

Tekniikan kandidaatintyö

**Antimonin talteenotto elektroniikkaromun
piirilevyistä**

Lappeenranta 2021

Ville Hamara

LUT-yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Ville Hamara

Antimonin talteenotto elektroniikkaromun piirilevyistä

Kandidaatintyö

2021

Tarkastaja: Dos., TkT Sami Virolainen

Ohjaaja: Dos., TkT Sami Virolainen

Pvm. 22.5.2021

Tiivistelmä

LUT-yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Ville Hamara

Antimonin talteenotto elektroniikkaromun piirilevyistä

Kandidaatintyö

Kevät 2021

39 sivua, 3 taulukkoa, 8 kuvaa

Työn tarkastaja ja ohjaaja: Dos., TkT Sami Virolainen

Hakusanat: Antimoni, sähkö- ja elektroniikkaromu, piirilevyt, pyrolyysi, ylikriittinen uutto

Antimonin kulutus on kasvanut räjähdysmäisesti viimeisten 30 vuoden aikana. Syynä tähän on ollut elektroniikan nopea kehitys ja elintason paraneminen kehittyvissä maissa. Antimonitrioksidia käytetään suuria määriä elektroniikan muoveissa ja piirilevyissä bromattujen palonestoaineiden, kuten tetrabromibisfenoli A:n kanssa, tehoa parantavana tehosteaineena. Antimoni on kuitenkin hyvin harvinainen puolimetalli, jonka hyödynnettävissä olevien varantojen on arvioitu ehtyvän jo vuoteen 2040 mennessä. Näistä varannoista Kiina hallitsee suurinta osaa. Euroopan omavaraisuuden ja antimonin tulevaisuuden tarjonnan turvaamisen kannalta olisi tärkeää ottaa antimoni talteen sekundäärisistä lähteistä, kuten elektroniikkaromusta, tehokkaasti ja selektiivisesti.

Työssä tarkasteltiin mahdollisia piirilevyromun kierrätysmenetelmiä ja niiden tehokkuutta antimonin talteenoton kannalta. Antimonin talteenottoa piirilevyistä on tutkittu vasta vähän, mutta erityisesti pyrolyysi ja ylikriittinen uutto nousevat esille. Näillä menetelmillä voidaan saada piirilevyjen antimonista talteen jopa yli 90 %.

Sisällys

Lyhenteet	5
1 Johdanto	6
2 Antimoni	7
2.1 Antimonin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet	7
2.2 Antimonin esiintyvyys ja käyttökohteet.....	8
2.3 Antimoni elektroniikkaromussa	11
3 Antimonin talteenottomenetelmät elektroniikkaromusta.....	15
3.1 Polttomenetelmät.....	18
3.1.1 Piirilevyjen poltto jätteenpolttolaitoksessa.....	19
3.1.2 Piirilevyjen syöttö kuparin- ja lyijynjalostuksen prosesseihin	21
3.2 Kemialliset menetelmät.....	23
3.2.1 Pyrolyysi.....	23
3.2.2 Ylikriittinen uutto	26
3.2.3 Hajottaminen hydraamalla.....	27
3.3 Biokemialliset menetelmät.....	27
4 Antimonin teollinen talteenotto nykyisin	29
5 Johtopäätökset ja yhteenveto	31
Lähteet	33

Lyhenteet

ABS	akryylinitriilibutadieenistyreeni
APCs	Saostussuotimeen jääneet jäänteet (engl. <i>Air Pollution Control residues</i>)
BFR	bromattu palonestoaine (engl. <i>Brominated Flame Retardant</i>)
HIPS	iskunkestävä polystyreeni (engl. <i>High Impact Polystyrene</i>)
PET	polyetyleenitereftalaatti
PCB	piirilevy (engl. <i>Printed Circuit Board</i>)
NMF	(piirilevyn) epämetalliosa (engl. <i>Non-Metallic Fraction</i>)
MSW	yhdyskuntajäte (engl. <i>Municipal Solid Waste</i>)
TBBPA	tetrabromibisfenoli A
WEEE	sähkö- ja elektroniikkalaiteromu (engl. <i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i>)
WtE	energiajäte (engl. <i>Waste-to-Energy</i>)
WPCB	piirilevyromu (engl. <i>Waste Printed Circuit Boards</i>)

1 Johdanto

Maailman runsasväkisimpien maiden, Kiinan ja Intian, elintason parantuessa miljoonille ihmisille avautuu mahdollisuus kuluttaa uutta elektroniikkaa. Elektronisiin laitteisiin, kuten älypuhelimiin ja tietokoneisiin, käytetään suuria määriä vaikeasti saatavilla olevia harvinaisia maametalleja ja puolimetalleja. Näiden metallien jalostaminen primäärilähteistä eli louhinta maankuoresta kuormittaa ympäristöä ja aiheuttaa kasvihuonekaasupäästöjä. (Haque et al. 2014)

Vuonna 2011 Euroopan komissio listasi ensimmäistä kertaa 20 Euroopan unionille kriittistä raaka-ainetta. Listalle pääsivät raaka-aineet, joita uhkaa saatavuusriski ja joiden vaikutus talouteen on suurempi kuin muiden raaka-aineiden. Yhteistä listan raaka-aineilla on se, että Kiina dominoi niiden tuotantoa. Tämä Euroopan komission selvitys kriittisistä raaka-aineista toteutetaan nykyään joka kolmas vuosi. Antimoni on ollut jokaisella listalla vuodesta 2011 saakka. (European Commission 2011, 2014, 2017, 2020) Euroopan omavaraisuuden parantamiseksi olisi tarpeellista käyttää enemmän sekundäärisiä lähteitä näiden raaka-aineiden hankkimiseksi.

Antimoni on harvinainen puolimetalli, jota on maankuoressa arviolta vain 0,2 g/t (Van Velzen & Langenkamp 1996). On arvioitu, että nykyisellä louhintavauhdilla helposti saatavilla olevat antimonivarannot tulevat riittämään vain vuoteen 2040 saakka (Henckens et al. 2014). Antimoni on jokaisella edellä mainitulla Euroopan komission listalla. Antimonin pääasiallinen käyttötarkoitus, johon käytetään noin 52 % kaikesta antimonista, on bromattujen palonestoaineiden synergistisenä eli tehoa parantavana lisäaineena. Palonestoaineita käytetään erityisen paljon elektronisissa laitteissa. (Henckens et al. 2016)

Tämä työ on kirjallisuuskatsaus antimonin mahdollisiin kierrätys- ja talteenottomenetelmiin elektroniikkaromusta, erityisesti piirilevyistä. Perinteisesti elektroniikkaromun piirilevyjen NMF-osa (engl. *Non Metallic Fraction*) on poltettu jätteenpolttolaitoksissa tai läjitetty kaatopaikoille. Ilman tarpeellisia palokaasujen puhdistusmenetelmiä antimonia karkaa helposti höyrystyvinä yhdisteinä luontoon. Kaatopaikoilta antimoni liukenee sadeveden mukana pohjaveteen pilaamaan sitä. (Guo et al. 2009) On kuitenkin kehitetty useita lupaavia

menetelmiä, joiden avulla ympäristölle vaaralliset aineet, kuten antimoni, saadaan talteen ja takaisin kiertoon.

2 Antimoni

Antimoni on monilta ominaisuuksiltaan mielenkiintoinen alkuaine. Se on kuitenkin yleisesti huonosti tunnettu. Tässä luvussa käsitellään antimonin fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, esiintyvyyttä ja käyttökohteita.

2.1 Antimonin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Antimoni (Sb), atomiluku 51, kuuluu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän viidenteen ryhmään arseenin (As) ja Vismutin (Bi) kanssa. Se on toisessa jaksossa tinan (Sn) ja telluurin (Te) välissä. Antimoni esiintyy hapetusluvuilla +5, +3, 0 ja -3 ja se on luokiteltu puolimetalliksi, vaikka sillä on hyvin metallin kaltaisia ominaisuuksia hapetusluvulla +3. Antimonilla on kaksi vakaata isotooppia atomimassoilla 121 (57,25 %) ja 123 (42,75 %). Suhteellinen atomimassa on täten 121,76. (van Velzen & Langenkamp 1996)

Puhdas antimoni on hopeisen vaaleaa, hauraan kristallista kiinteää ainetta ja se on huono sähkön- sekä lämmönjohdin. Sen sulamispiste on 630,8 °C ja kiehumispiste 1753 °C. Puhdas antimoni on kemiallisesti stabiilia, eikä ilma tai kosteus vaikuta siihen. (van Velzen & Langenkamp 1996) Kuvassa 1 vasemmalla on esitettyä puhdasta alkuaineantimonia.

Antimoni reagoi rikin kanssa muodostaen yhdisteitä, kuten antimonitrisulfidia (Sb_2S_3) ja antimonipentasulfidia (Sb_2S_5). Molempia yhdisteitä käytetään pyroteknisessä teollisuudessa. Antimonioksidit (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5) ovat valkoisia kiteisiä yhdisteitä, jotka liukenevat happoihin ja emäksiin. (van Velzen & Langenkamp 1996) Kuvassa 1 oikealla on esitettyä stibniittiä eli antimonitrisulfidia kvartsissa.



Kuva 1 Kuvassa vasemmalla puhdasta antimonia ja oikealla stibniittiä kvartsissa. (Chemical Elements, A Virtual Museum 2021)

2.2 Antimonin esiintyvyys ja käyttökohteet

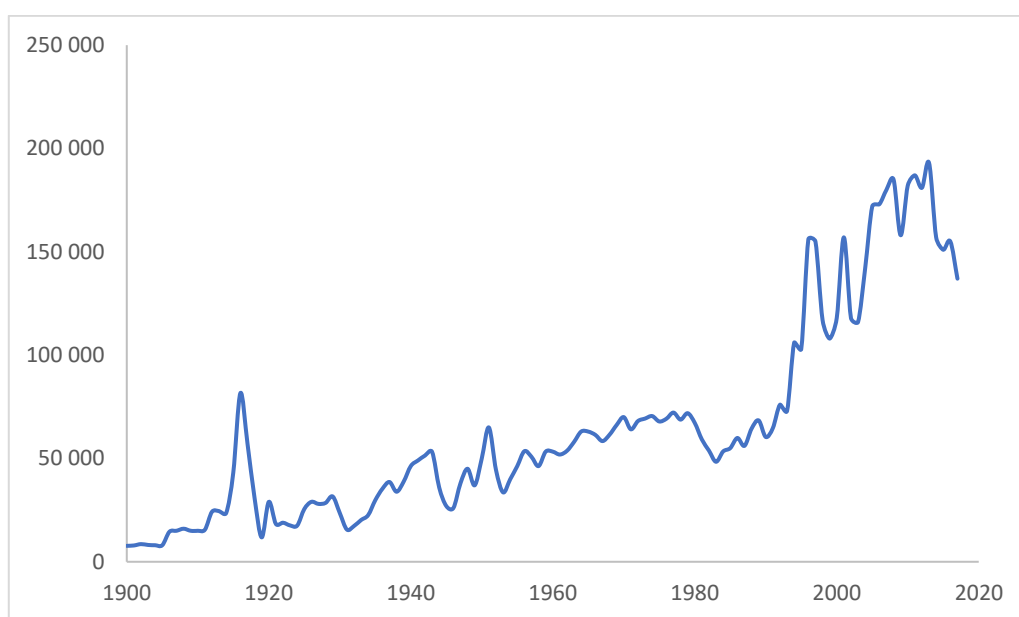
Antimoni on yksi harvinaisimmista alkuaineista maapallolla, ja sen esiintyvyyden arvioidaan olevan maankuoressa vain 0,2–0,3 g/t. Luonnossa merkittävin antimonin esiintymismuoto on antimonitrisulfidi (antimoniitti tai stibniitti Sb_2S_3) 71,7 % esiintyvyydellä. (van Velzen & Langenkamp 1996)

Pääasialliset antimonin esiintymät ovat Kiinassa, Etelä-Afrikassa, Boliviassa, Venäjällä ja Meksikossa. Maailmanlaajuisten varantojen on arvioitu olevan 4,5–6 miljoonaa tonnia. Tästä Kiinan osuus on 3,0–3,5 miljoonaa tonnia. (van Velzen & Langenkamp 1996) Taulukossa I esitetyn arvion mukaan maankuoren antimonista on hyödynnettävissä vain noin 1 800 000 tonnia. Tämä on vain noin 30 % kaikesta maankuoren antimonista.

