

Marikki Väisänen

ELEKTRONIIKAJÄTTEEN SISÄLTÄMIEN JALOMETALLIEN TALTEENOTTO BIOSORPTIOLLA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Tarkastaja Marika Kokko
04/2021

TIIVISTELMÄ

Marikki Väisänen: Elektroniikkajätteen sisältämien jalometallien talteenotto biosorptiolla
Recovery of precious metals from electronic waste by biosorption
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka
Kandidaatintyö
Huhtikuu 2021

Elektroniikkajäte on hyvin heterogeeninen seos erilaisia jätefraktiota, ja monet elektroniset laitteet sisältävät arvokkaita jalometalleja. Elektroniikkajätteen jalometalleja otetaan talteen erilaisilla tekniikoilla, kuten hydro- ja pyrometallurgisilla prosesseilla. Ongelmana näissä perinteisissä talteenottotekniikoissa on se, että ne ovat usein ympäristölle haitallisia ja myös kalliita ylläpitää. Biologiset talteenotto prosessit, kuten biosorptio ja bioliuotus ovat vaihtoehtoja hydro- ja pyrometallurgisille prosesseille.

Biosorptio on talteenotto prosessi, jossa biologisen materiaalin avulla suoritetaan erilaisten aineiden poistaminen liuoksesta. Tyypillisesti kyseessä on vesiliuos, josta poistetaan esimerkiksi metalli-ioneja. Biosorptio tapahtuu yleensä erilaisten adsorptiomekanismien avulla biosorbenttiin, esimerkkejä biosorption adsorptiomekanismeista ovat ioninvaihto sekä fysikaalinen adsorptio. Biosorbentteina voidaan käyttää hyvin monenlaisia biologisia materiaaleja, kuten bakteereita tai kananmunan kuoria.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on selvittää, kuinka biosorptio soveltuu elektroniikkajätteen sisältämien jalometallien talteenottoon. Lisäksi työssä arvioidaan biosorption mahdollisia käytön rajoituksia. Biosorptiota myös verrataan perinteisiin jalometallien talteenottotekniikoihin, sekä pohditaan erilaisten prosessien etuja ja heikkouksia. Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena.

Työn esimerkijätefraktioksi valittiin piirilevy, koska se sisältää jalometalleja korkeissa pitoisuuksissa. Jalometallien talteenottoa piirilevyistä on tutkittu laajasti. Esimerkkinä biosorptiolla talteenotettavasta jalometallista on palladium, joka on hyvin arvokas jalometalli, ja sen biosorptiota on tutkittu etenkin viime vuosina. Palladium otetaan tyypillisesti talteen vesiliuoksesta Pd(II)-ionina, ja biosorption onnistumisen kannalta on tärkeää, että pH pysyy happaman puolella. Palladiumin biosorption mekanismeja ovat esimerkiksi mikrosaostuminen ja kompleksin muodostus. Mikrosaostumisessa biosorbentin aineenvaihduntatuotteet ja metallikationit voivat muodostaa liuokseen liukenemattomia molekyyliyhdistymiä. Kompleksiyhdiste muodostuu metallikationista, ja sitä ympäröivistä ligandeista. Kompleksi voi sitoutua biosorbenttisolun pinnalle.

Biosorptioprosessin merkittävänä etuna on se, että sitä voidaan muokata talteenotettavan metallionin ominaisuuksien mukaisesti. On mahdollista muokata esimerkiksi biosorbentin mekaanista jäykkyyttä tai luoda kokonaan uudenlainen biosorbentti, joka on suunniteltu tietyn jalometalli-ionin talteenottoon. Lisäksi erilaisia olosuhdetekijöitä, kuten lämpötilaa voidaan optimoida biosorbentin ja metalli-ionin ominaisuuksien mukaan.

Biosorptio on muiden biologisten talteenottotekniikoiden ohella potentiaalinen tulevaisuuden ratkaisu jalometallien talteenottoon elektroniikkajätteestä. Haasteena on se, että useat biosorptio sovellukset ovat vielä laboratorioasteella, ja siksi lisätutkimusta sekä rahoitusta tarvitaan lisää. Olisi tärkeää myös saada lisää tutkimustietoa siitä, kuinka puhtaita jalometallifraktiota biosorptio prosessista on mahdollista saada talteen. Nykyisistä haasteista huolimatta, biosorption avulla voidaan tulevaisuudessa edistää kiertotaloutta ja resurssien kestävä käyttöä.

Avainsanat: biosorptio, elektroniikkajäte, jalometallien talteenotto, piirilevy, palladium

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. ELEKTRONIIKKAJÄTTEEN JALOMETALLIT	3
2.1 Kiertotalous ja elektroniikkajäte	3
2.2 Jalometallit	4
3. JALOMETALLIEN TALTEENOTTOTEKNIIKAT	6
4. BIOSORPTIO	9
4.1 Biosorption määritelmä	9
4.2 Elektroniikkajätteen mekaaninen esikäsittely	9
4.3 Biosorbentit	11
4.4 Biosorption mekanismi	14
4.5 Biosorption vaikuttavat olosuhteet	18
4.6 Desorptio ja talteenotto	20
4.7 Jalometallien talteenoton mahdollisuudet Suomessa	21
5. JOHTOPÄÄTÖKSET	23
LÄHTEET	24

1. JOHDANTO

Maapallon väestön kasvaessa ja elintason noustessa myös kehittyvissä maissa lisääntyy hyvinvointi. Kääntöpuolena tälle myönteiselle kehitykselle on se, että etenkin uusiutumattomien luonnonvarojen, kuten öljyn ja jalometallien kulutus kasvaa (Rene et al. 2018). Uusiutumattomien luonnonvarojen kaivaminen ja erottelu ympäröivästä maa-aineksesta muuttuu entistä kalliimmaksi ja vaikeammaksi näiden varantojen ehtyessä. Toiminta on ongelmallista myös ilmastonmuutoksen näkökulmasta, koska muun muassa kaivosteollisuus tuottaa runsaasti kasvihuonekaasupäästöjä. Uusiutumattomien luonnonvarojen ehtyminen aiheuttaa haasteita monilla teollisuuden aloilla, kuten elektroniikkateollisuudessa, jossa esimerkiksi jalometallit ovat tärkeitä raaka-aineita. Neitseellisten mineraalivarantojen louhimiselle on olemassa vaihtoehto: resurssien talteenotto yhdyskuntajätevirroista. (Xavier et al. 2019)

Resurssien talteenotolla yhdyskuntajätevirroista voidaan edistää kiertotaloutta ja resurssien taloudellista hyötykäyttöä lineaarisen talousmallin sijasta. Lineaarinen talousmalli perustuu jatkuvaan talouskasvuun, jonka myötä materiaaleja hävitetään ja korvataan nopealla tahdilla. (Korhonen et al. 2018) Yhdyskuntajätevirroista on mahdollista ottaa talteen monenlaisia materiaaleja, kuten puuta, muovia ja metalleja. Metallien talteenotto on erittäin kustannustehokasta, koska ne säilyttävät hyvin arvonsa. (Cossu & Williams 2015) Tyypillisesti erilaisten metallien talteenotto on suoritettu runsaasti energiaa vaativilla tekniikoilla, mutta nykyään hyödynnetään entistä enemmän biologisia tekniikoita, kuten bioliuotusta. Biologisten tekniikoiden etuna on edullisuus ja ympäristöystävällisyys, koska kasvihuonekaasupäästöjä syntyy vain vähän perinteisiin talteenottotekniikoihin verrattuna. (Wang et al. 2017)

Tämän työn tavoitteena on selvittää, miten biosorptiolla voidaan edistää jalometallien talteenottoa elektroniikkajätteistä. Työssä selvitetään, miten biosorptio soveltuu jalometallien talteenottoon ja kuinka puhtaita fraktioita on mahdollista saada lopputuotteeksi. Lisäksi biosorptiota verrataan perinteisiin jalometallien talteenottotekniikoihin sekä pohditaan eri prosessien etuja ja heikkouksia.

Luvussa 2 perehdytään elektroniikkajätteen sisältämiin jalometalleihin ja luvussa 3 erilaisiin jalometallien talteenottotekniikoihin. Luku 4 käsittelee biosorptioprosessia kokonaisuutena. Lopuksi luvussa 5 esitetään johtopäätökset biosorption soveltumisesta jalometallien talteenottoon ja tekniikan tulevaisuudennäkymät.

