin pitkä reaktioaika, jonka indiumin saostaminen sinkkilevyillä tarvitsee.

## **6.2. Indiumin elektrolyysi**

Ciro (2020) käsittelee tutkimuksessaan indiumin saostamista elektrolyysin avulla. Tutkittavassa systeemissä anodi oli lyijyä ja katodina toimii eri kokeissa ruostumaton teräs, Ni, Ti, Cu ja Al. Käytetty elektrolyysiliuos sisältää 140 g/L  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , 5 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 30 g/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ja 30 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Kokeet suoritettiin 40 °C lämpötilassa, pH:n arvossa 2,3, sähkövirrantiheydessä 25 A/m<sup>2</sup> ja reaktioajalla 22h. (Ciro et al. 2020). Taulukossa IV on esitetty eri katodien jännitteitä, virran hyötysuhteita ja ominaisenergiankulutuksia indiumin elektrolyysi kokeissa.

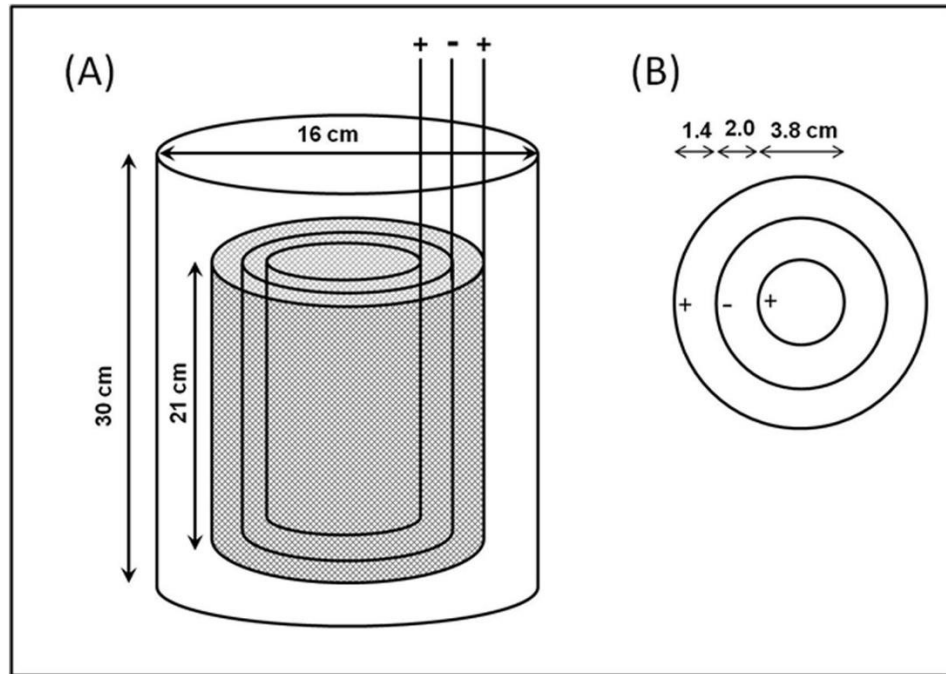
Taulukko IV Eri katodeilla saavutettuja arvoja indiumin elektrolyysikokeissa (Ciro et al. 2020).

Katodi:	Jännite, V	Virran hyötysuhde, %	Ominaisenergiankulutus, kWh/kg
Nikkeli	2,27	95,43	1,67
Ruostumaton teräs	2,28	93,86	1,70
Titaani	2,87	85,46	2,36
Kupari	2,92	26,40	7,76
Alumiini	3,12	13,92	13,57

Elektrolyysissä sähkönhinta on suuressa roolissa kannattavuutta tarkastellessa. Euroopassa 2019 ensimmäisen puoliskon sähkön keskimääräinen hinta teollisuuden käyttöön oli 0,08 e/kWh (Eurostat 2020). Nikkelin ja ruostumattoman teräksen tulokset ovat lupaavia hyvillä ominaisenergiankulutuksilla ja virran hyötysuhteilla. Ruostumaton teräs, joka on nikkeliä huomattavasti halvempaa (Adewuyi et al. 2020), on lupaava vaihtoehto saada indium talteen. Tämän tutkimuksen pohjalta kuparin ja alumiinin käyttäminen ei ole kannattavaa, eivätkä tarjoa teollisuuden tarpeisiin hyvää saostusmenetelmää. Kuten Taulukosta IV voidaan nähdä, kuparin ja alumiinin virranhyötysuhde ja ominaisenergiankulutukset ovat huomattavasti huonompia kuin muilla metalleilla oli saavutettu.