Taulukko I Antimonin louhinta ja varannot (tonneja) vuonna 2014 (mukaiillen Dupont et al. 2016)

Valtio	Kaivostuotanto 2014	Varannot (hyödynnettävissä)
Kiina	125 000	950 000
Burma	9000	Tietoa ei saatavilla
Venäjä	7000	350 000
Bolivia	5000	310 000
Tadžikistan	4700	50 000
Muut	8300	177 000
Yhteensä	160 000	1 800 000

On arvioitu, että nykyisellä louhintavauhdilla helposti saatavilla olevat antimonivarannot tulevat riittämään vain vuoteen 2040 saakka. (Henckens et al. 2014) Kuvassa 1 on esitetty antimonin maailmanlaajuisen tuotannon kasvu vuodesta 1900 vuoteen 2015 asti. Kuten kuvasta huomataan, on antimonin kulutus kasvanut räjähdysmäisesti elektroniikan kehittyessä ja yleistyessä 1990-luvulta eteenpäin.



Kuva 2 Antimonin maailmanlaajuisen tuotannon kasvu (tonneja) (USGS 2020).

Antimonin käyttökohteet voidaan jakaa karkeasti kolmeen kategoriaan: metallituotteet, epämetallituotteet ja palonestoaineet. Haurautensa takia metallisella antimonilla ei ole juurikaan käyttötarkoituksia, mutta erityisesti lyijyn kanssa se muodostaa erittäin käyttökelpoisia lejeerinkejä. Antimonin lisääminen lyijyn sekaan koventaa seosta ja parantaa sen mekaanista kestävyyttä. Kovalyijyksi kutsutaan lyijyn ja antimonin seosta, jossa on jopa 25 % antimonia. Suurin käyttökohde tässä kategoriassa on metalliristikot lyijyakuissa. Pienempiä käyttötarkoituksia ovat luodit, juotostinat, urkujen putket ja laakerimetallit. (van Velzen & Langenkamp 1996; Razeghi 2012)

Epämetallituotteissa antimonia käytetään katalyyttinä polyetyleenitereftalaatin (PET) valmistuksessa, kumin vulkanoinnissa, puolijohteissa, erikoislasiin ja keraamien valmistuksessa, sekä värinpoistoaineena lasissa ynnä muissa lukuisissa pienemmissä käyttökohteissa. (van Velzen & Langenkamp 1996; Razeghi 2012)

Ylivoimaisesti suurin yksittäinen käyttökohde antimoniyhdisteille on palonestoaineet. Pääasiallisesti palonestoaineissa käytetään antimonitrioksidia (Sb_2O_3), lähes aina muiden, erityisesti bromiyhdisteiden kanssa. (van Velzen & Langenkamp 1996) Antimonitrioksidin vuosittaiset kulutukset Yhdysvalloissa ja Euroopassa olivat 10 000 tonnia ja 25 000 tonnia vuonna 2005. (Razeghi 2012) Kuten taulukosta II huomataan, louhitusta antimonista käytetään yli 50 % palonestoaineisiin. Palonestoaineita käytetään paloherkissä tuotteissa, kuten elektroniikassa, sähkölaitteissa, tekstiileissä, vaatteissa ja auton istuimissa estämään syttymistä ja hidastamaan palamista (Razeghi 2012).

Taulukko II Antimonin globaalin kulutuksen arvio lopputuotteen mukaan (tonnia Sb)
(mukaillen Henckens et al. 2016)

Muut kuin metallurgiset applikaatiot	Tonnia Sb	%	Pääkäyttötarkoitus
Palonestoaineet	103 500	51,9	Muovit
PET katalyytti	11 400	5,7	PET
Lämmöntasaaja	2 600	1,3	PVC
Lasi	1 700	0,9	Katodisädeputket ja valosähköinen lasi
Keraamit	2 500	1,3	Rakentaminen
Muu	1 840	0,9	Useita käyttökohteita
<i>Välisumma</i>	<i>123 540</i>	<i>61,9</i>	
Metallurgiset applikaatiot			
Lyijyakut	53 000	26,6	Autoteollisuus
Lyijylejeeringit	23 000	11,5	Rakentaminen
<i>Välisumma</i>	<i>76 000</i>	<i>38,1</i>	
Yhteensä	199 540	100	

2.3 Antimoni elektroniikkaromussa

Elektroniikkaromulla on useita laajasti käytettyjä nimiä englannin kielessä. Electronic waste (e-waste), waste electrical and electronical equipment (WEEE) ja e-scrap. Kaikilla näillä viitataan suureen määrään erilaisia sähkökäyttöisiä laitteita, joihin kuuluu kaikki ilmastointilaitteista kännyköihin. Vuonna 2016 arvioidaan syntyneen 44,7 miljoonaa tonnia elektroniikkaromua. Vain 20 % (8,9 miljoonaa tonnia) tuosta tuotetusta elektroniikkaromusta oli dokumentoidusti kerätty ja kierrätetty. Arviolta 1,7 miljoonaa tonnia heitetään tavallisen jätteen sekaan korkean tulotason maissa. Nämä päätyvät poltettavaksi tai kaatopaikoille. (Baldé et al. 2017)

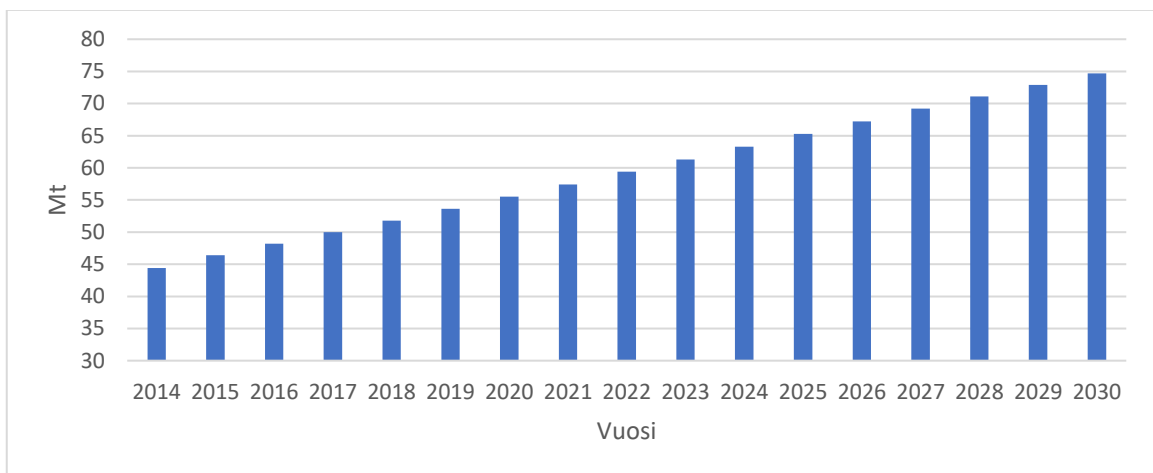
Edellä mainittua dokumentoinnin puutetta selittää se, että vain 41 maata kerää virallisesti tilastoja elektroniikkaromusta. Maissa, joissa ei ole elektroniikkaromua koskevaa lainsäädäntöä, sitä kohdellaan hyvin todennäköisesti tavallisena yhdyskuntajätteenä. Tässä piilee suuri vaara, että saastuttavat aineet vapautuvat luontoon. Nykyään lait elektroniikkaromun hävittämisestä koskettavat 44 % maailman väestöstä. Tämä luku on kasvussa yhä useamman maan ottaessa käyttöön elektroniikkaromun hävitystä käsitteleviä lakeja. Ympäristövaikutusten lisäksi elektroniikkaromulla on myös merkittäviä taloudellisia vaikutuksia. On arvioitu, että elektroniikkaromussa olevien raaka-aineiden yhteisarvo olisi vuonna 2016 55 miljardia euroa, joka on enemmän kuin useiden maiden bruttokansantuote. (Baldé et al. 2017)

Elektroniikkaromu sisältää jopa 1700 mg/kg (1700 ppm) antimonia (Morf et al. 2007). Tämä on karkeasti arvioiden 8500-kertainen määrä siihen, paljonko antimonia esiintyy maankuoressa. Metallisen antimonin hinta vaihtelee 5 000–12 000 €/tonni välillä. (ISE 2021) Koska hyödyntämiskelpoiset antimoniesiintymät hupenevat, tulee elektroniikkaromu olemaan todennäköisesti tulevaisuudessa tärkeä sekundäärinen antimonin lähde. Elektroniikkaromu on nopeiten kasvava jätevirta maailmassa ja piirilevyt (PCB) ovat arvokkain osa tätä johtuen niiden korkeista kulta-, hopea-, kupari- ja palladiumpitoisuuksista. Yleisesti piirilevyistä on kierrätetty vain metallit ja epämetalliosa (NMF) on jäänyt huomiotta. Tämä epämetalliosa sisältää kuitenkin paljon esimerkiksi antimonia ja bromattuja palonestoaineita, jotka päätyvät kaatopaikoille saastuttamaan ympäristöä. (Kumar et al. 2018)

Piirilevyt sisältävät yli 40 % elektroniikkaromun arvometalleista ja piirilevyjen epämetalliosa käsittää lähes 70 % piirilevyyn massasta. Tämä muodostuu useimmiten lasikuidusta (65 m-%), epoksihartsista (32 m-%) ja epäpuhtauksista, kuten kuparista ja juotosmetalleista. (Kumar et al. 2018) Piirilevyjä on useaa eri tyyppiä, joiden rakenne vaihtelee riippuen käyttötarkoituksesta. FR-1- ja FR-2-piirilevyt ovat kaikkein halvimpia. Niissä käytetään sidosaineen fenolihartsia ja vahvikkeena paperia. Kaikista yleisimmin käytetään FR-4-tyyppisiä piirilevyjä. Niissä hartsina käytetään epoksia ja vahvikkeena

lasikuitua. FR-4-tyyppisiä piirilevyjä käytetään kännyköissä ja tietokoneissa. (Levchik & Weil 2016, s. 241–242)

Uudet merkittävät innovaatiot elektroniikassa ovat johtaneet siihen, että tuotteilla on lyhyempi käyttöikä, ennen kuin ne ovat vanhentunutta tekniikkaa. Tämä puolestaan johtaa elektroniikkaromun määrän kasvuun kuluttajien päivittäessä laitteitaan uudempiin. Kuvassa 3 on tarkasteltu elektroniikkaromun maailmanlaajuista kasvua.