2. ELEKTRONIIKKAJÄTTEEN JALOMETALLIT

2.1 Kiertotalous ja elektroniikkajäte

Kiertotaloudelle ei ole olemassa universaalisti hyväksyttyä määritelmää. Se kuvataan yleisesti vaihtoehtona perinteiselle lineaariselle talousmallille, jossa tuote valmistetaan, sitä käytetään ja lopuksi se hävitetään. Lineaarinen talousmalli ei ole pitkällä aikavälillä kestävä, ja kiertotalous tarjoaa sille vaihtoehtoisen, syklisen mallin. Kiertotalouteen painottuva talousmalli keskittyy ensisijaisesti komponenttien, tuotteiden ja materiaalien uudelleenkäytön tehostamiseen, kunnostamiseen ja korjaamiseen. Jos uudelleenkäyttö ei ole mahdollista, seuraavana vaihtoehtona on uudelleenkäsittely ja materiaalin hyödyntäminen, joka on perinteisen kierrättämisen päätavoite. Toiseksi viimeinen vaihtoehto on materiaalin hyödyntäminen energiana. Viimeisenä vaihtoehtona on kaatopaikalle sijoittaminen, jota nykyään pyritään välttämään. Tuotteen tai materiaalin arvo pyritään siis säilyttämään mahdollisimman pitkään sen elinkaaren aikana, niin energiatehokkaasti kuin mahdollista. (Korhonen et al. 2018)

Perinteinen kaivostoiminta tuottaa paljon jätettä, ja kaivostoiminta on osa lineaarisesta talousmallia. Kiertotalouden vastine kaivostoiminnalle on urban mining, jossa teollisuuden sivuvirroista ja yhdyskuntajätteistä voidaan ottaa talteen erilaisia materiaaleja. Toiminnan avulla voidaan säästää luonnonvaroja ja saada tarpeellisia materiaaleja takaisin kiertoon samalla edistäen kiertotaloutta. (Xavier et al. 2019) Urban mining keskittyy sähkö- ja elektroniikkajätteen sisältämien materiaalien talteenottoon, koska ne sisältävät paljon muun muassa arvokkaita metalleja. Urban miningiksi kutsutaan myös arvokkaiden materiaalien talteenottoa kaatopaikoilta. (Cossu & Williams 2015)

Elektroniikkajätteellä tarkoitetaan elektronisia laitteita ja niiden osia, jotka eivät enää toimi tai ovat kärsineet toimintahäiriöistä tuotannon aikana. Esimerkkinä tällaisista tuotteista ovat matkapuhelimet, tulostimet sekä pölynimurit. Elektroniikkajätettä syntyy alati kasvavalla tahdilla teknologisen kehityksen ja vanhojen laitteiden korvaamisen myötä. Elektroniikkajätteen määrää lisää muun muassa se, että moni omistaa nykyään enemmän kuin yhden tietoteknisen laitteen. Lisäksi erityisesti tietokoneiden ja matkapuhelinten vaihtuvuus on nopeaa. Maailmanlaajuinen elektroniikkajätteen tuotanto vuodessa on noin 40 miljoonaa tonnia, ja sen sisältämien materiaalien arvo on noin 55 miljardia euroa. Eniten elektroniikkajätettä tuotetaan Aasiassa, jossa vuonna 2016 jätettä syntyi noin 18,2 Mt. (Baldé et al. 2017)

Maailmanlaajuisesti vain noin 20 % elektroniikkajätteestä kerätään ja kierrätetään asianmukaisesti. On arvioitu, että vuosittainen globaali elektroniikkajätteen määrä tulee noustamaan 52,2 miljoonaan tonniin vuonna 2021. Tämä vastaa vuodessa noin 6,8 kg jätettä jokaista maapallon asukasta kohden. Elektroniikkalaitteiden suuri rooli päivittäisessä elämässämme, ja niiden käsittely elinkaarensa päässä on aiheuttanut uusia ympäristö- ja terveysongelmia. Uudelleenkäytöllä ja kierrättämisellä voidaan säästää luonnonvaroja ja estää ympäristön pilaantumista. (Baldé et al. 2017)

Jalometallien talteenoton näkökulmasta piirilevyjä pidetään yleisesti eräänä arvokkaimmista jätEFRAKTIOISTA. Piirilevy on olennainen osa elektronisia laitteita, koska se sekä tukee mekaanisesti laitetta että yhdistää sähköisesti laitteen muita elektronisia komponentteja. Sen perusrakenteen muodostaa kuparipäälysteinen laminaatti, joka sisältää lasivahvisteisen epoksihartsin sekä lukuisia metallimateriaaleja, kuten jalometalleja. Urban miningin näkökulmasta piirilevyt ovat houkutteleva vaihtoehto jalometallien talteenottoon, koska jalometallien pitoisuus niissä on paljon korkeampi verrattuna vastaaviin primärilähteisiin. (Ghosh et al. 2015) Huomattavaa on se, että piirilevyt muodostavat noin 3 m-% kaikesta tuotetusta elektroniikkajätteestä (Guo et al. 2008). Jalometallit taas muodostavat yli 70 % piirilevyn arvosta (Cui & Zhang 2008). Jalometallien talteenotto piirilevyistä on useissa tapauksissa kannattavaa toimintaa, ja siksi tässä työssä käsitellään piirilevyä esimerkijätEFRAKTIONA.

2.2 Jalometallit

Jalometallit ovat harvinaisia ja vaikeasti ympäristöstään erotettavia mineraalivarantoja. Jalometalleihin luetaan tyypillisesti kulta (Au), hopea (Ag), ja platinaryhmän metallit, joita ovat rutenium (Ru), rodium (Rh), palladium (Pd), iridium (Ir), osmium (Os) ja platina (Pt). (Wang et al. 2017) Luonnossa jalometalleja esiintyy usein niukasti, mutta kultaa ja hopeaa esiintyy runsaasti muun muassa Kiinassa (Pirajno & Bagas 2002). Kaikki jalometallit ovat hyvin arvokkaita, ja esimerkiksi kultaa sekä platinaa käytetään paljon koruissa. Muita käyttökohteita ovat esimerkiksi kemianteollisuus ja elektroniikkalaitteet. (Glaister & Mudd 2010)

Jalometalleja käytetään laajasti elektroniikkalaitteissa niiden hyvän johtokyvyn takia. Muita hyödyllisiä ominaisuuksia ovat muun muassa katalyyttinen aktiivisuus sekä korroosionkestävyys. (Glaister & Mudd 2010) Elektroniikassa kultaa ja hopeaa käytetään kontakteina, ja esimerkiksi palladiumia käytetään tietokoneiden kovalevyissä (Ding et al.

2019). Elektroniikkajätteen taloudellisesta arvosta noin 40–70 % muodostuukin jalometalleista. Taulukossa 1 on esitelty eri elektroniikkajätelajien sisältämät kulta-, hopea- ja palladiumpitoisuudet. (Wang et al. 2017)

Taulukko 1. Jalometallien pitoisuudet eri elektroniikkajätelajeissa. (Wang et al. 2017)

Elektroniikkajätelaji	Jalometallin pitoisuus (ppm)		
	Kulta	Hopea	Palladium
Piirilevy	250	1000	110
Matkapuhelin	30	2000	1700
Kannettava tietokone	32	190	19
Katodisädeputki	46	207	18,4

Matkapuhelin sisältää kaikista eri jätefraktioista eniten hopeaa ja palladiumia (Taulukko 1). Toisaalta kultaa on eniten piirilevyssä, jopa 250 ppm. Piirilevyn hopea- ja palladiumpitoisuudet jäävät pienemmiksi kuin matkapuhelimen. Katodisädeputki sisältää hopeaa ja palladiumia huomattavasti vähemmän kuin esimerkiksi matkapuhelin, mutta siinä on kultaa enemmän matkapuhelimeen verrattuna. Elektroniikkajäte on siis hyvin heterogeenistä materiaalia, ja eri fraktiot sisältävät hyvin vaihtelevissa määrin jalometalleja.