Grimes oli tutkimuksessaan huomoinut indiumin saostuksessa elektrolyysin avulla myös elektrolyysikennon muodon, joka oli optimoitu mahdollisimman tehokkaaksi saostukseen. Tutkimuksia on tutkittu myös eri elektrolyyttien vaikutusta (Grimes et al. 2017). Tutkimuksessa oli käytetty elektrolyysisysteemiä, joka on lieriönmuotoinen ja jossa anodi ja katodi ovat omina lieriöinä. Katodilieriö oli kahden anodi lieriön välissä. Kuvassa (4) on esitetty tutkimuksessa käytetyn elektrolyysikennon kaaviokuva. Katodina oli teräsverkko ja anodi oli valmistettu titaaniverkosta, joka on päällystetty iridiumoksidilla. Kokeet oli suoritettu  $\text{HNO}_3$ -,  $\text{HClO}_4$ - ja  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -hapoilla, jotka toimivat elektrolyyttiliuoksina.  $\text{HNO}_3$  ja  $\text{HClO}_4$  kokeet tehtiin vahvuuksilla 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 ja 1,0 mol/L ja  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vahvuuksilla 0,05; 0,1; 0,5 ja 1,0 mol/L. Virta systeemin läpi oli  $13,7 \text{ A/m}^2$  jokaisessa kokeessa. Testiliuokset tehtiin niin, että indiumia, tinaa sekä lyijyä oli liuoksissa 50 mg/L pitoisuudessa. Koeliuoksia tehtiin useita, joissa jokaisessa oli indiumia. Testiliuoksia tehtiin

pelkällä indiumilla, pelkästään tinan tai lyijyn kanssa sekä liuos, jossa molemmat olivat mukana. (Grimes et al. 2017).



Kuva 4 Lieriönmuotoinen elektrolyysisysteemi ja sen mitat, kuvattuna sivulta (A) ja päältä (B) (Grimes et al. 2017).

Saostus tehdään kolmessa vaiheessa, joista ensimmäisessä saostetaan lyijy katodille ja saostus kestää 8 h. Toisella saostuskierrokselle vaihdetaan puhtaat elektrodit, lisätään 0,02 mol/L  $\text{SCN}^-$ , joka auttaa tinan ja indiumin saostumista ja tämän jälkeen suoritetaan 8 h saostus toistamiseen, jolloin saadaan tina pois. Viimeisenä saostetaan katodille indium. Liuoksen  $\text{SCN}^-$  pitoisuus nostetaan 0,1 mol/L ja saostusaika 24 h. (Grimes et al. 2017). Indiumin kierrätyksen kannalta parhaat Grimesin saamat tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Indiumin talteenotto-% elektrolyysissä, eri hapoissa ja niiden pitoisuuksissa sekä eri metallien läsnä ollessa (Grimes et al. 2017).

Koenumero:	Käytetty happo	Hapon pitoisuus, (mol/L)	Muiden metallien läsnäolo	Indiumin talteenotto-%
1	Perkloorihappo	0,01	-	92,0
2	(HClO <sub>4</sub> )	0,01	Tina	98,8
3	Etikkahappo	0,05	Tina	98,2
4	(CH <sub>3</sub> COOH)	0,01	Lyijy	99,6
5		0,01	Lyijy ja Tina	99,0
6		0,5	-	99,0
7	Typpihappo	0,01	Tina	99,4
8	(HNO <sub>3</sub> )	0,01	Lyijy ja Tina	97,0
9		0,05	Tina	98,1

Taulukosta V huomataan etikkahapon tuoneen parhaat tulokset Grimesille indiumin saostuksen suhteen. Kokeessa 4 lyijyn läsnäolo, on 0,01 mol/L etikkahapon pitoisuudessa tuonut korkeimman talteenottoprosentti indiumille 99,6 %. Hyviä tuloksia on saatu myös kokeissa 5 ja 6 indiumina talteenotoksi on näissä saatu 99,0 %. HClO<sub>4</sub> liuoksessa, jossa Kokeissa 1,2 ja 3, indiumin talteenotto on alempi kuin muissa, mutta silti hyvä. Matalassa typpihappo pitoisuudessa indiumin talteenotto oli tinan läsnäollessa 99,4 %, joka on hyvä tulos.