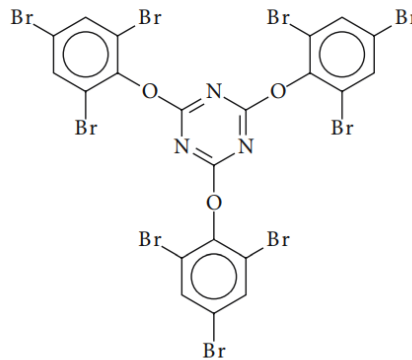


Kuva 3 Elektroniikkaromun määrän kasvu vuosina 2014–2019, sekä arvioidut määrät vuosille 2020–2030 jos kasvuvauhti jatkuu samana (Forti et al. 2020)

Elektroniikkaromussa olevat muovit ovat useimmiten iskunkestävä polystyreeni (HIPS) ja akryylinitriilibutadienistyreeni (ABS). Näitä polymeerejä löytyy muun muassa televisioiden kuorista, tietokoneista ja toimistolaitteista kuten tulostimista. Piirilevyjen lisäksi myös muovit sisältävät palonestoaineena yleensä orgaanisia bromiyhdisteitä antimonioksidin tehoaineen kanssa. (Onwudili & Williams 2009)

Palonestoaineita (kutsuttu myös liekinestoaine, palamista hidastava aine) käytetään suojelemaan potentiaalisesti helposti syttyviä orgaanisia materiaaleja kasvattamalla niiden

syttymisen vastustuskykyä ja hidastamalla tulen leviämistä. Palonestoaineita on käytetty jo vuosikymmenien ajan useissa käyttökohteissa, kuten huonekaluissa, tekstiileissä, rakennusmateriaaleissa ja elektroniikassa. Suurin osa käytössä olevista palonestoaineista on bromattuja palonestoaineita (BFR). Bromattujen palonestoaineiden käyttö on kasvanut jatkuvasti jo lukuisten vuosikymmenten ajan. Noin 40 % prosenttia maailmalla kulutetusta bromista käytetään palonestoaineisiin. Bromattuja palonestoaineita on markkinoilla useita, mutta ylivoimaisesti eniten käytetty on tetrabromibisfenoli A (TBBPA). (Morf et al. 2005) Kuvassa 3 on esitetty tetrabromibisfenoli A:n rakennekaava.



Kuva 4 Tetrabromibisfenoli A (TBBPA) yleisimmin käytetty palonestoaine piirilevyissä (Levchik & Weil 2016, s. 244)

Palonestoaineet voivat toimia usealla eri tavalla: endoterminen hajoaminen (engl. *Heat sink*), kaasumaisen kerroksen palamattomia kaasuja muodostaminen (engl. *Barrier effects*) ja hiilikerroksen muodostaminen pinnalle (engl. *char formation*). Synergismi sanaa käytetään, kun saavutettu vaikutus on paljon suurempi yhdessä, kuin kummallakaan aineella erikseen. Antimonitrioksidilla on voimakas synergistinen vaikutus lisättynä bromattuihin palonestoaineisiin. Yksinään antimonitrioksidilla ei ole juurikaan vaikutusta, mutta brominoitujen palonestoaineiden kanssa saadaan erinomainen vaikutus. (Levchik & Weil 2016, s. 323–335) Erityisen paljon antimonitrioksidia ja TBBPA:ta lisätään piirilevyjen epoksihartsin sekaan.

3 Antimonin talteenottomenetelmät elektroniikkaromusta

Elektroniikkaromun kierrätys muodostuu kolmesta päävaiheesta: keräämisestä, esikäsittelystä ja varsinaisesta käsittelystä. Jokaisella vaiheella on merkitystä metallien talteenoton ja kierrätyksen kannalta. (Khaliq et al. 2014) Suomessa elektroniikkaromua voi palauttaa maksutta lähes 500 virallisella keräyspisteellä. Tämän lisäksi vanhoja laitteita voi palauttaa myös lähes 2000 sähkö- ja elektroniikkalaitteita myyvään kauppaan. (SER-kierrätys 2021) Keräyspaikoilta romu toimitetaan keräyskeskuksiin.

Esikäsittely on erittäin tärkeä vaihe elektroniikkaromun kierrätysketjussa. Elektroniikkaromu puretaan manuaalisesti keräyskeskuksissa ja yksittäiset komponentit erotellaan romusta. Käyttökelpoiset komponentit otetaan talteen ja ne palautetaan kiertoon. Tässä vaiheessa muoviset ulkokuoret erotetaan piirilevyistä ja kovalevyistä. Seuraavaksi romu käy läpi murskausprosessin, jossa se jauhetaan pieneksi murskeeksi. Murskeesta erotellaan metallit ja epämetallit käyttäen erilaisia metodeja, kuten seulontaa, magneettista erottelua ja laskeutusta. (Khaliq et al. 2014) Viimeisessä vaiheessa elektroniikkaromun metalli- ja epämetalliosia käsitellään edelleen. Tähän voidaan käyttää erilaisia hydrometallurgisia ja pyrometallurgisia menetelmiä. (Khaliq et al. 2014) Näitä erilaisia menetelmiä käsitellään tulevissa luvuissa.

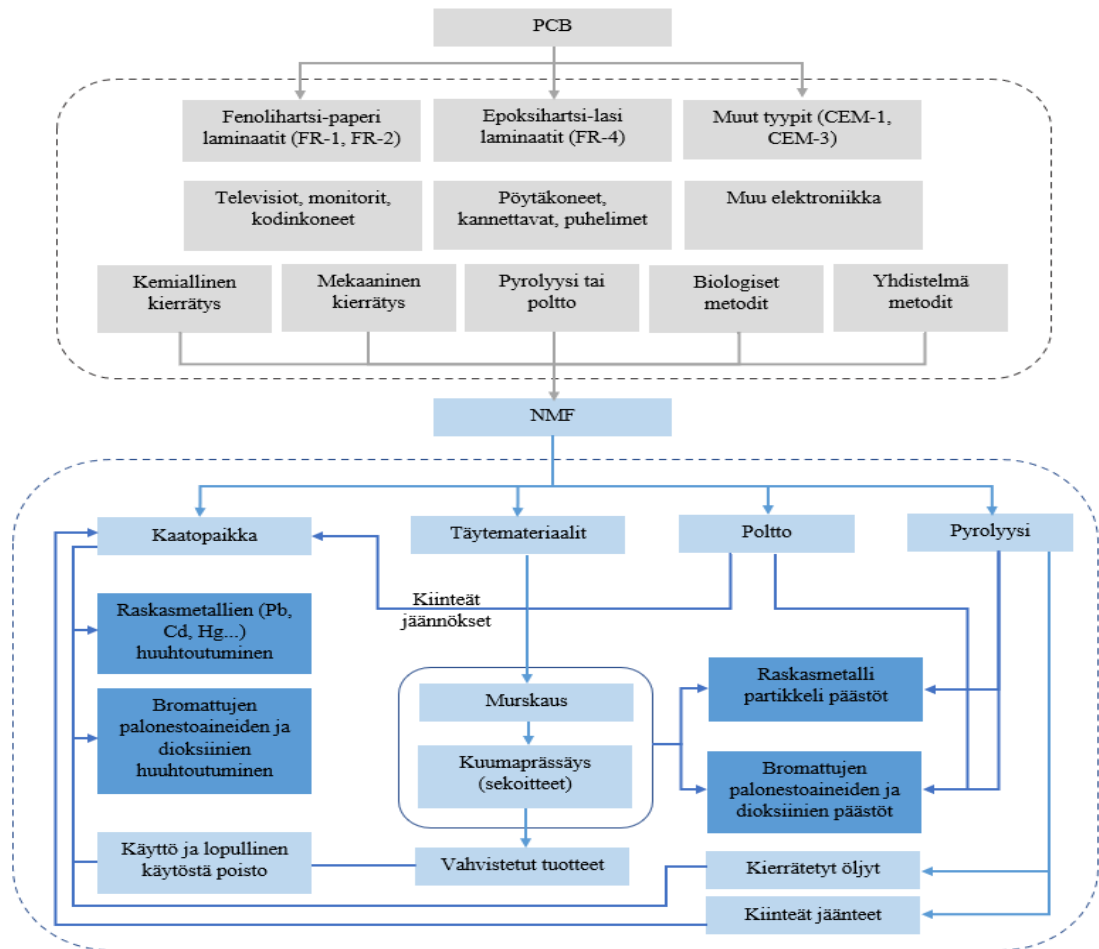
Kuten aikaisemmassa luvussa mainittiin, piirilevyt ovat mielenkiintoisin osa elektroniikkaromua johtuen niiden suuresta arvometallipitoisuudesta. Taulukossa III on esitetty Rönnskarin kierrätyskeskuksessa Ruotsissa laskettu tyypillinen piirilevyjen alkuainekoostumus. Piirilevyjen kierrätyksessä käydään yleensä läpi monta eri prosessia. Ensin piirilevyjen hajottamiseen käytetään kemiallisia, mekaanisia tai fysikaalisia, pyrolyysisia tai polttoa, biologisia menetelmiä tai yhdistelmiä näistä. Seuraavaksi NMF menee kaatopaikalle, täytemateriaaliksi, polttoon tai pyrolyysiin. (Duan et al. 2016) Muutaman viimeisen vuoden aikana piirilevyjen kierrättämisestä on tullut useiden tutkimusten

kiinnostuksen kohde. On esitetty useita mahdollisia ratkaisuja, kuten pyrolyysi, sähkökemialliset prosessit, bio-hydrometallurgia ja ylikriittinen uutto. (Wan et al. 2021)

Taulukko III Piirilevyjen tyypillinen koostumus massaprosentteina tai g/t (= ppm) (mukaiillen Guo et al. 2009)

Alkuaine	Ag	Al	As	Au	S
Konsentraatio	3300 g/t	4,7 %	<0,01 %	80 g/t	0,10 %
Alkuaine	Ba	Be	Bi	Br	C
Konsentraatio	200 g/t	1,1 g/t	0,17 %	0,54 %	9,6 %
Alkuaine	Cd	Cl	Cr	Cu	F
Konsentraatio	0,015 %	1,74 %	0,05 %	26,8 %	0,094 %
Alkuaine	Fe	Ga	Mn	Mo	Ni
Konsentraatio	5,3 %	35 g/t	0,47 %	0,003 %	0,47 %
Alkuaine	Zn	Sb	Se	SiO ₂	Sn
Konsentraatio	1,5 %	0,06 %	41 g/t	15 %	1,0 %
Alkuaine	Te	Ti	Sc	I	Hg
Konsentraatio	1 g/t	3,4 %	55 g/t	200 g/t	1 g/t
Alkuaine	Zr	Sr			
Konsentraatio	30 g/t	10 g/t			

Suurimmat haasteet piirilevyjen kierrättämisessä johtuvat niiden suurista bromattujen palonestoaineiden ja raskasmetallien pitoisuuksista. Kuvassa 4 on esitetty piirilevyjen kierrätyksen ja hävittämisen mahdollinen kulku ja ympäristöhaittoja, joita niistä seuraa. Kuvasta puuttuu osa pyrometallurgisista menetelmistä, kuten piirilevyjen syöttäminen kuparinsulatusuuniin. Piirilevyjen metalliosaa ja epämetalliosaa ei myös läheskään aina kierrätetä erikseen. Usein piirilevyt saatetaan vain jauhaa ja syöttää sellaisenaan prosessiin.