3. JALOMETALLIEN TALTEENOTTOTEKNIIKAT

Jalometallien talteenottoon elektroniikkajätteistä on olemassa monia eri tekniikoita. Metallien prosessointiin ja eristämiseen käytetyt tekniikat perustuvat joko fysikaalisiin, kemiallisiin tai biologisiin reaktioihin tai niiden yhdistelmiin. Tässä työssä esitellään kolme talteenottotekniikkaa: hydrometallurgiset, pyrometallurgiset sekä biologiset tekniikat. (Arya & Kumar 2020)

Hydrometallurginen talteenotto tarkoittaa elektroniikkajätteen liuottamista vahvoissa liuottimissa. Liuotin voi olla esimerkiksi suolahappo, rikkihappo tai kuningasvesi. Haluttu jalometalli otetaan talteen liuoksesta esimerkiksi elektrolyttisesti puhdistamalla tai ioninvaihdon avulla. (Abdelbasir et al. 2018; Arya & Kumar 2020)

Pyrometallurgisessa prosessissa elektroniikkajätteen jalot ja epäjalot metallit saadaan eroteltua muista materiaaleista, kuten muoveista. Elektroniikkajätteen muiden materiaalien erottelun takaamiseksi prosessissa käytetään korkean lämpötilan sulatusuuneja yhdessä sulatusta edistävien aineiden kanssa. (Arya & Kumar 2020) Prosessin lämpötila vaihtelee noin 400–600 °C välillä (Guo et al. 2010). Tietyn aikavälin jälkeen jätteen eri komponentit, kuten puu, paperi ja muovi alkavat hajota haihtuviksi aineiksi. Metallit jäävät prosessissa inerttiin fraktioon. Palamistuotteita voidaan käyttää esimerkiksi kemianteollisuudessa tai ne voidaan kerätä öljymuodossa. (Gramatyka et al. 2007)

Biologisilla talteenottotekniikoilla viitataan yleensä bioliuotukseen ja biosorptioon. Bioliuotuksessa käytetään mikro-organismeja, kuten hiivoja, leviä, bakteereja tai niiden metaboliitteja vuorovaikutuksessa metallien hapetus-pelkistysreaktiossa. Bioliuotus perustuu siis mikro-organismien kykyyn muuttaa kiinteät yhdisteet liukoiseen muotoon. Yleisesti käytettyjä bakteereja ovat muun muassa *Acidithiobacillus ferrooxidans* sekä *Acidithiobacillus thiooxidans*. Sienistä käytetyimpiä ovat esimerkiksi *Penicillium*-suvun lajit ja *Aspergillus niger*. (Wang et al. 2017; Abdelbasir et al. 2018)

Biosorptiolla tarkoitetaan metalli-ionien passiivista imeytymistä tai kompleksin muodostumista biologisten materiaalien kanssa. Biosorption mekanismit perustuvat fysikaalis-kemiallisiin vuorovaikutuksiin metallin ja biologisen materiaalin funktionaalisten ryhmien välillä. Biosorbentteina eli metalli-ioneja sitovina aineina voidaan käyttää useita erilaisia mikro-organismeja, muun muassa hiivoja ja bakteereja. On mahdollista käyttää jopa biopohjaisia jätemateriaaleja, kuten kuollutta biomassaa. (Gadd 2008) Taulukossa 2 on esitelty eri talteenottotekniikoiden edut sekä haasteet.

Taulukko 2. Perinteisten ja biologisten metallien talteenottotekniikoiden vertailu.

Talteenottotekniikka	Edut	Haasteet
Hydrometallurgia	<ul style="list-style-type: none"> + Prosessi ei tuota yhtä paljon päästöjä ilmaan kuin pyrometallurginen prosessi^c + Prosessin operointi on yksinkertaista^b + Korkea jalometallien talteenottoaste^b 	<ul style="list-style-type: none"> - Energiaintensiivisyys^d - Korkeat käyttökustannukset^d - Aiheuttaa vakavia uhkia sekä ympäristölle että terveydelle^{c,d} - Prosessissa syntyy paljon happoa sisältävää jätevettä^d
Pyrometallurgia	<ul style="list-style-type: none"> + Voidaan soveltaa mille tahansa elektroniikkajätejakeelle^c + Ei tarvetta esikäsitteilylle^c + Prosessi ei sisällä montaa vaihetta^c + Suuri kapasiteetti^b 	<ul style="list-style-type: none"> - Energiaintensiivisyys^d - Korkeat käyttökustannukset^d - Vaatii suuren infrastruktuurin^d - Piirilevyjen liekinestoaineet synnyttävät prosessissa dioksiineja, fuuraaneja ja pölyä ympäristöön^{a,c}
Bioliuotus	<ul style="list-style-type: none"> + Ympäristöystävällisyys^{b,c,d} + Edullisempi verrattuna hydro- ja pyrometallurgisiin tekniikoihin^d 	<ul style="list-style-type: none"> - Talteenottoprosessi on hidas^{c,d} - Suurin osa tekniikoista on vielä laboratorioasteella^b - Mikro-organismit voivat inhiboitua jätteen sisältämistä myrkyllisistä aineista, kuten arseenista^b
Biosorptio	<ul style="list-style-type: none"> + Reversiibeli reaktio^a + Ympäristöystävällisyys^d + Edullisempi verrattuna hydro- ja pyrometallurgisiin tekniikoihin^{b,c,d} + Kemiallisen ja/tai biologisen lietteen määrän minimointi^{a,b} + Jätevesien detoksifikaation eli myrkyllisten aineiden poistamisen korkea hyötysuhde^{a,b} 	<ul style="list-style-type: none"> - Suurin osa tekniikoista on vielä laboratorioasteella^b - Talteenottoprosessi on hidas^b

^aMack et al. 2007, ^bWang et al. 2017, ^cAbdelbasir et al. 2018, ^dArya & Kumar 2020

Biologisilla tekniikoilla on useita etuja verrattuna hydro- ja pyrometallurgisiin tekniikoihin (Taulukko 2). Merkittävimpänä etuna voidaan pitää ympäristöystävällisyyttä ja alhaisia kustannuksia. Toisaalta biologiset tekniikat ovat hitaampia kuin hydro- ja pyrometallurgiset tekniikat, ja lisäksi monet sovellukset ovat vielä laboratorioasteella. Haasteista huolimatta ne ovat potentiaalisia jalometallien talteenottotekniikoita, ja niitä kehitetään jatkuvasti.

4. BIOSORPTIO

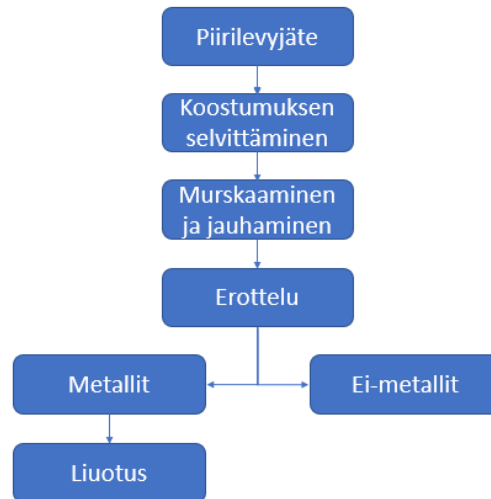
4.1 Biosorption määritelmä

Biosorption voidaan määritellä biologisen materiaalin avulla suoritettavana aineiden poistamisena liuoksesta. Orgaaninen tai epäorgaaninen poistettava aine voi olla kaasumaisessa, liukoisessa tai liukenemattomassa muodossa. (Gadd 2008) Biosorption-termiä on käytetty kirjallisuudessa kuvaamaan muun muassa bioadsorption ja bioakkumulaatiota. Todellisuudessa biosorption ja bioakkumulaatio ovat kaksi erilaista prosessia, koska biosorptionissa käytetään kuollutta biomassaa ja bioakkumulaatiossa elävää biomassaa. (Fomina & Gadd 2014)

Sorption-termiä käytetään yleisesti kuvaamaan sekä adsorption että absorption (Gadd 2008). Adsorptionilla tarkoitetaan atomien, molekyylien tai hiukkasten kiinnittymistä aineen pintaan joko fyysikaalisten voimien tai kemiallisten sidosten avulla (Artioli 2008). Absorptionilla taas tarkoitetaan nesteen tai kaasun imeytymistä kiinteään aineeseen tai nesteeseen. Adsorptionissa pinnalle kertynyttä materiaalia kutsutaan adsorbaatiksi ja kiinteää pintaa adsorbentiksi. (Stumm & Morgan 1996) Bioadsorption pidetäänkin adsorption alakategoriana, jossa sorbenttina on biologinen materiaali (Michalak et al. 2013). Mikäli ei ole varmuutta siitä, onko kyseessä bioadsorption vai bioabsorption, on suositeltavaa käyttää sorption-termiä (Fomina & Gadd 2014).