LCD-paneeleissa ja ITO-kalvoissa ei ole lyijyä, eikä tinaa yhtä suuressa suhteessa, mitä käytetyissä testiliuoksissa oli, joten suoraan saostusmenetelmä ei olisi sopiva teollisuuteen. Ne ovat kuitenkin lupaavia ja tutkimusten jatkaminen LCD-paneelikierrätysprosessin näkökulmasta voitaisiin harkita. Hyvää prosessissa on se, että liuoksesta voidaan erotella muita metalleja indiumin lisäksi. ITO-kalvoissa on myös tinaa, joka saataisiin talteen tällä prosessilla. Lisäksi indiumin talteenotto on kokeissa ollut suuri.

Zhangin käyttämässä elektrolyysisysteemissä, oli kolme elektrodia, jotka olivat lasisoluissa. Katodi, jolle saostus tapahtuu, oli titaanifoliota, anodina oli grafiittitanko ja referenssielektrodina toimii hopea/hopeasulfiitti. Liuoksessa oli indiumia 8170 mg/L, kuparia 488,2 mg/L ja alumiinia 1114 mg/L. Elektrolyyttinä käytetään NaOH:ia ja liuokseen

lisätään NaCl 0,1 mol/L pitoisuuteen. Kloridi-ioni toimii liuoksessa kompleksisoivana aineena. Systeemiä ajettiin 25 °C lämpötilassa ja alku-pH oli 2,0. Metalleina kokeessa käytettävässä liuoksessa oli kuparia, indiumia ja alumiinia. Prosessi suoritettiin kahdessa eri vaiheessa, jossa ensimmäisessä saostettiin kupari ja toisessa indium. (Song et al. 2020).

Ensimmäiseen vaiheeseen kului 11 h, potentiaalilla ollessa -0,05 V ja sähkövirran ollessa 1-5 mA välillä. Toisessa vaiheessa reaktioaika oli 4 h, jonka aikana virta systeemin läpi nousi arvoon 80mA, potentiaalina oli -0,65 V. Reaktioiden välissä muodostunut pinnoite irrotettiin mekaanisesti hiomalla käyttämällä alumiinioksidisuspensiota, jonka jälkeen kuparituotteelle suoritettiin ultraäänipuhdistus 2 molaarisessa rikkihapossa. Kokeen tuloksena liuoksen kuparista saatiin erotettua 95,32 % ja virranhyötysuhde oli keskimäärin 70,55 %. Indiumin talteenotoksi saatiin 85,6 % puhtauden ollessa 99,6 %. Hyötysuhde virran suhteen kuitenkin laski ajan kuluessa ja neljän tunnin jälkeen lukemaksi saatiin 65,2 % (Song et al. 2020). Kun otetaan huomioon kummankin vaiheen saostukseen kuluva aika, nousee reaktioaika 15 tuntiin, joka on pitkä aika suorittaa saostus. Tosin tällä systeemillä saadaan LCD-jätteestä talteen myös kupari. Talteenotto on myös alhainen puhtauden ollessa kohtuullisella tasolla. Indiumin saanto parani pidemmällä ajalla ja korkeammassa lämpötilassa.

### 6.3. Indiumin kemiallinen saostaminen

Indium muodostaa hydroksidi-ionin kanssa indium(III)hydroksidina. Indiumia voidaan saostaa esimerkiksi hydroksidien avulla (Silveira et al. 2015). Kemiallinen saostuminen tapahtuu emäksissä olosuhteissa (Wang, L. K. et al. 2005) ja ongelmana hydrometallurgisissa kierrätysprosesseissa on se, että liuos tulee saostusvaiheeseen yleensä happamana. Indium(III)hydroksidia muodostuu eniten pH alueella 5,5-8,0 (Han et al. 2002). Yhtälössä (6) esitetään indium(III)hydroksidin reaktioyhtälö.



Indiumia voidaan saostaa indium(III)hydroksidina käyttämällä ammoniumhydroksidia. Saostus tehtiin liuokselle, jossa 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oli indiumia 6,8 mg/L. Optimaalisin pH saostukselle oli 7,4, jolloin liuoksen indiumista saatiin talteen 99,8 %. Hyviä saostustuloksia saatiin myös muilla pH-arvoilla kuten 6,3 ja 9,2, joilla kummallakin saatiin 97,8 %

indiumista saostettua. Arvolla 9,2 reagenssin kulutus oli kuitenkin huomattavasti suurempaa. (Silveira et al. 2015).