Kuva 5 Piirilevyjen epämetalliosan kierrätyksen ja hävityksen ympäristöhaittoja (mukaillen Duan et al. 2016)

Suurin ongelma antimonin talteenotossa piirilevyistä on se, että se on sidottuna epoksiin antimonitrioksidina ja se täytyy saada vapautettua jotenkin, jotta se saadaan eroteltua. Koska antimoni on sidottuna epoksiin, käsitellään tässä työssä pääasiassa piirilevyjen epämetalliosan (NMF) kierrätystä.

Seuraavaksi esitellyt kierrätysmenetelmät on jaettu polttomenetelmiin, kemiallisiin menetelmiin ja biokemiallisiin menetelmiin. Yleensä, kun tarkastellaan piirilevyjen kierrätystä, tarkastellaan sitä metallien, kuten kuparin, kannalta ja jako suoritetaan pyrometallurgisiin ja hydrometallurgisiin menetelmiin. Tässä työssä jako on kuitenkin tehty

ajatellen pääasiassa piirilevyjen epämetalliosaa, sillä se sisältää antimonitrioksidin. Samaa jakoa voidaan soveltaa myös elektroniikkaromun muoville.

Antimonitrioksidi (Sb_2O_3) on niukkaliukoinen veteen (0,0033 g/L 22,2 °C) (ILO & WHO 2017), etanoliin ja heikkoihin happoihin. Se on helposti liukeneva väkeviin suola-, oksaali- ja tartaarihappoihin sekä helposti liukeneva vahvoihin typpi- ja rikkihappoihin. Emäksiin liuotettaessa se muodostaa antimoniittia ($\text{NaSb}(\text{OH})_4$). (Chemical Book, 2021) Antimonin talteenotto perustuu useimmiten antimonitrioksidin helppoliukoisuuteen happoihin ja emäksiin, oli sitten kyseessä jätteenpolton lentotuhka tai pyrolyysin tuotteet.

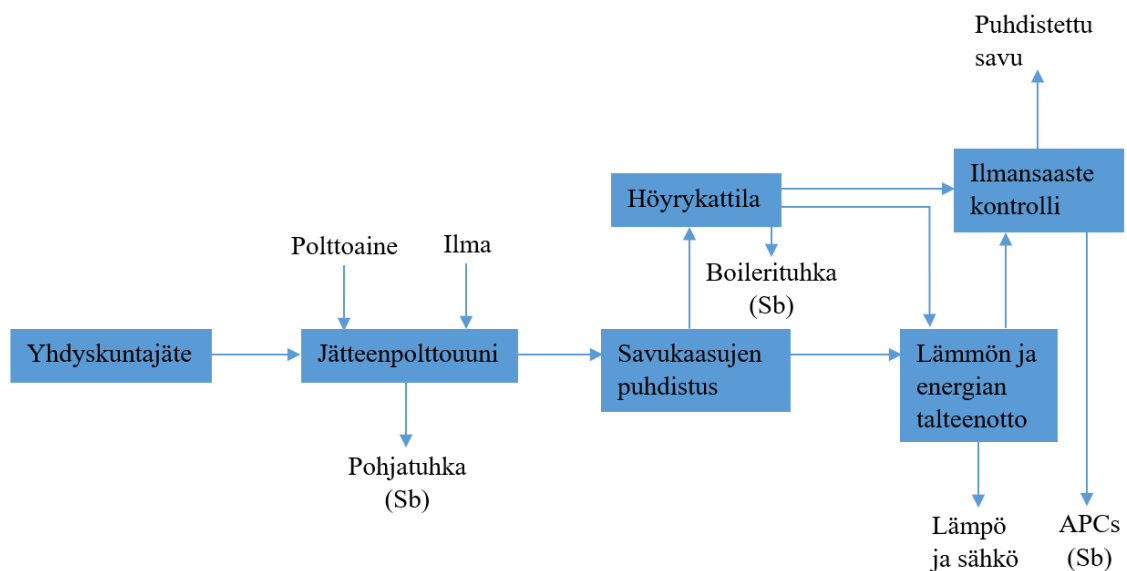
3.1 Polttomenetelmät

Yleisesti piirilevyjen epämetalliosa (NMF) on hävitetty polttolaitoksissa tai sijoitettu kaatopaikoille. Polttoprosessi voi tuottaa kuitenkin polybromattuja dibentsodioksiineja (engl. *polybrominated dibenzodioxins*) ja dibentsofuraaneja (engl. *dibenzofurans*). Kaatopaikoilla piirilevyjen epämetalliosat johtavat taas pohjaveden saastumiseen johtuen pääasiassa bromatuista palonestoaineista (BFR) ja raskasmetalleista. (Shen et al. 2018)

Piirilevyromun syöttäminen olemassa olevien pyrometallurgisten prosessien sekaan on muodostumassa helposti käyttöönotettavaksi ja tehokkaaksi tavaksi kierrättää. Pyrometallurgiset prosessit ovat jo jonkin aikaa olleet tärkeitä metallien tuotantoon sekundäärisistä kohteista. Koska piirilevyt sisältävät noin 20 % kuparia, ne ovat hyvin validi kuparin sekundäärinen lähde kuparin sulatusprosessiin. Piirilevyjen lisääminen prosessiin tuo kuitenkin mukanaan monia muita metalleja, joista osa on myrkyllisiä, kuten lyijy, elohopea ja antimoni. (Wan et al. 2021)

3.1.1 Piirilevyjen poltto jätteenpolttolaitoksessa

Kiinassa nopean talouskasvun ja edistymättömän kierrätysarvoketjun takia, merkittävä osa antimonia sisältävästä jätteestä päätyy yhdyskuntajätteen (MSW) mukana energiajätteeseen (WtE) ja sitä kautta jätteenpolttolaitoksiin. Itsessään jätteenpoltto on hyvä tapa käsitellä yhdyskuntajätettä, jos se toteutetaan kunnolla. Etuja jätteenpoltoissa verrattuna kaatopaikkaan on muun muassa merkittävä tilavuuden vähentäminen (85–90 %), painon vähentäminen (65–80 %) ja energian tuotto. (Wang et al. 2019) Kuvassa 5 on esitetty jätteenpolttolaitoksen rakennekaavio.



Kuva 6 Jätteenpolttolaitoksen yksinkertaistettu rakennekaavio (mukaillen Zaman 2012)

On arvioitu, että keskieurooppalainen yhdyskuntajäte sisältää antimonia 10–60 ppm. Suurin osa antimonista on peräisin muoveista, erityisesti elektroniikkaromusta. (Paoletti et al. 2001) Jätteenpolton aikana suurin osa antimonitrioksidista (Sb_2O_3), joka on muoveissa ja tekstiileissä, jää tuhkan sekaan. Noin 2–3 % päätyy kuitenkin lentotuhkaan (engl. fly ash) ja/tai saostussuodattimeen (APCs). Nämä molemmat sisältävät yleensä suuria määriä myrkyllisiä saastuttavia aineita kuten dioksiineja ja raskasmetalleja. Ne ovat siis

ongelmajätettä. Antimonia on arviolta jätteenpolton tuotteissa; pohjatuhkassa 10–400 ppm, boilerituhkassa 200–1000 ppm ja lentotuhkassa 260–1100 ppm. (Dupont et al. 2016) Ennen lopullista loppusijoitusta, tuhkan kemiallinen stabilointi on osoittautunut lupaavaksi menetelmäksi estää antimonin ja raskasmetallien liukeneminen ympäristöön. (Wang et al. 2019)

Antimonin stabilointi tuhkaan on ympäristön kannalta parempi vaihtoehto, kuin tuhkan käsittelemättä jättäminen, mutta parasta olisi saada tuhkissa oleva antimoni takaisin kiertoon. Antimoni on suhteellisen helppo liuottaa tuhkasta. Haasteena antimonin poistossa tuhkista on se, että pitäisi kehittää tarpeeksi selektiivisiä prosesseja, jotta saadaan eroteltua vain halutut aineet taloudellisesti kannattavalla saannolla ja puhtaudella. Jätteenpolton tuhka on kuitenkin potentiaalinen sekundäärinen lähde antimonille.

Tostar et al. 2013 tutkimuksessa selvitettiin erilaisten liuottimien kykyä liuottaa antimoni jätteenpolttolaitoksen lentotuhkasta ja ABS-muovista mahdollisimman selektiivisesti. Tutkimuksessa käytettiin 1,0 M typpihappoa (HNO_3) 23 °C lämpötilassa, 0,5- molaarista natriumtartraattia ($\text{C}_4\text{H}_5\text{NaO}_6$) 23 °C ja 100 °C lämpötiloissa ja 0,5 molaarista sitruunahappoa ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 23°C lämpötilassa. Natriumtartraattia liuotettiin sekä veteen, että dimetyylisulfoksidiin ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$). Tutkimuksesta saatujen tuloksien mukaan dimetyylisulfoksidiin lisätty natriumtartraatti pystyi poistamaan antimonin ja arseenin lentotuhkasta paljon tehokkaammin ja selektiivisemmin, kuin muut liuottimet. Käytettäessä typpihappoa ja sitruunahappoa, antimonin lisäksi liukeni runsaasti myös kalsiumia, alumiinia, piitä ja sinkkiä tuhkasta. Käytettäessä natriumtartraattia näitä aineita liukeni, mutta huomattavasti vähemmän. Kokeista selvisi myös, että 100 °C lämpötilassa antimonia liukeni noin kolme kertaa enemmän, kuin 23 °C lämpötilassa. Tämän tutkimuksen perusteella natriumtartraatti on erittäin lupaava liuotin, kun halutaan poistaa antimoni jätteenpolton tuhkista selektiivisesti.