4.2 Elektroniikkajätteen mekaaninen esikäsittely

Ennen jalometallien talteenottoa elektroniikkajätettä tulee esikäsitellä, jotta jalometallit saadaan erilleen muista komponenteista, kuten muovista. Piirilevyt koostuvat kolmesta erillisestä osasta: johtamattomasta substraatista tai laminaatista, johtavasta substraatista, joka on painettu laminaatille tai sen sisäpuolelle, ja komponenteista, jotka on liitetty johtamattomaan substraattiin. Piirilevyt voivat olla yksipuolisia, kaksipuolisia tai monikerroksisia. Ne sisältävät jalometalleja, mutta myös vaarallisia aineita, kuten raskasmetalleja sekä liekinestoaineita. (Ghosh et al. 2015) Kuvassa 1 on esitetty elektroniikkajätteen mekaanisen esikäsittelyn prosessikaavio.



Kuva 1. *Elektroniikkajätteen mekaaninen esikäsittely. (mukaillen lähteestä Peng et al. 2004)*

Esikäsittelyn alussa määritetään piirilevyn koostumus näytteen avulla, jotta saadaan selville vaarallisten aineiden osuus ja talteenotettavien materiaalien pitoisuus (Li et al. 2004). Piirilevystä otetaan pieni näyte, joka jauhetaan jyrsimellä, ja erotellaan esimerkiksi tiheyden mukaan. Näytettä voidaan analysoida monella tavalla, muun muassa energiadiispersiivisellä röntgenspektroskopiolla. (Hanafi et al. 2012) Koostumuksen selvittämisen jälkeen suoritetaan piirilevyihin asennettujen elektronisten komponenttien purkaminen ja erottelu vaarallisista aineista. Tämä on eräs tärkeimmistä vaiheista esikäsittelyssä. Komponenttien erottelu voidaan suorittaa manuaalisesti, automaattisesti tai puoliautomaattisesti. Automatisoidun purkuprosessin etuna on se, että sen algoritmia voidaan muuttaa joustavasti piirilevyn koostumuksen mukaan. (Ghosh et al. 2015)

Vaarallisten komponenttien poistamisen jälkeen piirilevyä käsitellään esimerkiksi murskaamalla, repimällä ja jauhamalla. Näin saadaan jalometallit eroteltua verhousaineista, kuten muoveista. Tavoitteena on, että kaikki jalometallit saadaan talteen. Erityyppiset materiaalit erotellaan piirilevyistä erikokoisissa ja -muotoisissa jakeissa. (Ghosh et al. 2015) Metallipartikkelit jauhautuvat pallomaiseen muotoon ja ei-metalliset partikkelit kuten lasi jauhautuvat ei-pallomaiseen muotoon (Koyanaka et al. 1997). Partikkeleiden muodolla onkin merkittävä rooli erottelussa. Niiden fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat, ja erottelu voidaan toteuttaa perustuen esimerkiksi erilaisiin tiheyksiin tai sähkönjohtavuuteen. (Peng et al. 2004)

Biosorptiota varten metallipartikkelit tulee saada liukoiseen muotoon. Eräs vaihtoehto on se, että esikäsittelyn viimeisenä osana käytetään hydrometallurgista prosessia, jossa

erotellut metallipartikkelit voidaan liuottaa esimerkiksi syanidiin. Syanidi muodostaa muun muassa kullan ja hopean kanssa veteen liukenevan kompleksin. Metallikompleksit voidaan sen jälkeen adsorboida biomassaan biosorptioprosessissa. (Bhat et al. 2012)

Tässä työssä käytetään palladiumia esimerkkinä jalometallista, joka voidaan ottaa talteen piirilevyjätteestä. Palladium on erittäin käytetty materiaali elektronisissa laitteissa korroosionkestävyytensä takia (Maitlis 1971). Piirilevyissä se esiintyy tyypillisesti metalliseoksessa yhdessä hopean kanssa. Palladiumin ja hopean liuottaminen saavutetaan käyttämällä laimeaa typpihappoa. (Bourgeois et al. 2020) Palladium esiintyy ionimuodossa pääasiassa neljällä eri hapetusluvulla: 0, I, II ja IV, joista II on kaikista yleisin (Maitlis 1971). Biosorptioprosesseissa palladium esiintyykin tyypillisesti Pd(II)-ionina (Das 2010).

4.3 Biosorbentit

Lukemattomilla erilaisilla biomateriaalityypeillä on olemassa affiniteetti eli reaktiotaipumus sekä epäorgaanisten että orgaanisten aineiden biosorptioon. Usein haasteena biosorbenttien käytössä on oikeanlaisen biomassan valinta haluttuun käyttötarkoitukseen. (Fomina & Gadd 2014) Erilaisilla biosorbenteilla on erilainen kyky eli kapasiteetti metallien talteenottamiseen liuoksista. Tähän kykyyn vaikuttaa esimerkiksi solujen ikä, kun biosorbenttina käytetään esimerkiksi bakteerisoluja. Biosorptiokapasiteettiin vaikuttaa myös metalli-ionin ominaisuudet kuten atomipaino sekä olosuhteet kuten lämpötila. (Chen & Wang 2007) On tärkeää huomata, että myös biosorbentin esikäsitely, kuten happopesu tai hydroksyyliyhymien karboksylaatio, vaikuttaa biosorptiokapasiteettiin (Park et al. 2010).

Biosorbentti eli biomassa voi koostua joko elävistä tai kuolleista soluista. Usein käytettäessä eläviä soluja käytetään termiä bioakkumulaatio. Kuolleen biomassan käytöllä on useita etuja elävään biomassaan verrattuna. Elävät solut saattavat sitoa arvokkaita metalleja solun sisään, ja se vaikeuttaa metallien talteenottoa. Lisäksi elävät solut vaativat säännöllistä ravinteiden saantia sekä monimutkaisia bioreaktorijärjestelmiä. Näistä syistä elävien solujen käyttäminen biosorbentteina aiheuttaa myös suuremmat kustannukset kuin kuolleiden solujen käyttäminen. Toisaalta on huomioitava se, että myös biosorptiossa käytettävät kuolleet solut tulee kasvattaa ensin ja kasvattamiseen tarvitaan bioreaktoria. Kokonaiskustannukset jäävät kuitenkin pienemmäksi kuin eläviä soluja käytettäessä. (Vijayaraghavan & Yun 2008) Tässä työssä keskitytään biosorptioon, jossa

käytetään biosorbentteina kuolleita soluja. Taulukossa 3 on esitetty yleisesti käytettyjä biosorbentteja sekä niiden etuja ja haittoja.

Taulukkoon 3 valittiin yleisesti biosorbentteina käytettyjä biomassoja. Muut taulukossa 3 esitellyt sorbentit edustavat laajempaa yläkategoriaa, kun taas kitosaani on yksi yksittäinen biomassatyyppi. Kitosaani on hyvin merkittävä biosorbentti jalometallien talteenoton kannalta (Mack et al. 2007), ja siksi se haluttiin nostaa erillisenä osiona tähän taulukkoon. Jalometalli-ionien biosorptio voidaan toteuttaa hyvin monenlaisilla biosorbenttimateriaaleilla. Erilaisten jättemateriaalien, kuten kananmunan kuorien käyttäminen on perusteltua sekä kustannustehokkuuden että kiertotalouden näkökulmasta. Myös elintarvike- ja lääketieteellisyydestä peräisin olevat sieni- ja bakteeriylijäämäjätteet ovat hyvä vaihtoehto biosorbentiksi. Jos jättepohjaisia materiaaleja ei ole saatavilla, tulee ottaa huomioon se, että kustannuksia syntyy myös solujen kasvattamisesta.

Etujen lisäksi mikro-organismipohjaisilla biosorbenteilla on myös useita heikkouksia jalometallien biosorptiossa. Näitä heikkouksia ovat muun muassa huono mekaaninen lujuus, jäykkyys ja joskus myös turpoaminen. Turpoaminen voi aiheuttaa muun muassa biosorbentin tukkeutumista (Hu & Reeves 2008). Mekaanisen lujuuden ja jäykkyyden parantaminen helpottaa biomassan erottelua vesiliuoksesta, mikä on eräs tärkeimmistä asioista biosorptiossa (Michalak et al. 2013). Mikro-organismipohjaisten biosorbenttien heikkouksia voidaan parantaa immobilisointitekniikalla. Immobilisoinnin eli liikkumattomaksi tekemisen avulla saavutetaan biosorbentille oikea koko, lujuus, jäykkyys sekä huokoisuus. Sen avulla voidaan myös parantaa jalometallien saantoa. (Won et al. 2014) Immobilisoinnissa voidaan käyttää monia eri materiaaleja, kuten alginaattia tai sellulosa (Vijayaraghavan & Yun 2008). Palladiumin biosorptiossa on käytetty monia erityyppisiä biosorbentteja, kuten kitosaanijohdannaisia ja erilaisia bakteereita (Das 2010).