Indiumin kemiallista saostamista LCD-jäteliuoksista on tutkittu verrattain vähän ja indiumin saostaminen hydroksidina voisi olla mahdollinen tapa saostaa indiumia teollisesti. Kokeita voitaisiin suorittaa useammalla eri emäksellä, jotta saataisiin tietoa, millä indiumia voitaisiin parhaiten saostaa. Testattavana liuksena käytettäisiin mekaanisesti jauhetun LCD-paneelin happouutosta syntyvää liuosta, jotta samalla voidaan tutkia, kuinka selektiivisesti emäksellä voidaan indiumia saostaa.

## 7. Saostusmenetelmiä teollisuuteen ja uusia kokeita

Indiumin kierrätyksen kannalta on tärkeää muodostaa tehokas kierrätysprosessi, jotta sen kierrättämistä voidaan harjoittaa teollisessa mittakaavassa. Taulukossa VI esitetään potentiaalisimmat saostusprosessit, joista on keskusteltu Kappaleessa 6. Kierrättämisen ja raaka-ainetehokkuuden kannalta tärkein tekijä on indiumin talteenoton maksimoiminen. Tällöin kuitenkin indiumin puhtaus kärsii lähes aina ja sen puhdistaminen tuo lisää kustannuksia. Saostusprosesseissa voidaan myös saavuttaa korkean puhtauden omaavia indiumsakkoja, mutta silloin talteenotto saattaa kärsiä. Taloudellisesta näkökulmasta itse prosessien välillä on paljon eroja ja lisäksi itse indiumin hinta markkinoilla vaikuttaa kierrätyksen kannattavuuteen.

Taulukko VI Tämän työn parhaimmat indiumin saostusmenetelmät

Nro:	Saostusmenetelmä	Indiumin talteenotto-%	Indiumin puhtaus-%	Saostusaika, h	Muita piirteitä	Lähde
1	Sementointi	91,69	NA	0,2	Al jauhe	a
2	Sementointi	99,80	61,60	4,0	Zn jauhe	b
3	Sementointi	99,90	47,00	0,5	Zn jauhe	c
4	Sementointi	99,90	99,92	40,0	Zn levy	d
5	Elektrolyysi	85,60	99,60	Yht 15,0; In 4,0	Ti-anodi	e

a: (Rahmawati, Liu 2019) , b-c: (Rocchetti et al. 2016), d: (Li, Y. et al. 2011)

Taulukossa VI esitetyissä sementointimenetelmissä on useampi potentiaalinen menetelmä, jotka voisivat sopia indiumin teolliseen kierrätysprosessiin. Puhtauden ja talteenottoprosentin lisäksi reaktioaika on määräävässä asemassa. Teollisuuteen voisi sopia hyvin numeron 3 saostusmenetelmä, jossa talteenotto on yksi korkeimpia ja reaktioaika on varsin lyhyt, 30 min. Huonona puolena on saadun indiumin puhtaus, jota joudutaan nostamaan vielä elektrolyysillä, mikä tuo lisää aikaa prosessille. Tosin kaikkien muidenkin saostusmenetelmillä saatuja indiumisakkoja pitää puhdistaa, parhaimmillaan päästiin kuitenkin 99,92 % puhtauteen, joka on huomattavasti suurempi kuin tämän kokeen 47,00 % puhtaus. Se on silti parhaimpia tarjolla olevista indiumin saostusmenetelmistä, jota käsitellään tässä työssä. Toinen sovelias vaihtoehto on numero 2, jossa talteenotto on vain 0,01 % pienempi kuin numeron 3 talteenotto, mutta puhtaus on yli 14 % korkeampi. Reaktioaika on kuitenkin 4 tuntia ja tämäkin tuote pitää puhdistaa, jotta saavutetaan tarvittava puhtaus myyntiä varten.

Taulukossa VII esitetään muita lupaavia saostusmenetelmiä kappaleesta 6, jotka eivät kuitenkaan soveltuneet vielä suoraan vertailtaviksi, koska lähteistä ei käy ilmi sitä, kuinka hyvin menetelmillä saadaan indium saostettua ja millä puhtaudella tulisi selvittää. Myös soveltuvuus LCD-paneelien kierrätykselle (epäpuhtausmetallit) jää epäselväksi osassa menetelmissä.