3.1.2 Piirilevyjen syöttö kuparin- ja lyijynjalostuksen prosesseihin

Tällä hetkellä edistyneisin käytössä oleva menetelmä metallien kierrätykseen piirilevyromusta on niiden liuottaminen sulien metallisulfidien sekaan (engl. *matte*) tai kuonan sekaan (engl. *slag*) ja hoitaa talteenotto elektrolyyttisesti tai hydrometallurgisilla menetelmillä. (Wan et al. 2021) Kuparin sulatuksessa on kaksi eri reittiä, joita käytetään elektroniikkaromun kierrätykseen. Voidaan käyttää joko primäärisen kuparin jalostusreittiä, tai sekundäärisen kuparin jalostusreittiä. Sekundäärisessä kuparin valmistuksessa käytettävä niin kutsuttu mustakupari-reitti on kuitenkin parempi johtuen elektroniikkaromun suuresta epäpuhtausmäärästä. (Anindya 2012)

Antimoni päätyy kuparinjalostuksessa pääosin anodiliejuun antimonihydroksidina. Osa antimonista jää kuitenkin elektrolyyttiliuokseen, joka haittaa kuparin elektrolyysiä. (Dupont et al. 2016) Antimoni voidaan poistaa metallisena liuoksesta käyttäen elektrolyysiä (Thanu & Jayakumar 2020) ja anodiliejusta selektiivisesti liuottaen se 0,4 M kaliumhydroksidiin 80 °C lämpötilassa ja tämän jälkeen saostamalla se niukkaliukoisine sulfideina. (Fernández et al. 1996)

Kuparin valmistuksen lisäksi, piirilevyjen kierrätys voidaan integroida osaksi lyijynvalmistusta. Lyijyä valmistetaan sulfidimalmista, joka sisältää lyijyn lisäksi rautaa, sinkkiä, kuparia, jalometalleja ja pieniä määriä muita alkuaineita. Lyijyn valmistuksessa malmia ja elektroniikkaromua voidaan käsitellä samoja reittejä. Elektroniikkaromu korvaa osittain reaktioon tarvittavan koksen polttoaineena ja pelkistimenä. Piirilevyn metallit päätyvät metallifaasiin. Metallifaasi jakautuu masuunissa kolmeen osaan; lyijysulaan, metallisulfidisulaan, joka sisältää suurimmaksi osaksi kuparia, ja speissiin. Speissi on jae, joka sisältää pääasiassa rauta-arsenidia. Speissiä ja metallisulfidiseosta voidaan käyttää suoraan kuparinvalmistuksessa. (Khaliq et al. 2014)

Antimoni päätyy lyijynjalostuksessa suurimmaksi osaksi arseenin kanssa speissiin. (Khaliq et al. 2014) Yksi tapa saada antimoni talteen selektiivisesti lyijynjalostuksen sivutuotteista

on muuttaa antimoni kiinteäksi thioantimoniitiksi (Na_3SbS_3) sulfidi-käsittelyllä. Tähän voidaan käyttää natriumsulfidin ja natriumhydroksidin seosta. Anderson (2001) tutkimuksen mukaan speissistä voidaan saada talteen jopa 99,4 % antimonista tällä menetelmällä.

Lyijy- ja kuparimalmit sisältävät runsaasti epäpuhtauksia, joten elektroniikkaromun useat eri metallit eivät tuo prosessiin sinällään mitään uutta. (Khaliq et al. 2014) On kuitenkin raportoitu, että elektroniikkaromun lisääminen kuparinvalmistusprosessiin on ympäristöystävällisempää, kuin niiden lisääminen lyijynvalmistusprosessiin, johtuen lyijynvalmistusprosessissa vapautuvista myrkyllisistä höyryistä. (Anindya 2012)

Yhtenä ongelmana polttomenetelmissä on niistä vapautuvat dioksiini- ja bromipäästöt, joiden puhdistamiseen vaaditaan erityisiä järjestelmiä. Vaatii myös suuria investointeja integroida laitoksiin elektroniikkaromun kierrätys, jos halutaan maksimoida arvokkaiden metallien talteenotto ja suojella ympäristöä päästöiltä. Keraamiset komponentit (piirilevyjen lasikuitu) lisäävät suuresti metallisulfidisulan (engl. *slag*) määrää. Vaaditaan vielä hydrometallurgisia ja sähkömetallurgisia menetelmiä, jotta saadaan arvometallit jalostettua. Muovia ei myöskään saada kierrätettyä, koska se toimii polttoaineena. (Khaliq et al. 2014) Hyviä puolia on muun muassa jo olemassa oleva infrastruktuuri ja elektroniikkaromun syötön helppous prosessiin. Kuparin- ja lyijynjalostus vaatii myös vähemmän fossiilista polttoainetta, jos sulatusuuniin lisätään elektroniikkaromua.

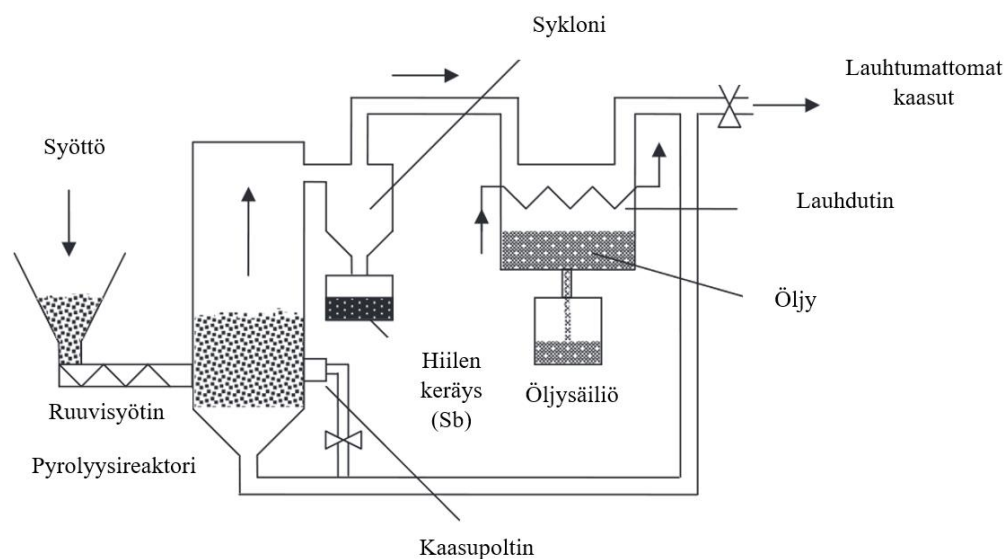
Antimonin talteenoton kannalta piirilevyjen lisääminen pyrometallurgisiin prosesseihin ei ole optimaalista johtuen lukuisista prosessivaiheista. Prosessiin syötettävässä raaka-aineessa on kokonaisuudessaan hyvin vähän antimonia ja jokaisessa osaprosessissa tapahtuu häviötä, joka johtaa siihen, että antimonia ei saada talteen niin paljon kuin on mahdollista muilla menetelmillä.

3.2 Kemialliset menetelmät

Kemiallisia menetelmiä on sovellettu vasta vähän elektroniikkaromun kierrätykseen. Näistä menetelmistä erilaisia pyrolyysitekniikoita on tutkittu eniten johtuen pyrolyysin lupaavuudesta. Pyrolyysiä on käytetty jonkin verran ratkaisemaan jätteenpoltossa syntyvää sekundaarista saastumista. Pyrolyysi on tehokas keino kierrättää arvokkaat metallit ja hyödyntää piirilevyjen epämetalliosa ja se saastuttaa vain vähän. (Shen et al. 2018) Pyrolyysin lisäksi on tutkittu muun muassa depolymerointia superkriittisen veden tai metanolin avulla. Myös piirilevyjen hajottamista hydraamalla on tutkittu jonkin verran.

3.2.1 Pyrolyysi

Pyrolyysi on termokemiallinen menetelmä, jossa orgaaniset yhdisteet hajotetaan hyödyllisiksi tuotteiksi, kuten öljyksi ja metaaniksi, ilman hapen läsnäoloa. Pyrolyysin aikana orgaanisen aineksen monimutkaiset molekyylit pilkkoutuvat pienemmiksi ja yksinkertaisimmiksi molekyyleiksi kaasuiksi, nesteiksi ja hiileksi. Pyrolyysi suoritetaan useimmiten 300–650 °C lämpötilassa. Lämpötila sanelee pitkälti sen, mitä tuotteita pyrolyysi tuottaa. Korkeampi lämpötila tuottaa enemmän kaasua, kun taas matalampi lämpötila tuottaa enemmän hiiltä. Yleensä pyrolyysissä on tavoitteena saada mahdollisimman paljon nestettä ulos reaktiosta, joten lämpötila pidetään noin 500 °C:ssa. Nestemäinen osa on seos, joka sisältää hyvin paljon erilaisia hiilivetyjä ja vettä. Kiinteä osa on enimmäkseen hiiltä (n. 85 %), mutta se voi sisältää myös hiukan happea ja vetyä. Kaasumainen osa muodostuu useista erilaisista pienimolekyylisistä kaasuista, kuten hiilidioksidista, hiilimonoksidista ja metaanista. (Basu 2013) Tyypillinen pyrolyysilaitteisto on esitetty kuvassa 6.



Kuva 7 Pyrolyysilaitteiston rakennekaava (mukaiillen Basu 2013).

Kirjallisuudessa on esitetty useita menetelmiä, joilla pyrolyysiä voitaisiin parantaa entisestään. Yksi näistä on menetelmä, jossa piirilevyjäte esikäsitellään kemiallisesti suolahapolla (HCl) ja natriumhydroksidiliuoksella (NaOH). HCl-käsittely poistaa suurimman osan kuparista ja NaOH auttaa neutraloimaan pyrolyysireaktiossa veden kanssa syntyvää vetybromidihappoa ja estää näin laitteiston metalliosien korroosiota. Natriumhydroksidilisäyksellä saadaan myös estettyä bromia haihtumasta ja saadaan se sidottua jäljelle jäävään hiiliosaan. (Shen et al. 2018)

Toisessa menetelmässä pyrolyysi suoritetaan käyttäen apuna ylikriittistä vettä. Bromattuja palonestoaineita sisältävä iskunkestävä polystyreeni (HIPS) voidaan hajottaa pyrolyysillä natriumhydroksidin ja ylikriittisen veden avulla. Tällä metodilla saadaan alennettua pyrolyysin lämpötila 380 °C ja paine 21,5 MPa saaden kuitenkin hajotettua muovi kokonaan öljyksi ja hiileksi. Reaktio tuottaa myös pidempiketjuisia hiilivetyjä kuin tavallinen pyrolyysi. Prosessi on potentiaalinen tapa tuottaa bromi- ja antimonivapaata öljyä elektroniikkajätteen muoveista. (Onwudili & Williams 2009)

Uusi mielenkiintoinen pyrolyysitekniikka on mikroaaltopyrolyysi. Huang & Lo (2020) tutkimuksen mukaan mikroaaltopyrolyysi toimii taloudellisimmin >300 W, joka riitti lämmittämään piirilevyt 323 °C:een. Tällä teholla pyrolyysireaktio tarvitsi aikaa noin 10 minuuttia. Reaktiota pystyttäisiin nopeuttamaan kasvattamalla säteilytehoa, mutta tällöin sen taloudellisuus alkaisi kärsiä. Normaaliin pyrolyysiin verrattuna mikroaaltopyrolyysi pystyi muuttamaan piirilevystä 3–5 m-% enemmän polttoaineiksi. Mikroaaltopyrolyysi osoittautui myös hyväksi tavaksi delaminoida piirilevyjen kerrokset, jolloin metallit saadaan talteen helpommin. Mikroaaltopyrolyysi tuotti sekä kaasumaista, että nestemäistä polttoainetta. Kaasumainen tuote koostui pääasiassa hiilimonoksidista, hiilidioksidista, vedystä ja vetybromidista. Verrattuna normaaliin pyrolyysiin, mikroaaltopyrolyysissä syntyy tutkimuksen mukaan enemmän vetybromidia. Nestemäinen tuote koostui pääasiassa fenoleista ja fenyyleistä. Tällä metodilla voidaan saada jopa 22 m-% piirilevyistä muutettua pyrolyysituotteiksi. Yhdestä tonnista piirilevyjä voitaisiin saada polttoaineita, joiden yhteishinta olisi noin 20–40 dollaria. (Huang & Lo 2020)