Taulukko 3. Biosorptiossa yleisesti käytettyjä biosorbentteja sekä niiden etuja ja haittoja.

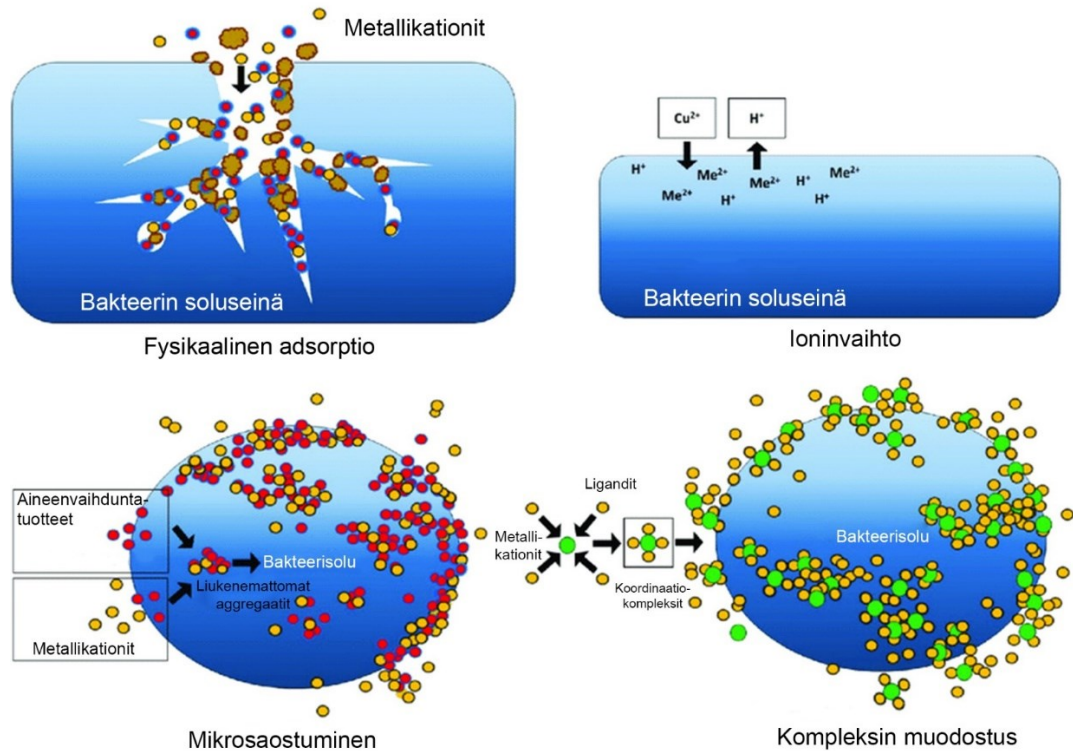
Sorbentti	Yleistä	Edut ja haitat
Merilevä	<ul style="list-style-type: none"> - Jaetaan vihreisiin, punaisiin ja ruskeisiin lajeihin, joista etenkin ruskeat ovat hyviä biosorbentteja^d - Ruskeiden merilevien hyvä biosorptiokyky perustuu alginaatin (kumimainen yhdiste) läsnäoloon soluseinissä^d 	<ul style="list-style-type: none"> + Saatavilla ympäri maailmaa^c + Yleisesti ottaen hyvä jalometalli-ionien biosorptiokapasiteetti^c - Arvokas materiaali esimerkiksi alginaatin tuotannossa, joten biosorptiossa käyttäminen ei ole välttämättä perusteltua^c
Bakteerit	<ul style="list-style-type: none"> - Esimerkiksi <i>Bacillus</i>-, <i>Pseudomonas</i>- ja <i>Streptomyces</i>-suvun bakteereja on käytetty laajasti biosorptiossa^c 	<ul style="list-style-type: none"> + Voidaan hankkia alhaisin kustannuksin elintarvike- ja lääketeollisuuden ylijäämäjätteinä^c + Yleisesti ottaen hyvä jalometalli-ionien biosorptiokapasiteetti^c - Mikrobin kasvattamisen kustannukset voivat olla suuret, mikäli bakteereja ei voida hyödyntää sivuvirroista^c
Sienet	<ul style="list-style-type: none"> - Tärkeitä biosorbentteina käytettyjä sienisukuja ovat muun muassa <i>Aspergillus</i>-, <i>Rhizopus</i>- ja <i>Penicillium</i>-suvut^c 	<ul style="list-style-type: none"> + Voidaan hankkia alhaisin kustannuksin elintarvike- ja lääketeollisuuden ylijäämäjätteinä^c + Yleisesti ottaen hyvä jalometalli-ionien biosorptiokapasiteetti^c - Mikrobin kasvattamisen kustannukset voivat olla suuret, mikäli sieniä ei voida hyödyntää sivuvirroista^c
Jättemateriaalit	<ul style="list-style-type: none"> - Käytettyjä teollisuusjätteitä ovat esimerkiksi aktiiviliete ja kananmunan kuori^{c,e} - Käytettyjä maatalousjätteitä ovat esimerkiksi riisinolki ja vehnänleseet^{c,e} 	<ul style="list-style-type: none"> + Edullisia^c + Yleisesti ottaen hyvä jalometalli-ionien biosorptiokapasiteetti^c - Vaativat yleensä kuljettamista ja käsittelyä^f
Kitosaani	<ul style="list-style-type: none"> - Kitiinin diasetyloitu johdannainen^b - Esiintyy muun muassa sienissä, äyriäisissä ja hyönteisissä^a 	<ul style="list-style-type: none"> + Jalometallien biosorptiossa kitosaanin käytön etuna on se, että sen aminokohdat protonoituvat helposti happamissa väliaineissa samalla korostaen sorption alussa usein esiintyviä sähköstaattisia voimia^b + Helppo muokata siirtämällä uusia funktionaalisia ryhmiä polymeerirunkoon^b + Hyvä saatavuus^b + Yleisesti ottaen hyvä jalometalli-ionien biosorptiokapasiteetti^c - Kitosaanin teollinen tuotanto tuottaa suuria määriä jätevettä, joka sisältää erilaisia saastuttavia aineita^f

^aNadathur et al 2017, ^bMack et al. 2007, ^cVijayaraghavan & Yun 2008, ^dDavis et al. 2003, ^ePark et al. 2010, ^fFomina & Gadd

4.4 Biosorption mekaniismi

Biosorption on nopea ja reversiibeli reaktio, jossa tapahtuu ionien sitoutuminen vesiliuoksista biosorbenttien pinnalla oleviin funktionaalisiin ryhmiin (Michalak et al. 2013). Tyypillisesti biosorptioprosessi tapahtuu biosorbenttien soluseinällä (Vijayaraghavan & Yun 2008). Prosessiin vaaditaan siis biosorbentti, nestefaasi (tyypillisesti vesi) sekä adsorbaatti eli liennut tai suspendoitunut aine, joka halutaan saada erilleen (Fomina & Gadd 2014). Biosorption mekaniismi on monimutkainen, koska siihen vaikuttavat muun muassa käytössä oleva biosorbentti, adsorbenttien ominaisuudet ja reaktio-olosuhteet. Jalometallien biosorption liuoksista voidaan luokitella fysikaalisten tai kemiallisten adsorptiomekanismien avulla. (Das 2010)

Kuolleita soluja käytettäessä biosorptiomekaniismit eroavat hieman elävistä soluista, sillä biosorption on metabolisesti passiivinen prosessi. Bioakkumulaatio taas on metabolisesti aktiivinen prosessi ja metalli-ioneja siirretään solun sisään tyypillisesti energiaa kuluttavien kuljetusjärjestelmien avulla. Biosorption onkin käytännössä vain bioakkumulaation ensimmäinen vaihe, koska kuollut solu ei voi ottaa metalli-ioneja sisäänsä. (Chojnacka 2010) Käytettäessä kuolleita soluja biosorbentteina, mahdollisia biosorptiomekanismieja ovat fysikaalinen adsorption, ioninvaihto, mikrosaostuminen ja kompleksin muodostus (Kuva 2) (Jing & Kjellerup 2017). Näistä mekanismeista fysikaalinen adsorption sekä ioninvaihto luokitellaan fysikaalisiksi adsorptiomekanismieiksi. Vastaavasti mikrosaostuminen ja kompleksin muodostus luokitellaan kemiallisiksi adsorptiomekanismieiksi. (Das 2010)