Taulukko VII Lupaavia saostusmenetelmiä, joista ei ole vielä tarpeeksi tietoa

Nro:	Saostus- menetelmä	Indiumin talteenotto-%	Indiumin puhtaus-%	Saostusaika, (h)	Muita piirteitä	Lähde
6	Elektrolyysi	99,0	NA	12	Vain In	f
7	Kemiallinen saostaminen	99,8	NA	NA	NH <sub>4</sub> OH	g
	Saostus- menetelmä	Virran- hyötysuhde - %	Ominais- energian- kulutus, kWh/kg	Saostusaika, (h)	Muita piirteitä: Käytetty katodi	
8	Elektrolyysi	95,43	1,67	22	Nikkeli	h
9	Elektrolyysi	93,86	1,70	22	Ruostumaton- teräs	i

f: (Grimes et al. 2017), g: (Silveira et al. 2015), h-i: (Ciro et al. 2020)

Indiumin saostusmenetelmiä olisi hyvä tutkia lisää, jotta voitaisiin löytää paras mahdollinen menetelmä. Testattavien liuoksien tulisi olla kaikissa kokeissa metallien ja niiden pitoisuuksien osalta samat. Uuttoprosessien, LCD-paneelien ja kierrätysprosessin eroavaisuuksien takia, mitään tarkkaa suhdetta sementoitavalla liuokselle on vaikea arvioida. Testattavien liuoksien tulisi myös olla happamia alussa, jotta ne vastaisivat kierrätysprosessin uuttoprosessista saatavaa liuosta. Taulukossa VIII esitetään eräiden LCD-paneelien kierrätysprosessin uuttovaiheen liuoksien sisältämät metallit sekä niiden pitoisuudet. Arvot ovat yhden tutkimuksen tulokset, mutta ovat suuntaa antavia sille millainen liuos voi olla.

Taulukko VIII Erään LCD-paneelin uuttoprosessin jälkeisen liuoksen sisältämät metallit sekä niiden pitoisuudet (Lahtela et al. 2019).

Metalli	In	Sn	Al	Fe	Cu	Zn
Pitoisuus väli, (mg/L)	4280– 6620	565–146	357–86,8	35,7–27,8	29,6–9,8	58,9–21,1
Pitoisuuden Ka, (mg/L)	5450	355,5	221,9	31,8	19,7	40

Sementoinnin osalta voitaisiin tutkia kuinka indiumia voisi sementoida muilla metalleilla. Kiinnostavin metalli, jolla on alempi normaalipotentiali kuin indiumilla, on rauta. Epäilyksenä kuitenkin, on, että raudan kanssa sementoinnin reaktioaika olisi pidempi kuin sinkillä tai alumiinilla. Raudalla on sementoitu lyijyä (Volpe et al. 2009, Wang, Z. et al. 2007), jonka normaalipotentiali on  $-0,13$  V (Seppänen et al. 2013), joka eroaa huomattavasti indiumin  $-0,34$  V:stä. Jauhemaisen raudan avulla lyijystä saatiin sementoitua  $99,72$  %  $4$  h reaktioajassa (Volpe et al. 2009). Sementoinnissa käytettävän metallin tulisi olla suhteellisen edullista ja helposti saatavilla olevaa, jotta prosessi olisi mahdollisimman kannattava. Tavoitteena on kuitenkin löytää sellainen metalli, joka saostaisi indiumia mahdollisimman nopeasti, suurella talteenotto prosentilla sekä suurella puhtaudella. Koeolosuhteet voisivat olla testeissä samaa luokkaa, kuin muissa indiumin sementointitutkimuksissa. Koeolosuhteet voisivat siis olla kuten sinkkijauheen tapauksessa, eli pH välillä  $2-4$  ja lämpötilana huoneenlämpötila eli  $22$  °C. Testejä voitaisiin suorittaa taulukon VII mukaisilla metallipitoisuuksilla liuoksessa. Sementoitvien metallien tulisi alussa olla levymuodossa ja sopivan metallin löytyessä tutkimuksia voisi laajentaa muihin fysikaalisiin olomuotoihin, kuten jauheeseen. Lisäksi optimaalista lämpötilaa ja pH:ta tulisi tutkia, jotta sementoivasta metallista saataisiin kaikki hyöty irti.