Piirilevyjen epämetalliosan (NMF) pyrolyysissä voidaan käyttää apuaineena orgaanista jättemateriaalia, esimerkiksi riisin akanoita, parantamaan polttoaineiden saantoa ja puhtautta, sekä alentamaan aktivoitumisenergiaa. Huonoja puolia pelkän piirilevyjen epämetalliosan pyrolyysissä on niiden huono energiasisältö, sekä suuri muodostuvan tuhkan määrä. Piirilevyjen sisältämä bromi on myös ongelmallista. Orgaanisen jättemateriaalin lisääminen parantaa energiasisältöä ja auttaa sitomaan bromin tuhkaan. Tutkimuksen mukaan antimonia voidaan saada talteen jopa 95 m-% tällä menetelmällä. (Shen, Y. et al. 2018)

Pyrolyysimenetelmillä saadaan antimonia talteen yleensä n. 90 m-% riippuen esikäsittelystä ja pyrolyysitekniikasta. Ilman emäskäsittelyä osa antimonia reagoi TBBPA:n bromin kanssa muodostaen antimonibromidia (SbBr_3), joka liukenee helposti pyrolyysiöljyyn. Emäskäsittelyn avulla antimoni saadaan jäämään hiilen sekaan niukkaliukoisena antimonitrioksidina. Pyrolyysin etuja on sen helppous ja yksinkertaisuus, sekä polttoaineiden tuotanto. Pyrolyysin ja loppukäsittelyn jälkeen jäljelle jäävä tuhka, joka

muodostuu suurimmaksi osaksi piirilevyjen lasikuidusta, voidaan turvallisesti sijoittaa kaatopaikalle ilman pelkoa raskasmetallien liukenemisestä pohjaveteen.

3.2.2 Ylikriittinen uutto

Ylikriittinen fluidi tarkoittaa ainetta, joka on korkeammassa lämpötilassa ja paineessa, kuin sen kriittinen piste. Ylikriittiset fluidit ja erityisesti ylikriittinen vesi ovat potentiaalisia väliaineita kierrättämään piirilevyjen kuidut ja epoksin. Ylikriittisellä vedellä on mielenkiintoisia ominaisuuksia verrattuna normaaliin veteen. Sillä on alhainen viskositeetti, suuri diffusiviteetti ja se on erittäin tehokas liuotin. Yhdisteillä on myös suurempi aineensiirtokerroin ylikriittisessä vedessä kuin nestemäisessä tai kaasumaisessa vedessä. Kriittinen lämpötila ja paine vedelle on 374 °C ja 22,1 MPa. (Guo et al. 2009)

Chien et al. (2000) tutkimuksessa hajotettiin piirilevyjä ylikriittisellä uutolla. Piirilevyjen epämetalliosa reagoi suurimmaksi osaksi hiilidioksidiksi, vedeksi ja natriumbromidiksi. Tässäkin tutkimuksessa huomattiin natriumhydroksidin lisäämisen olevan hyvä tapa sitoa bromi ja estää sitä haihtumasta. Ylikriittinen vesi on erittäin hyvä hapetin ja tämän depolymerisaatioreaktion jäljiltä epäorgaaninen aines jää tuhkaan hapettuneessa muodossa.

Ylikriittisen veden sijaan voitaisiin käyttää myös ylikriittistä metanolia. Ylikriittisellä metanolilla on etuina veteen verrattuna muun muassa helpommin saavutettavat reaktioolosuhteet, sekä tuotteiden helpompi eroteltavuus liuottimesta. Metanolin kriittinen lämpötila ja paine on huomattavasti alhaisempi kuin veden. Metanolin kriittinen piste on 237 °C lämpötilassa ja 8,09 MPa paineessa. (Ozaki et al. 2000)

Ylikriittisiä fluideja käyttäessä antimoni-trioksidi ei osallistu reaktioon, vaan se jää muuttumattomana reaktoriin. Li & Xu (2021) tutkimuksen mukaan käsittelyn jälkeen jäljelle jäävä kiintoaine on vaalean ruskeaa, 0,5–2 µm raekokoista jauhetta. Analyysien perusteella

jauhe oli 76,52 m-% antimonia ja 8,22 m-% hiiltä. Ylikriittisellä uutolla voidaan saada alkuperäisestä antimonista talteen jopa 100 %.

3.2.3 Hajottaminen hydraamalla

Kolmas mahdollinen kemiallinen menetelmä hajottaa piirilevyt on epoksin hajotus hydraamalla (engl. *hydrogenolytic degradation*). Hydrauksessa käytetään vedyn luovuttajaa, esimerkiksi tetraliinia (1,2,3,4-tetrahydronaftaliinia), hajottamaan epoksissa olevia eetterisidoksia. Menetelmää on tutkittu vasta vähän, mutta Braun et al. (2001) tutkimuksen mukaan se olisi lupaava menetelmä hajottaa piirilevyjen epoksi nestemäisiksi yhdisteiksi. Menetelmää tutkittiin liuottamalla 1 cm x 5 cm kokoiseksi pilkottuja puolivalmiste-piirilevyjä autoklaavissa 340 °C lämpötilassa tetraliinin kanssa. Piirilevyt muodostuivat lasikuidulla vahvistetusta epoksihartsista, jonka molemmiin puolin oli ohut kuparikerros. Menetelmällä saavutettiin jopa 99 m-% konversio epoksihartsille. Hajoamistuotteet muodostuivat lähinnä bisfenoli A:sta, *p*-isopropyylifenolista, fenolista ja ftaalianhydridistä. (Braun et al. 2001) Antimonitrioksidi pystytään todennäköisesti ottamaan talteen fraktiotislaamalla, kunhan se liuotetaan ensin happoon.

Kemialliset menetelmät ovat pääasiassa melko hitaita ja aikaa vieviä. Vaaditaan yleensä myös paljon materiaalin hienontamista ennen kemiallista käsittelyä. (Khaliq et al. 2014) Vaadittaisiin myös paljon investointia uuteen infrastruktuuriin, koska olemassa olevia laitoksia ei vielä juurikaan ole. Skaalautuvuus teolliseen mittakaavaan ei myöskään ole välttämättä hyvä. Pyrolyysit ja ylikriittinen uutto ovat kuitenkin erittäin lupaavia, koska antimonitrioksidi jää muuttumattomana epäorgaaniseen ainekseen ja se on helppo erotella reaktiotuotteista.

3.3 Biokemialliset menetelmät

Mielenkiintoisia uusia lähestymistapoja metallien talteenottoon piirilevyistä ovat erilaiset biokemialliset menetelmät, kuten sienien ja mikrobin käyttö. Biologiset menetelmät

voisivat olla ympäristöturvallisia ja taloudellisesti kannattavia talteenottomenetelmiä tulevaisuudessa. Erilaisten mikrobin (sienet, bakteerit ja arkit) käyttöä metallien talteenottamiseksi on tutkittu lukuisissa eri tutkimuksissa. Yhteistä tutkimuksissa on se, että niissä on tarkasteltu pääasiassa kuparin ja jalometallien talteenottoa. Myös kasvien käyttöä on tutkittu, mutta paljon vähemmän. (Argumedo-Delira et al. 2020)

Sienet pystyvät vuorovaikuttamaan metallien ja mineraalien kanssa, niin luonnossa kuin keinotekoisessakin ympäristössä. Ne pystyvät muuttamaan metallien kemiallisia- ja fysikaalisia ominaisuuksia, kuten hapetuslukua ja liukenemista useiden erilaisten mekanismien kautta. Nämä mekanismit perustuvat sienten kykyyn tuottaa orgaanisia happoja, kuten oksaali- ja sitruunahappoa. Hapot alentavat pH:ta ja muodostavat helposti liukenevia komplekseja metallien kanssa edesauttaen niiden liukenemista. Sienet voivat muuttaa myös puolimetalleja hapettamalla, pelkistämällä, metylaatiolla ja dealkylaatiolla. Yleisimmät mekanismit ovat puolimetalli-oksianionien pelkistys alkuainemuotoon ja puolimetalleja sisältävien orgaanisten yhdisteiden muuttaminen helposti haihtuviksi metyylijohdannaisiksi. (Liang & Gadd 2017)

Narayanasamy et al. (2018) tutkimuksessa tarkasteltiin asidofiilisen *Aspergillus niger*-homeen kykyä liuottaa metalleja piirilevyromusta. Asidofiilisyys tarkoittaa sitä, että home esiintyy happamassa ympäristössä. Homeen lisääntyessä kasvuympäristössään se aiheuttaa sen happanemisen. *Aspergillus Niger* pystyy elämään ympäristössä, jonka pH on jopa 2,4. Liuotustestejä varten piirilevyt jauhettiin 120 µm kokoiseksi jauheeksi ja kuivattiin uunissa 100 °C:ssa tunnin ajan. Bioliuotuksia suoritettiin yksi- ja kaksivaiheisena, joissa molemmissa käytettiin 0,1 m-%, 0,5 m-% ja 1,0 m-% piirilevyttöisyyksiä. Liuosten pH:ta seurattiin 20 päivän ajan ja lopuksi liuokset kuivattiin ja niitä tarkasteltiin AAS, SEM, XRD ja FT-IR spektrometrisillä menetelmillä. Tuloksista saatiin selville, että home alentaa huomattavasti elinympäristönsä pH:ta, mikä taas aiheuttaa metallien liukenemista. Parhaiten metallit liukenevat 0,1 m-% piirilevy-liuoksesta. Metallien, kuten Ag, Cu ja Fe pitoisuus kasvoi huomattavasti liuoksessa. Kuitenkin myrkyllisten metallien, kuten Hg, Br ja Si konsentraatio pieneni. Home siis bioakkumuloi itseensä myrkylliset metallit. (Narayanasamy et al. 2018)

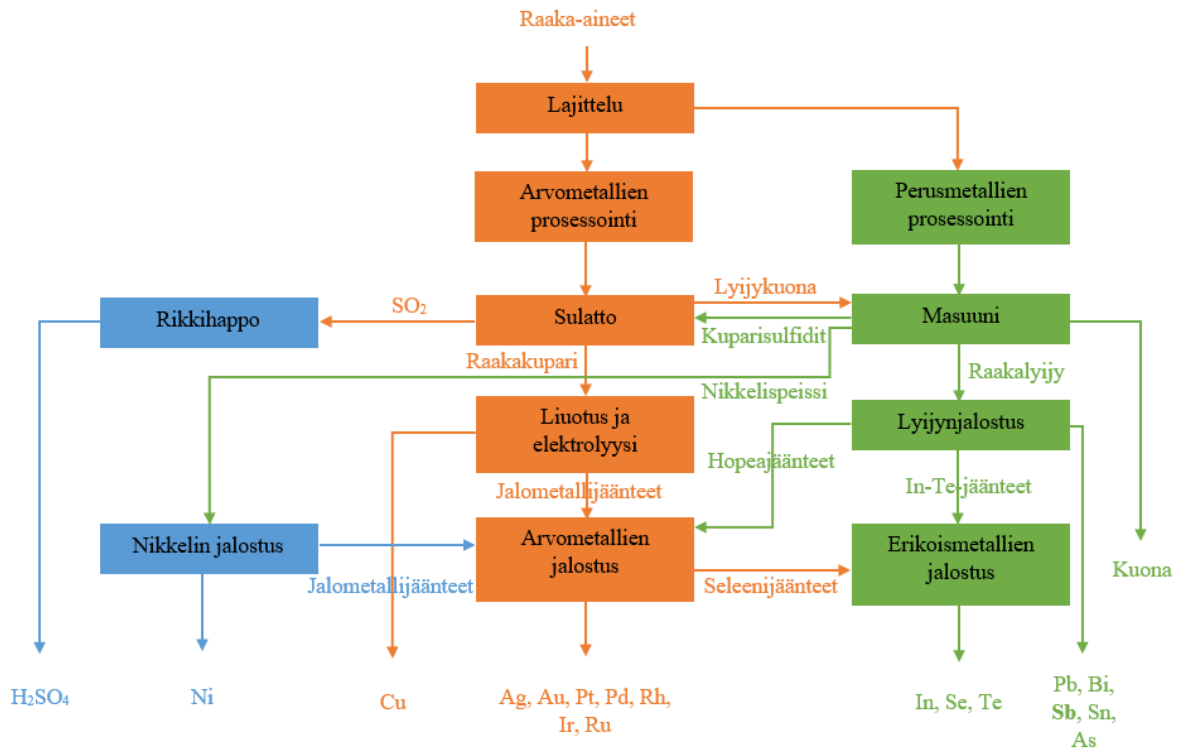
Näissä tutkimuksissa ei tutkittu suoranaisesti antimonin talteenottoa biokemiallisesti, mutta menetelmiä voitaisiin soveltaa myös antimonille johtuen antimonitrioksidin liukenemisestä happoihin. Tässä olisi hyvä aihe jatkotutkimuksille.