Kuva 2. Tyypillisiin metalli-ionien biosorption mekanismeihin kuuluvat fysikaalinen adsorptio, ioninvaihto, mikroasaostuminen ja kompleksin muodostus. Tässä esimerkkinä biosorbentista on bakteerisolun. (muokattu lähteestä Jing & Kjellerup 2017)

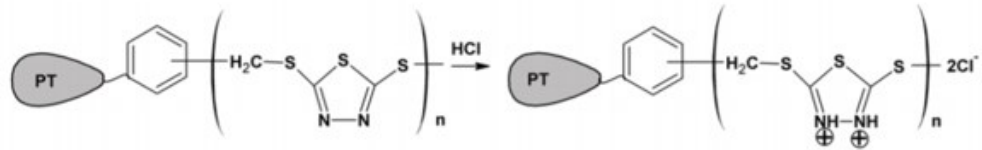
Fysikaalisessa adsorptiossa mikro-organismien, kuten bakteerisolun, pintaan tarttuu metalli-ioneja Van der Waalsin voimien ja sähköstaattisten vuorovaikutusten avulla. Metallien sitoutumista edistävät biosorbenttien pinnalla olevien rakenteiden funktionaaliset ryhmät, kuten fosfaattiryhmät. (Jing & Kjellerup 2017) Ioninvaihdossa metalli-ioni vaihdetaan biosorbenttien vastaavasti varautuneeseen ioniin samalla säilyttäen vallitseva kokonaiselektroneutraalisuus (Bashir et al. 2018). Merkittävin liikkeellepaneva voima ioninvaihdossa on vetovoima metalli-ionien ja biosorbenttisolun välillä (Jing & Kjellerup 2017). Mikroasaostumista voi tapahtua solun pinnalla, kun metalli-ioni ei enää liukene liuottimeen (Naja & Volesky 2011). Biosorbenttisolun ja metallin välille ei välttämättä kuitenkaan synny sidosta mikroasaostumisessa. Aineenvaihduntatuotteet ja metallikationit voivat sen sijaan muodostaa liuokseen liukenemattomia aggregaatteja eli molekyyliyhdistymiä, kuten karbonaatteja. Kompleksiyhdiste voi muodostua siten, että yksi tai useampi metallikationi on keskusatomina, jota ympäröivät ligandit. Kompleksia kutsutaan kelaatiksi, kun metalli-ioni tarttuu saman ligandin useampaan koordinoivaan ryhmään. Kompleksi siis sitoutuu biosorbenttisolun pinnalle metallin ja ligandin vuorovaikutuksen ansiosta. Myös solun pinnalla olevat funktionaaliset ryhmät vaikuttavat kompleksin muodostumiseen.

Kaikki edellä kuvatut reaktiot ovat aineenvaihdunnasta riippumattomia. (Jing & Kjellerup 2017)

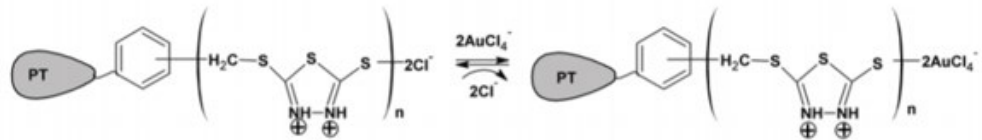
Metallit jaetaan niiden kemiallisen koordinaation mukaan kolmeen eri luokkaan: pehmeisiin, koviin ja keskikoviin metalleihin. Palladium kuuluu pehmeisiin metalleihin, ja se muodostaa ensisijaisesti kompleksin ligandien kanssa, joilla on alhaisempi elektronegatiivisuus. Samaan luokkaan kuuluvat metallit voivat kilpailla keskenään biosorbenttien sitoumiskohdista, mikä saattaa aiheuttaa ongelmia talteenotettavan metallin saantoon. Täten palladiumin biosorptioon vaikuttaa merkittävästi esimerkiksi kullan läsnäolo liuoksessa, koska se kuuluu samaan pehmeiden metallien luokkaan. Ionien kilpailu korostuu etenkin pehmeiden metallien tapauksessa. (Tsezos et al. 1996)

Kulta ja palladium kuuluvat molemmat pehmeisiin metalleihin, ja siksi niiden biosorptioreaktiot ovat samankaltaiset. Eräässä tutkimuksessa tutkittiin elektroniikkajätteistä peräisin olevan Au(III)-ionin biosorptiota vesiliuoksista. Liuoksessa kulta esiintyi AuCl_4^- -ionimuodossa. Biosorbenttina käytettiin 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsolilla (DMTD) modifioitua persimontanniinia (PT) eli DMTD-PT:tä. Tutkimuksessa määritettiin, millä mekanismeilla Au(III)-ionin biosorptioreaktio todennäköisimmin tapahtuu (Kuva 3). (Zhang et al. 2018)

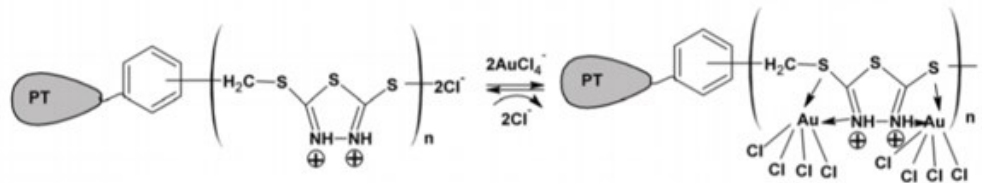
a) Protonaatio



b) Ioninvaihdon sähköstaattiset vuorovaikutukset



c) Kompleksin muodostus



Kuva 3. Happamissa olosuhteissa 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsolilla modifioidulla persimontanniinilla (DMTD-PT) atomit muuttuvat helposti positiiviseksi varautuneiksi keskuksiksi protonaation (Kuva 2a) seurauksena. Tämä muutos taas suosii anionisen AuCl_4^- :n adsorptiota sähköstaattisten vuorovaikutusten avulla. Protonaatio toimii siis ensimmäisenä vaiheena reaktiossa ja mahdollistaa muiden mekanismien toiminnan. Tyypeä ja rikkiä sisältävät DMTD-PT:n funktionaaliset ryhmät voivat muodostaa sähköstaattisia vuorovaikutuksia Au(III)-ionin kanssa ioninvaihdossa (Kuva 2b). Vaihtoehtoisesti funktionaaliset ryhmät voivat toimia ligandeina ja muodostaa komplekseja (Kuva 2c) Au(III)-ionin kanssa. (muokattu lähteestä Zhang et al. 2018)

Tutkimuksessa Au(III)-ionin bioadsorption päämekanismiksi määritettiin kompleksin muodostus DMTD-PT:n kanssa. Tutkimuksessa todettiin, että käytetyllä biosorbentilla oli erinomainen selektiivisyys sekä adsorptiokyky Au(III)-ionin talteenotossa vesiliuoksista. DMTD-PT:tä voidaankin tulevaisuudessa käyttää tehokkaana ja edullisena biosorbenttina kullan talteenotossa erilaisista yhdyskuntajätevirroista. (Zhang et al. 2018) Voidaan olettaa, että biosorbentti voisi soveltua myös palladiumin talteenottoon, koska kullan ja palladiumin ominaisuudet ovat hyvin samanlaiset.

4.5 Biosorptioon vaikuttavat olosuhteet

Biosorptioprosessin onnistumisen takaamiseksi reaktio-olosuhteiden tulee olla oikeanlaiset. Olosuhteet vaikuttavat merkittävästi myös talteenottotehokkuuteen. Taulukossa 4 on esitelty biosorptioreaktioon vaikuttavat tekijät, ja niiden vaikutukset adsorbaattiin, adsorbenttiin ja saantoon.

Monet erilaiset olosuhdetekijät voivat vaikuttaa biosorptioprosessiin (Taulukko 4). Tässä työssä esiteltyjen olosuhdetekijöiden lisäksi on olemassa monia muita tekijöitä, joilla voi olla suuri merkitys prosessin etenemisen ja lopputuloksen kannalta. Esimerkiksi ionivahvuus, alkuperäisen jalometalleja sisältävän liuoksen konsentraatio sekä sekoittaminen voivat vaikuttaa biosorptioprosessin etenemiseen ja saantoon (Das 2010). Olosuhdetekijöiden vaikutuksia on vaikea arvioida yleisesti, koska reaktioon ja olosuhteisiin vaikuttaa merkittävästi se, mitä adsorbenttia ja adsorbaattia reaktiossa on käytetty. Tutkimusten mukaan metalliliuoksen pH:ta voidaan yleisesti pitää kaikista reaktioon vaikuttavista yksittäisistä ympäristötekijöistä merkittävimpänä. (Mack et al. 2007) Useiden tutkimusten mukaan palladiumin biosorptio on kaikista tehokkaimmillaan, kun pH on happaman puolella eli noin 1–4,5 (Das 2010; Mack et al. 2007).