Grimesin (2017) ja Ciron (2020) tutkimuksien löydöksiä voitaisiin yhdistää paremman elektrolyyttisen saostusmenetelmän kehittämiseksi. Lierionmuotoisella systeemillä voitaisiin tehdä kokeita, jossa anodina olisi lyijy ja katodeina käytettäisiin eri kokeissa nikkeliä, ruostumatonta terästä ja titaania. Testattavien liuosten metallit ja niiden pitoisuudet olisivat Taulukon VIII mukaan. Käytettäviä happoja sekä niiden optimaalista pitoisuutta voitaisiin samalla tutkia. Mahdollisia käytettäviä happoja voisi olla samat kuin Grimesin tutkimuksessa eli  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  ja  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pitoisuuden ollessa välillä  $0,01-1,0$  mol/L. Muita hyvä happoja, joita voitaisiin käyttää tutkimuksissa ovat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja  $\text{HCl}$ .

Indiumin kemiallista saostamista hydroksidina ja sulfidina voitaisiin myös tutkia. Testattava liuoksen metallien pitoisuudet tulevat taulukon VIII mukaan. Mahdollisia haittaavia metalleja indiumin kemiallisessa saostuksessa ovat rauta, alumiini, sinkki ja tina. Lisäksi tulisi tutkia, kuinka indium saostuu ilman häiritseviä aineita. Nämä voitaisiin erottaa prosessissa ennen indiumia, jos emästen selektiivisyys indiumin kannalta on huono. Kemiallisen saostamisen kokeita voitaisiin suorittaa kaliumhydroksidilla (KOH) ja

natriumhydroksidilla (NaOH) voitaisiin suorittaa lisää kokeita. Aikaisemman tiedon mukaan optimaalinen pH voisi olla 7,1 ja 9,1 välillä. Lämpötiloja voitaisiin kokeilla 20–80 °C välillä. Kokeita voitaisiin tehdä myös muilla emäksillä, jotta tehokkain emäs voitaisiin määrittää. Tarkoituksena on kuitenkin löytää teollisuuden tarpeisiin sopiva menetelmä, joten valitun emäksen tulisi olla mahdollisimman taloudellinen.

## 8. Johtopäätökset

Kasvava elektroniikkajätteen määrä ja maapallon hupenevat metallivarannot ovat haasteita ihmiskunnalle. LCD-näyttöissä on arvokkaita metalleja, jotka voidaan saada talteen kierrättämällä. Jotta kaatopaikoille joutuvan jätteen määrää saataisiin vähennettyä ja arvokkaita metalleja kerättyä talteen, tarvitaan kierrätysprosesseja, joita voidaan toteuttaa suuressa mittakaavassa. Kierrätysprosessit ovat monivaiheisia, ja tyypillisesti niihin kuuluu kaksi tai useampi yksikköprosessi seuraavista: mekaaninen tai pyrometallurginen prosessointi, liuotus, puhdistus ja saostus. Jotta kierrätysprosessi voidaan toteuttaa tehokkaana, tarvitsee jokaisen vaiheen olla mahdollisimman optimaalinen. Hyvä uuttoproessi menee hukkaan, jos liuoksesta ei pystytä saostamaan suurinta osaa indiumista talteen.

Tässä työssä käytiin läpi indiumin hydrometallurgisia saostusmenetelmiä kirjallisuuskatsauksena. Työn tarkoituksena oli kartoittaa saostusmenetelmiä, vertailla niitä keskenään sekä valita niistä parhaimmat menetelmät, joita voitaisiin hyödyntää LCD-näyttöjen teolliseen kierrätysprosessiin. Läpikäytyihin saostusmenetelmiin kuuluivat sementointi, elektrolyysi ja kemiallinen saostaminen. Lisäksi työssä pohdittiin uusia mahdollisia menetelmiä suorittaa indiumin saostus ja kuinka jo olemassa olevia voitaisiin kehittää.

Teollisuuteen menetelmänä sopisi tällä hetkellä parhaiten sementointi sinkkijauheella 100 g/L sinkkipitoisuudella, reaktioajassa 0,5 h indiumista saadaan talteen 99,9 % puhtaudella 47,0 % ja reaktioajalla 4 h indiumista saadaan 99,8 % talteen 61,6 % puhtaudella. Indium joudutaan puhdistamaan tämän jälkeen, mutta talteenotto prosentti ja lyhyet reaktioajat tekevät tästä hyvän saostusmenetelmän.