Biokemiallisten menetelmien skaalautuvuus teolliseen mittakaavaan on huono. Vaadittaisiin paljon investointeja ja tutkimusta. Lisäksi menetelmät ovat erittäin hitaita. Kuten Narayanasamy et al. (2018) tutkimuksessa huomattiin, metallien liuotus piirilevyjauheesta toimii parhaiten piirilevyepitoisuuden ollessa liuoksessa hyvin pieni. Biokemialliset menetelmät ovat kuitenkin lupaavia ympäristön kannalta. Lisäksi etuja menetelmissä on niiden toiminta huoneenlämpötilassa ja ilmanpaineessa, taloudellinen tuottavuus, pieni energiantarve ja minimaalinen sekundaarisen jätteen määrä (Argumedo-Delira et al. 2020).

4 Antimonin teollinen talteenotto nykyisin

Maailmassa on tällä hetkellä vasta muutama elektroniikkaromua kierrättävä laitos, jotka talteenottavat antimoniamia. Umicoren kierrätyskeskus Belgiassa, Aurubiksen kierrätyskeskus Saksassa ja Rönnskarin sulattamo Ruotsissa kuuluvat näihin. (Khaliq et al. 2014; Kaya 2019)

Umicore on investoinut vahvasti rakentaakseen maailman suurimman kierrätyskeskuksen Hobokeniin, Belgiaan. Laitos keskittyy ottamaan monipuolisesti talteen elektroniikkaromun metallit. Umicorella käytetään sekundääristä kuparireittiä ja talteen pystytään ottamaan kulta ja hopea, platinaryhmän metallit (palladium, platina, rhodium, iridium ja rutenium), erikoismetallit (seleeni, telluuri ja indium), sekundääriset metallit (antimoni, tina, arseeni ja vismutti) ja perusmetallit (kupari, lyijy ja nikkeli). Koko laitoksessa käsitellään keskimäärin 250 000 tonnia syötettyä materiaalia vuodessa. Laitos talteenottaa vuodessa 50 tonnia platinaryhmän metalleja, 100 tonnia kultaa ja 2400 tonnia hopeaa. Umicoren laitos hyödyntää useita pyrometallurgisia, hydrometallurgisia ja elektrokemiallisia prosesseja arvometallien talteenottamiseksi. Antimoni talteenotetaan käyttäen edellä esitettyä lyijynjalostusreittiä. (Kaya 2019) Kuvassa 6 on esitetty Umicoren laitoksen prosessikaavio.



Kuva 8 Umicoren laitoksen prosessikaavio (mukaillen Kaya 2019).

Aurubiksen kierrätyskeskus Saksan Lünenissa keskittyy pääasiassa kuparin valmistukseen sekundääristä reittiä. Laitoksessa käsitellään muun muassa kupariromua, kuparipitoista kuonaa ja elektroniikkaromua. Eniten kuparia sisältävä romu syötetään sulatusprosessiin ja loput Aurubiksen AG:n KRS (Kayser Recycling System) prosessiin. KRS metodi on monivaiheinen prosessi, joka soveltuu hyvin monimutkaisille materiaaleille kuten elektroniikkaromulle. KRS prosessin pääasiallisena tarkoituksena on tuottaa puhdasta kuparia, lyijyä sekä jalometalleja. Prosessissa erotellaan kuitenkin myös vismutti, telluuri ja antimoni, jotka myydään konsentraatteina. (Kaya 2019)

Rönsnskarin sulattamo Ruotsissa kierrättää myös korkea- ja huonolaatuista kupariromua. Sulattamo tuottaa vuodessa 100 000 tonnia kuparia kahden eri uunin avulla. Hyvälaatuinen kupariromu syötetään suoraan sulatusuuniin ja huonompilaatuinen kiertää ensin Kaldouunin kautta. Kaldouunissa lyijykonsentraatit ja elektroniikkaromu poltetaan happi- ja

öljysyötön avulla. Helposti höyrystyvät yhdisteet, kuten antimoni otetaan talteen kaasufaasista ja jalostetaan edelleen seuraavissa prosesseissa. (Khaliq et al. 2014)

5 Johtopäätökset ja yhteenveto

Antimoni on harvinainen puolimetalli, jota käytetään pääasiassa lyijyakuissa ja palonestoaineissa. Suurimmat antimoniesiintymät ovat Kiinassa ja stibniitti eli antimoniitti on eniten hyödynnetty antimonimineraali. Kiina hallitsee antimonin maailmanlaajuista tuotantoa ja hyödyntämiskelpoiset antimonivarannot ovat ehtymässä. Näiden seikkojen takia antimoni on Euroopan komission listalla, joka käsittää tärkeät raaka-aineet, joita koskettaa saatavuusriski.

Antimonitrioksidia käytetään erityisesti bromatuissa palonestoaineissa tehoa parantavana tehosteaineena. Palonestoaineita, kuten TBBPA:ta käytetään erityisen paljon elektroniikan muoveissa ja piirilevyissä. Nykyisellään elektroniikkaromun kierrätyksessä ei olla otettu antimonia huomioon kuin muutamassa laitoksessa maailmalla. Yleisesti piirilevyjen NMF-osa on poltettu jätteenpolttolaitoksissa, ja antimoni on päätynyt tuhkan mukana kaatopaikoille, josta sitä liukenee ympäristöön. Tutkimuksissa on esitetty lukuisia menetelmiä, joiden avulla piirilevyissä oleva antimoni saataisiin talteen ja takaisin kiertoon.

Umicoren laitos on hyvä esimerkki siitä, kuinka tehokasta metallien talteenotto elektroniikkaromusta voi olla. Yksi laitos ei kuitenkaan ratkaise maailmanlaajuista kasvavaa ongelmaa. Talteenottotoimintojen keskittäminen ei välttämättä ole oikea ratkaisu, vaan talteenottoa tulisi hajauttaa. Harvassa kehittyvässä maassa on varaa rakentaa tämänkaltaisia massiivisia laitoksia. Elektroniikkaromun kuljetus pitkiä matkoja tuottaa myös kasvihuonekaasupäästöjä.

Hyvä ratkaisu saattaisi olla integroida antimonin talteenotto jo käytössä oleviin toimintoihin, kuten juuri jätteenpoltoon sekä kuparin- ja lyijynjalostukseen. Koska elektroniikkaromun

polttaminen jätteenpolttolaitoksissa on yleistä varsinkin Kiinassa, tulisi myös jätteenpolton tuhkausta pyrkiä saamaan antimonitrioksidi talteen. Tuhkassa oleva antimoni pitäisi vähintään stabiloida, jotta estetään sen kulkeutuminen pohjaveteen. Ongelmana näissä menetelmissä on osittain syötettävän materiaalin heterogeenisyys. Antimoni on vain yksi alkuaine kaikista prosesseissa esiintyvistä lukuista aineista ja sen talteenotto tuo jo ennestään monimutkaisiin prosesseihin lisää huomioitavia seikkoja.

Bioliuotus pystyisi korvaamaan tai täydentämään tulevaisuudessa perinteisiä hydrometallurgisia prosesseja. Bioliuotuksen avulla saataisiin vähennettyä liuotinkemikaalien kulutusta ja tätä kautta prosesseja saataisiin kehitettyä ympäristöystävällisimmiksi. Tarvitaan kuitenkin paljon lisää tutkimusta ja pilot-mittakaavan kokeita, ennen kuin bioliuotus on varteenotettava vaihtoehto teollisessa mittakaavassa.

Kemiallisista menetelmistä eniten on tutkittu pyrolyysiä ja sen käyttö piirilevyromun kierrätyksessä tuleekin luultavasti lisääntymään tulevaisuudessa. Pyrolyysi on erittäin käyttökelpoinen menetelmä antimonin talteenoton kannalta, sillä antimonitrioksidi jää pyrolyysissä tuhkan sekaan, josta se on helppo liuottaa selektiivisesti. Tämän kirjallisuuskatsauksen perusteella mielestäni antimonin talteenoton kannalta järkevintä olisi käsitellä piirilevyromun NMF joko pyrolyysillä tai ylikriittisellä uutolla. Nämä menetelmät ovat suhteellisen helppoja toteuttaa, ja antimonia voidaan saada talteen jopa 100 %. Ennen näitä menetelmiä vaaditaan kuitenkin piirilevyjen mekaanista ja hydrometallurgista käsittelyä, jotta saadaan erotettua piirilevyistä komponentit ja liuotettua metallisessa muodossa olevat metallit kuten kupari ja tina.

Uusien halogeeni- ja antimonitrioksidivapaiden palonestoaineiden yleistyessä antimonin saatavuusriski saadaan todennäköisesti kuriin. Kuitenkin siihen asti, tulisi antimoni pyrkiä saamaan talteen piirilevyromusta niin taloudellisten, kuin ympäristöllisten syiden takia.

Lähteet

ANDERSON, C.G., 2001. Hydrometallurgically treating antimony-bearing industrial wastes. *Jom*, vol. 53, no. 1, pp. 18-20 ISSN 1047-4838. DOI 10.1007/s11837-001-0156-y.

ARGUMEDO-DELIRA, R., DÍAZ-MARTÍNEZ, M.E. and GÓMEZ-MARTÍNEZ, M.J., 2020. Micro-organisms and Plants in the Recovery of Metals from the Printed Circuit Boards of Computers and Cell Phones: A Mini Review. *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 9, pp. 1120 ISSN 2075-4701. DOI 10.3390/met10091120.