Eräässä tutkimuksessa havaittiin, että palladiumin biosorptioon vaikuttaa myös kontaktiaika metalli-ionin ja biosorbentin välillä. Tutkimuksessa todettiin, että adsorptiokapasiteetti kasvoi kontaktiajan kasvaessa. Tasapainotila saavutettiin 30 tunnin jälkeen. Samassa tutkimuksessa havaittiin myös, että palladiumionikonsentraatiolla on merkitystä saannon kannalta. Palladiumionikonsentraation ollessa 20 mg/l, prosessin talteenotto-prosentti oli huomattavasti pienempi kuin sen ollessa 70 mg/l. Ionikonsentraation nostamisella ei kuitenkaan voida saavuttaa rajatta kasvavaa talteenotto-prosenttia, koska ionikonsentraation kasvaessa, biosorbentin sitoutumiskohdat täyttyvät lopulta kokonaan. (Ramakul et al. 2012)

Osa tutkijoista on eri mieltä liuoksen lämpötilan merkityksestä. Mack et al. (2007) mukaan lämpötilalla on harvoin merkitystä biosorptioreaktioissa, koska useat reaktiot ovat joko lämpötilasta riippumattomia tai eksotermisiä. Mack et al. (2007) huomioi sen, että poikkeuksiakin on, ja lämpötila voi vaikuttaa esimerkiksi metalli-ionien stabiiliuteen liuoksessa. Esimerkiksi Wang et al. (2005) mukaan palladiumin adsorptiokapasiteetti nousi lämpötilan noustessa, kun biosorbenttina käytettiin kiinteää norkkomyrttitanniinia. Reaktion tyyppi, käytetty adsorbaatti ja biosorbentti vaikuttavat siis merkittävästi siihen, kuinka suuri lämpötilan vaikutus on (Das 2010).

Taulukko 4. Biosorptioprosessiin vaikuttavat olosuhdetekijät ja niiden vaikutus adsorbaattiin, adsorbenttiin sekä saantoon.

Vaikuttava tekijä	Vaikutus adsorbaattiin	Vaikutus adsorbenttiin	Vaikutus saantoon
pH	<ul style="list-style-type: none"> - Vaikuttaa metallin talteenottoon hydrolyysin, kompleksin muodostumisen ja hapetus-pelkistysreaktioiden kautta^d - Jalometallit sitoutuvat voimakkaimmin tyypillisesti alhaisessa pH:ssa^b 	-	-
Lämpötila	<ul style="list-style-type: none"> - Korkeampi lämpötila parantaa yleensä metalli-ionin erottumista lisäämällä sen pinta-aktiivisuutta ja kineettistä energiaa, koska useimmat reaktiot ovat endotermisiä^{a,c} - Jos prosessi tapahtuu välillä 20–35 °C, lämpötila ei tutkimusten mukaan näyttäisi vaikuttavan reaktioon^{a,c} 	<ul style="list-style-type: none"> - Korkea lämpötila voi aiheuttaa vahinkoa adsorbentille, ja siksi useimmat reaktiot suoritetaan tyypillisesti huoneenlämmössä^{a,c} 	-
Ionivahvuus	<ul style="list-style-type: none"> - Vaikuttaa suoraan siihen, kuinka liuennut metalli adsorboituu käytetyn biomassan pintaan^e - Adsorptio tyypillisesti pienenee ionivahvuuden kasvaessa^f 	-	<ul style="list-style-type: none"> - Ionivahvuuden kasvaessa saanto pienenee^f
Kilpailevat ionit	<ul style="list-style-type: none"> - Metallit jaetaan koviin, keskikoviin ja pehmeisiin metalleihin niiden kemiallisen koordinaation mukaan^g - Samaan luokkaan kuuluvat metallit kilpailevat keskenään sitoutumiskohdista^g 	-	<ul style="list-style-type: none"> - Saanto pienenee, jos kilpailevia ioneja on läsnä liuoksessa^g
Biosorbentin annostus	<ul style="list-style-type: none"> - Tyypillisesti biomassan annostuksen nostaminen lisää biosorptioituneen aineen määrää^a - Annostuksen kasvattaminen kasvattaa myös pinta-alaa ja samalla sitoutumiskohtien määrä kasvaa^d 	-	<ul style="list-style-type: none"> - Biomassan konsentraation nostaminen tyypillisesti kasvattaa saantoa^a

^aDas 2010, ^bMack et al. 2007, ^cPark et al. 2010, ^dEsposito et al. 2001, ^eBorrok & Fein 2005, ^fDönmez & Aksu 2002, ^gTsezos et al. 1996, - ei tietoa saatavilla

4.6 Desorptio ja talteenotto

Desorptiolla tarkoitetaan adsorption ja absorption käänteisprosessia, jossa aine vapautuu toisesta aineesta tai sen pinnasta (Crawford & Quinn 2016). Biosorbenttina käytetyn biomassan desorptiolla mahdollistetaan biomassan uudelleenkäyttö ja sorptioituneiden jalometallien lopullinen talteenotto. Onkin toivottavaa, että desorptiossa käytetty aine ei hajota tai vahingoita biomassaa merkittävästi. (Gadd 2008)

Eräässä tutkimuksessa selvitettiin Pd(II)- ionien talteenottoa kloorivetyliuoksesta, kun käytössä oli uusi biosorbentti, joka oli kehitetty erityisesti anionisten jalometallien talteenottoon. Palladium esiintyi liuoksessa $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ -ionina. Biosorbentti valmistettiin silloittamalla jätebiomassapohjainen *Corynebacterium glutamicum* ja polyetyleenimiini (PEI). Uuden biosorbentin biosorptiokapasiteetin verrokkeina olivat Amberjet 4200 Cl sekä Lewatit Monopuls TP 214, jotka ovat molemmat kaupallisessa käytössä olevia biosorbentteja. (Won et al. 2011)

Sorptioprosessin jälkeen Pd(II):ta sisältävä PEI-modifioitu biomassa desorboitiin käyttäen erilaisia tioureaipitoisuuksia 1,0 M HCl-liuoksissa. Myös verrokkina toimineet kaupalliset biosorbentit käsiteltiin vastaavasti. Ilman tioureaan lisäämistä, desorptiotehokkuudeksi PEI-modifioidulle biomassalle saatiin 30,2 %, Amberjet 4200 Cl:lle 41,9 % ja Lewatit Monopuls TP 214:lle 1,4 %. (Won et al. 2011) Tioureaa käytetään usein yhdessä HCl:n kanssa jalometallien desorptioprosesseissa, koska sen avulla talteenotto prosenttia saadaan kasvatettua merkittävästi (Ramesh et al. 2008). Syynä talteenotto prosenttien nousuun on se, että tiourea-HCl-seos heikentää biosorbentin ja palladiumionin välistä sähköistä vuorovaikutusta. Sähköisen vuorovaikutuksen heikkeneminen taas edistää desorption tapahtumista. (Fujiwara et al. 2007)

Tioureaan lisäämisen jälkeen kaikkien biosorbenttien talteenotto prosentti nousi merkittävästi. PEI-modifioidun biomassan lopulliseksi talteenotto prosentiksi saatiin >96.8 %, kun tioureaan konsentraatio oli 0,01–2,0 M. Amberjet 4200 Cl:n ja Lewatit Monopuls TP 214:n lopullisiksi talteenotto prosentteiksi saatiin > 97,4 % ja 95,6 %. Tutkimuksessa muokattu biomassa toimi siis paremmin palladiumin talteenotossa kuin toinen kaupallisista biosorbenteista. PEI-modifioidun biosorbentin palladiumin maksimisaannoksi saatiin 176,8 mg/g biosorbenttia. (Won et al. 2011)

Tutkimuksissa on määritetty erilaisia palladiumin saantoja biosorptioprosesseissa. Esimerkiksi kun käytettiin *Providencia vermicola*-nimistä bakteeria biosorbenttina, palladiumin saannoksi saatiin 115,79 mg/g biosorbenttia (Tan et al. 2016). Vastaa-

vasti kun biosorbenttina käytettiin manteliketapanin lehtien sisältämiä tanniineja, palladiumin saannoksi tässä tutkimuksessa saatiin 22,50 mg/g biosorbenttia (Ramakul et al. 2012). Biosorption kokonaissaannot voivat siis vaihdella merkittävästi, ja syitä vaihteluun on monia. Merkittävimpinä vaihtelua aiheuttavina tekijöinä voidaan pitää biosorbentin ominaisuuksia sekä erilaisia reaktio-olosuhteita. Haastetta voi aiheuttaa myös se, että prosessin kulkua ja saantoa voi olla vaikea arvioida etukäteen. Optimointi esikokeilla on useissa tapauksissa mahdollista. (Vijayaraghavan & Yun 2008)

Jalometalli-ionien biosorptioprosessin saannoista on suhteellisen hyvin tietoa saatavilla. Usein kuitenkin desorption mekanismeja ja käytännön toteutusta ei ole kuvattu yksityiskohtaisesti. Useissa julkaisuissa huomattavaa on myös se, että talteenotettujen jalometalli-ionien puhtausasteista on vain vähän tietoa saatavilla. Olisi tärkeää saada lisää tietoa eri prosessien puhtausasteista, koska puhtausaste on hyvin merkittävä tekijä arvioitaessa talteenoton onnistumista.