Toinen potentiaalinen saostusmenetelmä on elektrolyysi, mutta jota olisi hyvä tutkia vielä lisää. Nikkelin ja ruostumattoman teräksen käyttämisellä katodeina, on saatu hyviä tuloksia ominaisenergiankulutuksilla 1,67 kWh/kg ja 1,70 kWh/kg ja virrankäytön hyötysuhteilla 95,43 % ja 93,86 %. Lisäksi sylinterinmuotoinen elektrolyysisysteemi on antanut lupaavia tuloksia. Uusia kokeita voitaisiin suorittaa mainituilla metalleilla, joita käytetään sylinterimuodossa. Paremmat indiumin saostusmenetelmät vauhdittaisivat indiumin kierrätyksen yleistymistä, turvaisivat indiumin saatavuuden myös tulevaisuudessa ja vähentäisivät raskasmetallien kulkeutumisen maaperään käytetyistä LCD-näytöistä.

## Lähteet

*CRC handbook of chemistry and physics*. 2019. Internet version 2019 edn. Boca Raton, FL: CRC Press.

A. AMATO, et al, 2016. *Recovery of critical metals from LCDs and Li-ion batteries*.

ADEWUYI, A.O., et al, 2020. *Stationarity of prices of precious and industrial metals using recent unit root methods: Implications for markets' efficiency*.

AKCIL, A., et al, 2019. *Valorization of waste LCD and recovery of critical raw material for circular economy: A review*.

ALFANTAZI, A.M. and MOSKALYK, R.R., 2003. *Processing of indium: a review*.

AMIN, N.K., et al, 2007. *Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor*.

BALDE, C.P., FORTI, V., GRAY, V., KUEHR, R. and STEGMANN, P., 2017. *The Global E-waste Monitor 2017: Quantities, Flows and Resources*.

BOMHARD, E.M., 2016. *The toxicology of indium tin oxide*.

CHUNG, R.B., et al, 2011. *Optoelectronic device based on non-polar and semi-polar aluminum indium nitride and aluminum indium gallium nitride alloys*. Google Patents.

CIRO, E., et al, 2020. *Indium electrowinning study from sulfate aqueous solution using different metal cathodes*.

CUCCHIELLA, F., et al, 2015. *Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams*.

DODSON, J.R., et al, 2012. *Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals*.

DÖRRENBÄCHER, C., GEPPERT, M., PASTUH, D. and TOMENDAL, M., 2017. *Final report*. Brussels: The European Worker Participation Competence Centre (EWPPC) of the European Trade Unions Institute (ETUI).

EUROSTAT, 2020. Electricity prices for non-household consumers - bi-annual data (from 2007 onwards). Available:

[https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nrg\\_pc\\_205&lang=en](https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nrg_pc_205&lang=en)  
[25.04.2020].

FONTANA, D., et al, 2015. *Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium*.

GRIMES, S.M., et al, 2017. *Recovery of critical metals from dilute leach solutions – Separation of indium from tin and lead*.

HABASHI, F., 1999. *Textbook of hydrometallurgy*. 2nd ed edn. Québec: Métallurgie Extractive Québec.

HAGELÜKEN, C., 2014. Recycling of (critical) metals. *Critical metals handbook*, pp. 41-69.

HAN, K.N., KONDOJU, S., PARK, K. and KANG, H., 2002. Recovery of indium from indium/tin oxides scrap by chemical precipitation. *Geosystem Engineering*, **5**(4), pp. 93-98.

HUHTANEN, T., 2017. *Indiumin talteenotto LCD-näytöistä jatkuvatoimisella neste-nesteuutolla*, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, School of Engineering Science.

INDIUM CORPORATION, 2018. Indium Metal. Available:  
[https://buy.solder.com/Indium-Metal/C1027\\_1/](https://buy.solder.com/Indium-Metal/C1027_1/) [22.04.2020].

KAILA, L., MERILÄINEN, P. and OJALA PÄIVI, 2014. *Reaktio 4 Metallit ja materiaalit: lukion kemia*. Sanoma Pro Oy.

KANG, H.N., et al, 2011. *Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining*.

KARAVASTEVA, M., 2014. The effect of magnesium and zinc on indium cementation kinetics and deposit morphology in the presence of and without nonylphenylpolyethylene glycol. *Hydrometallurgy*, **150**, pp. 47-51.

KARAVASTEVA, M., 2010. *Kinetics and deposit morphology of gold cemented on magnesium, aluminum, zinc, iron and copper from ammonium thiosulfate–ammonia solutions*.

KARAVASTEVA, M., 2009. *The effect of nonylphenylpolyethylene glycol on the kinetics and morphology of silver cemented using zinc, iron, copper and aluminum*.