Anindya, Alicia. Minor Elements Distribution During the Smelting of WEEE with Copper Scrap, Ph.D Thesis, RMIT University, Melbourne, Australia, 2012

BALDÉ, C.P., FORTI, V., GRAY, V., KUEHR, R. and STEGMANN, P., 2017. *The Global E-waste Monitor – Quantities, Flows, and Resources 2017*. Bonn/Geneva/Vienna

BASU, P., 2013. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. San Diego: Elsevier Science & Technology ISBN 9780123964885.

BRAUN, D., VON GENTZKOW, W. and RUDOLF, A.P., 2001. Hydrogenolytic degradation of thermosets. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, no. 1, pp. 25-32 ISSN 0141-3910. DOI 10.1016/S0141-3910(01)00035-0.

Chemical Book, 2021. Diantimony trioxide, accessed 1.3.2021, available from: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb3438204.htm

Chemical Elements, A Virtual Museum 2021. Antimony, accessed 8.5.2021, available from: <https://images-of-elements.com/antimony.php>

CHIEN, Y., WANG, H.P., LIN, K. and YANG, Y.W., 2000. Oxidation of printed circuit board wastes in supercritical water. *Water Research (Oxford)*, vol. 34, no. 17, pp. 4279-4283 ISSN 0043-1354. DOI 10.1016/S0043-1354(00)00184-6.

DUAN, H., HU, J., YUAN, W., WANG, Y., YU, D., SONG, Q. and LI, J., 2016. Characterizing the environmental implications of the recycling of non-metallic fractions

from waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, vol. 137, pp. 546-554 ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.07.131.

DUPONT, D., ARNOUT, S., JONES, P.T. and BINNEMANS, K., 2016. Antimony Recovery from End-of-Life Products and Industrial Process Residues: A Critical Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 2, no. 1, pp. 79-103 ISSN 2199-3823. DOI 10.1007/s40831-016-0043-y.

European Commission., 2020. *COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability.*

European Commission., 2017. *COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU.*

European Commission., 2014. *COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative.*

European Commission., 2011. *COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS: TACKLING THE CHALLENGES IN COMMODITY MARKETS AND ON RAW MATERIALS.*

International Labour Organization & World Health Organization, 2017. Antimony Trioxide, accessed 9.5.2021, available at: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0012.htm>

FERNÁNDEZ, M.A., SEGARRA, M. and ESPIELL, F., 1996. Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining. *Hydrometallurgy*, vol. 41, no. 2, pp. 255-267 ISSN 0304-386X. DOI 10.1016/0304-386X(95)00061-K.

FORTI, V., BALDÉ, P., KUEHR, R., BEL, G., ADRIAN, S., DRISSE, M.B., CHENG, Y., DEVIA, L., DEUBZER, O., GOLDIZEN, F., GORMAN, J., HERAT, S., HONDA, S., IATTONI, G., JINGWEI, W., JINHUI, L., KHETRIWAL, D.S., LINNELL, J., MAGALINI, F., NNORORM, I.C., ONIANWA, P., OTT, D., RAMOLA, A., SILVA, U., STILLHART, R., TILLEKERATNE, D., VAN STRAALLEN, V., WAGNER, M., YAMAMOTO, T. and ZENG, X. *The Global E-waste Monitor 2020 – Quantities, flows, and the circular economy potential*.

GUO, J., GUO, J. and XU, Z., 2009. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials; J Hazard Mater*, vol. 168, no. 2, pp. 567-590 ISSN 0304-3894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.02.104.

Haque N, Hughes A, Lim S, Vernon C. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. *Resources*. 2014; 3(4):614-635. <https://doi.org/10.3390/resources3040614>

Henckens, DRIESSEN, P.P.J. and WORRELL, E., 2014. Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 93, pp. 1-8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.09.012> CrossRef. ISSN 0921-3449. DOI 10.1016/j.resconrec.2014.09.012.

Henckens, Driessen and Worrell, 2016. How can we adapt to geological scarcity of antimony? Investigation of antimony's substitutability and of other measures to achieve a sustainable use. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 108, pp. 54-62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.012> CrossRef. ISSN 0921-3449. DOI 10.1016/j.resconrec.2016.01.012.

HUANG, Y. and LO, S., 2020. Energy recovery from waste printed circuit boards using microwave pyrolysis: product characteristics, reaction kinetics, and benefits. *Environmental Science and Pollution Research International*, vol. 27, no. 34, pp. 43274-43282 ISSN 0944-1344. DOI 10.1007/s11356-020-10304-2.

ISE, Institut für seltene Erden und Metalle AG, 2021. Price list, Minor Metals, accessed 8.5.2021, available at: <https://ise-metal-quotes.com/?l=en>

KAYA, M., 2019. *Industrial-Scale E-Waste/WPCB Recycling Lines*. Cham: Springer International Publishing ISBN 2367-1181. DOI 10.1007/978-3-030-26593-9_8.

KHALIQ, A., RHAMDHANI, M., BROOKS, G. and MASOOD, S., 2014. Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective. *Resources (Basel)*, Feb 19, vol. 3, no. 1, pp. 152-179. Available from: <https://explore.openaire.eu/search/publication?articleId=doajarticles::21fa27956903b1594763f5c3e699317b> CrossRef. ISSN 2079-9276. DOI 10.3390/resources3010152.

KUMAR, A., HOLUSZKO, M.E. and JANKE, T., 2018. Characterization of the non-metal fraction of the processed waste printed circuit boards. *Waste Management (Elmsford)*, vol. 75, pp. 94-102. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.010> PubMed. ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2018.02.010.

Levchik and Weil., 2016. *Flame Retardants for Plastics and Textiles – Practical Applications*. 2nd Edition. Hanser Publishers.

LI, K. and XU, Z., 2021. Decomposition of high-impact polystyrene resin in e-waste by supercritical water oxidation process with debromination of decabromodiphenyl ethane and recovery of antimony trioxide simultaneously. *Journal of Hazardous Materials; J Hazard Mater*, vol. 402, pp. 123684 ISSN 0304-3894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.123684.

LIANG, X. and GADD, G.M., 2017. Metal and metalloid biorecovery using fungi. *Microbial Biotechnology*, vol. 10, no. 5, pp. 1199-1205. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1751-7915.12767> MEDLINE. ISSN 1751-7915. DOI 10.1111/1751-7915.12767.

MORF, L.S., TREMP, J., GLOOR, R., HUBER, Y., STENGELE, M. and ZENNEGG, M., 2005. Brominated Flame Retardants in Waste Electrical and Electronic Equipment: Substance Flows in a Recycling Plant. *Environmental Science & Technology; Environ.Sci.Technol*, vol. 39, no. 22, pp. 8691-8699 ISSN 0013-936X. DOI 10.1021/es051170k.

MORF, L.S., TREMP, J., GLOOR, R., SCHUPPISSER, F., STENGELE, M. and TAVERNA, R., 2007. Metals, non-metals and PCB in electrical and electronic waste – Actual levels in Switzerland. *Waste Management (Elmsford)*, vol. 27, no. 10, pp. 1306-1316. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.014> MEDLINE. ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2006.06.014.

NARAYANASAMY, M., NARAYANASAMY, M., DHANASEKARAN, D., DHANASEKARAN, D., VINOTHINI, G., VINOTHINI, G., THAJUDDIN, N. and THAJUDDIN, N., 2018. Extraction and recovery of precious metals from electronic waste printed circuit boards by bioleaching acidophilic fungi. *International Journal of Environmental Science and Technology (Tehran)*, vol. 15, no. 1, pp. 119-132 CrossRef. ISSN 1735-1472. DOI 10.1007/s13762-017-1372-5.

ONWUDILI, J.A. and WILLIAMS, P.T., 2009. Alkaline reforming of brominated fire-retardant plastics: Fate of bromine and antimony. *Chemosphere (Oxford); Chemosphere*, vol. 74, no. 6, pp. 787-796 ISSN 0045-6535. DOI 10.1016/j.chemosphere.2008.10.029.

OZAKI, J., DJAJA, S.K.I. and OYA, A., 2000. Chemical Recycling of Phenol Resin by Supercritical Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research; Ind.Eng.Chem.Res*, vol. 39, no. 2, pp. 245-249 ISSN 0888-5885. DOI 10.1021/ie9904192.

PAOLETTI, F., SIRINI, P., SEIFERT, H. and VEHLLOW, J., 2001. Fate of antimony in municipal solid waste incineration. *Chemosphere (Oxford)*, vol. 42, no. 5, pp. 533-543. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00225-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00225-3) PubMed. ISSN 0045-6535. DOI 10.1016/S0045-6535(00)00225-3.

RAZEGHI, M., 2012. *Antimony characteristics, compounds and applications*. New York: Nova Science Publishers ISBN 1-62100-651-4.

SER-kierrätys, 2021. Mihin vanhan laitteen voi palauttaa? accessed 15.3.2021, available from: <http://www.serkierratys.fi/fi/kuluttajille/mihin-vanhan-laitteen-voi-palauttaa>

SHEN, Y., YUAN, R., CHEN, X., GE, X. and CHEN, M., 2018. *Co-pyrolysis of E-Waste Nonmetallic Residues with Biowastes*. American Chemical Society (ACS), -05-31, ISBN 2168-0485. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b01439.

Shen, Chen and Ge, 2018. Chemical pyrolysis of E-waste plastics: Char characterization. *Journal of Environmental Management*, May 15, vol. 214, pp. 94-103. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.096> PubMed. ISSN 0301-4797. DOI 10.1016/j.jenvman.2018.02.096.

THANU, V.R.C. and JAYAKUMAR, M., 2020. Electrochemical recovery of antimony and bismuth from spent electrolytes. *Separation and Purification Technology*, vol. 235, pp. 116169 ISSN 1383-5866. DOI 10.1016/j.seppur.2019.116169.

TOSTAR, S., STENVALL, E., BOLDIZAR, A. and Foreman, Mark R. St. J., 2013. Antimony leaching in plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) with various acids and gamma irradiation. *Waste Management (Elmsford); Waste Management*, vol. 33, no. 6, pp. 1478–1482 ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/j.wasman.2013.03.002.

United States Geological Survey, 2020. Antimony end-use statistics, accessed 13.1.2021, available from: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/historical-statistics-mineral-and-material-commodities-united-states>

VAN VELZEN, D. and LANGENKAMP, H., 1996. *ANTIMONY (Sb) IN URBAN AND INDUSTRIAL WASTE AND IN WASTE INCINERATION*. Brussels: ECSC-EC-EAEC.

WAN, X., TASKINEN, P., SHI, J., KLEMETTINEN, L. and JOKILAAKSO, A., 2021. Reaction mechanisms of waste printed circuit board recycling in copper smelting: The impurity elements. *Minerals Engineering*, vol. 160 ISSN 0892-6875. DOI 10.1016/j.mineng.2020.106709.

WANG, H., LV, Z., WANG, B., WANG, Y., SUN, Y., TSANG, Y.F., ZHAO, J. and ZHAN, M., 2019. Effective stabilization of antimony in Waste-to-Energy fly ash with recycled

laboratory iron-rich residuals. *Journal of Cleaner Production*, vol. 230, pp. 685-693 ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/j.jclepro.2019.05.128.

ZAMAN, A.U., 2012. *Technical Development of Waste Sector in Sweden: Survey and Life Cycle Environmental Assessment of Emerging Technologies. Sustainable Deconstruction View project Australian Local Councils Sustainable Waste Management; the third bin approach View project.*