- LAHTELA, V., et al, 2019. *Novel mechanical pre-treatment methods for effective indium recovery from end-of-life liquid-crystal display panels.*
- LEE, S., KIM, G.H., RYU, S.-. and HONG, H.S., 2014. Recovery of indium powders from indium chloride solutions by cementation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **53**(2), pp. 232-239.
- LI, J., et al, 2020. *In-situ formation of indium seed layer for copper metallization of silicon heterojunction solar cells.*
- LI, Y., et al, 2011. *Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets.*
- MA, E. and XU, Z., 2013. *Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels.*
- MIKOLAJCZAK, C., 2009. Availability of indium and gallium. *Indium Corporation of America.*
- MOHAMMAD, T., et al, 2020. *Spray deposited indium doped tin oxide thin films for organic solar cell application.*
- NOUBACTEP, C., 2010. *Elemental metals for environmental remediation: Learning from cementation process.*
- PARK, J., 2011. The recovery of indium metal from ITO-scrap using hydrothermal reaction in alkaline solution. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **32**(10), pp. 3796-3798.
- POWER, G.P. and RITCHIE, I.M., 1976. A contribution to the theory of cementation (metal displacement) reactions. *Australian Journal of Chemistry*, **29**(4), pp. 699-709.
- RAHMAWATI, A. and LIU, J., 2019. Recovery of indium from extractants of waste indium tin oxide (ITO) by aluminum cementation. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, pp. 1-7.
- RHODES, C., 2008. Short on reserves: the planet's metal reserves could be running out sooner that we think. We need to start recycling them urgently. *Chem. Ind.* **16**.
- ROCCHETTI, L., AMATO, A. and BEOLCHINI, F., 2016. Recovery of indium from liquid crystal displays. *Journal of Cleaner Production*, **116**, pp. 299-305.
- ROCCHETTI, L., AMATO, A., FONTI, V., UBALDINI, S., DE MICHELIS, I., KOPACEK, B., VEGLIÒ, F. and BEOLCHINI, F., 2015. Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management*, **42**, pp. 180-187.
- RUAN, J., et al, 2012. *Recovery of Indium from Scrap TFT-LCDs by Solvent Extraction.*

- SEPPÄNEN, R., SEPPÄNEN, R., MANNILA, L., KERVINEN, M., PARKKILA, I., KONTTINEN, P., KARKELA, L., YLI-KOKKO, T., SEPPÄNEN, R., MANNILA, L., KERVINEN, M., KONTTINEN, P., KARKELA, L., YLI-KOKKO, T., PARKKILA, I. and KAIRINEN, K., 2013. *MAOL-taulukot: matematiikka, fysiikka, kemia*. [Uud. laitos], 1. p. edn. Helsingissä: Otava.
- SILVEIRA, A., FUCHS, M.S., PINHEIRO, D.K., TANABE, E.H. and BERTUOL, D.A., 2015. Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. *Waste Management*, **45**, pp. 334-342.
- SONG, Q., et al, 2020. *Indium recovery from In-Sn-Cu-Al mixed system of waste liquid crystal display panels via acid leaching and two-step electrodeposition*.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020. Minerals Information, Mineral Commodity Summaries: Indium. Available: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/indium-statistics-and-information> [11.4.2020].
- VIROLAINEN, S., LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO, LAPPEENRANTA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY and FI=SCHOOL OF ENGINEERING SCIENCE|EN=SCHOOL OF ENGINEERING SCIENCE|, 2011. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction.
- VOLPE, M., et al, 2009. *Metallic lead recovery from lead-acid battery paste by urea acetate dissolution and cementation on iron*.
- VUORIMIESYHDISTYS, 2010. *Hydrometallurgia: 13.-14.4.2010, POHTO, Oulu*. Oulu: Pohto & Vuorimiesyhdistys.
- WANG, L.K., HUNG, Y. and SHAMMAS, N.K., 2005. *Physicochemical treatment processes*. Springer.
- WANG, Z., et al, 2007. *Gold cementation from thiocyanate solutions by iron powder*.
- YANG, J., et al, 2013. *Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction*.
- ZHAO, K., LIU, Z., WANG, Y. and JIANG, H., 2013. Study on recycling process for EOL liquid crystal display panel. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **14**(6), pp. 1043-1047.
- ZHUANG, X., HE, W., LI, G., HUANG, J. and YE, Y., 2012. Materials Separation from Waste Liquid Crystal Displays Using Combined Physical Methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, **21**(6).