4.7 Jalometallien talteenoton mahdollisuudet Suomessa

Vuonna 2019 sähkö- ja elektroniikkajätettä syntyi Suomessa 59 056 tonnia, josta materiaalina hyödynnettiin 59 053 tonnia. Ainoastaan 3 tonnia hyödynnettiin energiana. Positiivista on se, että materiaalia ei päätynyt ollenkaan kaatopaikkasijoitukseen. (Tilastokeskus 2020) Materiaalihyödyntämisellä tarkoitetaan sitä, että jätteen sisältämät materiaalit kuten metallit ja muovit otetaan talteen mahdollisimman tarkasti ja puhtaina. Tavoitteena on siis käyttää ne uudelleen raaka-aineina uusia tuotteita valmistettaessa. Jalometalleja ottaa talteen Kuusakoski Oy esimerkiksi suurista kodinkoneista kuten pesukoneista. Energiahyödyntämisessä jätteiden palavat materiaalit poltetaan energian tuottamiseksi. (Ignatius et al. 2009)

Elektroniikkajäte sisältää tyypillisesti kultaa, hopeaa ja palladiumia alle 10 g/t. Piirilevyissä nämä pitoisuudet ovat huomattavasti korkeammat: hopeaa on keskimäärin 1000 g/t, kultaa 250 g/t ja palladiumia 110 g/t. (Cayumil et al. 2016) Suomessa piirilevyt muodostavat vain noin 3 % kaikesta syntyvästä elektroniikkajätteestä, mutta jopa kolmasosa niiden massasta muodostuu jalometalleista. Jalometallien kokonais-talteenottomassaa on vaikea arvioida elektroniikkajätteen heterogeenisyyden vuoksi. (Ignatius et al. 2009) Karkean laskennallisen arvion mukaan Suomessa vuonna 2019 tuotetusta piirilevyjätteestä voitaisiin maksimissaan saada talteen 1800 kg hopeaa, 440 kg kultaa ja 200 kg palladiumia.

Arvokkaita materiaaleja on siis saatavilla, ja Suomessa tehdään myös paljon tutkimusta siitä, kuinka erilaisia jalometalleja voidaan talteenottaa elektroniikkajätteistä. Esimerkiksi Jyväskylän yliopistossa on tutkittu 3D-tulostettujen metallisiepparien avulla tehtävää kullan talteenottoa piirilevyjätteistä (Lahtinen et al. 2019). Jalometallien talteenoton tutkimusta tekee myös VTT. Muun muassa Mäkinen et al. (2015) on selvittänyt flotaation ja parametrien vaikutusta piirilevyjen bioliuotukseen.

Tutkimuksen tekeminen on hyvin tärkeää, koska myös Suomessa tuotetaan suuria määriä elektroniikkajätettä vuosittain. On tärkeää pystyä vastaamaan kasvavaan ongelmaan jo jätteen syntypaikalla. Elektroniikkajätettä kuljetettaessa esimerkiksi kehittyviin maihin, jäteongelma siirretään maahan, jossa jätteenkäsittely ei välttämättä ole yhtä tehokasta. Syynä tähän voi olla esimerkiksi riittämätön infrastruktuuri tai puutteellinen osaaminen.

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Jalometallien talteenotto elektroniikkajätteistä korostuu etenkin kehittyvien maiden teknologisen kehityksen ja elintason noustessa. Jalometallien talteenotossa tarvitaan monenlaisia tekniikoita ja vaihtoehtoja, koska talteenotettavaa materiaalia on maailmassa paljon. Elektroniikkajäte on tyypillisesti hyvin heterogeenistä, ja se vaatii paljon esikäsittelyä ennen kuin jalometalleja voidaan ottaa talteen. Elektroniikkajätefraktioista piirilevyt ovat jalometallien talteenoton kannalta merkittävässä roolissa, koska ne sisältävät jalometalleja korkeissa pitoisuuksissa. Tästä syystä myös niiden suhteellisen työläs esikäsittelyvaihe on perusteltua suorittaa.

Perinteisiin metallien talteenottotekniikoihin verrattuna biosorptiolla on selkeitä etuja, kuten ympäristöystävällisyys sekä pienemmät alkuinvestoinnit. Hydro- ja pyrometallurgiset prosessit vaativat paljon energiaa, ja niissä syntyy jätteitä sekä päästöjä. Perinteisten talteenottoprosessien toteuttamiseen vaaditaan myös paljon infrastruktuuria, josta aiheutuu kustannuksia. Toisaalta biosorptio on perinteisiin talteenottotekniikoihin verrattuna hitaampi prosessi.

Biosorptioprosessiin vaikuttavat ratkaisevalla tavalla prosessin olosuhteet. Useat olosuhdetekijät vaikuttavat talteenotettavaan jalometalli-ioniin, ja joillain tekijöillä on vaikutusta myös biosorbenttiin sekä saantoon. Esimerkiksi kilpailevien ionien läsnäolo voi pienentää talteenotettavan metalli-ionin saantoa. Yleisesti ottaen jalometallien talteenottoprosesseissa pH:lla on suuri merkitys, ja se onkin yksittäisistä olosuhdetekijöistä kaikista tärkein.

Merkittävänä etuna biosorptiossa on, että se on helposti muokattavissa talteenotettavan metalli-ionin mukaan. On mahdollista esimerkiksi valmistaa kokonaan uudenlainen biosorbentti, joka on suunniteltu tietyn jalometalli-ionin talteenottoon. Mikrobipohjaisissa biosorbenteissa on myös haasteita. Etenkin huono mekaaninen kestävyys voi olla ongelmallinen ominaisuus, koska vaikeuttaa biomassan erottelua liuoksesta. Biosorbentin esikäsittely saattaa siis olla tarpeen ominaisuuksien parantamiseksi.

Elektroniikkajätteen sisältämien jalometallien talteenottoa tulee lisätä tulevaisuudessa entisestään, koska elektroniikkajätteen määrä tulee väistämättä kasvamaan. Lähitulevaisuuden suurena haasteena onkin se, kuinka biosorptioprosessit saadaan siirrettyä laboratorioasteelta suurempaan kaupalliseen mittakaavaan. Rahoitusta ja tutkimusta tarvitaan vielä lisää. Lisätutkimusta tulisi tehdä etenkin desorptiosta, koska tietoa prosessien saannoista ja puhtausasteista ei useissa tapauksissa ole tarpeeksi saatavilla.

LÄHTEET

Abdelbasir, S., Hassan, S., Kamel, A. & El-Nasr, R. (2018). Status of electronic waste recycling techniques: a review. *Environmental science and pollution research international*. 25, pp. 16533-16547.

Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology*. Academic Press. pp. 60-65

Arya, S. & Kumar, S. (2020). Bioremediation: urban mining option to curb the menace of E-waste challenge. *Bioengineered*. 11, pp. 640-660.

Baldé, C.P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R. & Stegmann, P. (2017). The Global E-waste Monitor 2017. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA). Saatavissa (viitattu 11.2.2021): https://www.iswa.org/index.php?eID=tx_iswaknowledgebase_download&documentUId=5070

Bashir, A., Malik, L.A., Ahad, S., Manzoor, T., Bhat, M.A., Dar, G.N. & Pandith, A.H. (2018). Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environmental Chemistry Letters*. 17, pp. 729-754

Bhat, V., Rao, P. & Patil, Y. (2012). Development of an integrated model to recover precious metals from electronic scrap - A novel strategy for e-waste management. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*. 37, pp. 397-406.

Borrok, D.M. & Fein, J.B. (2005). The impact of ionic strength on the adsorption of protons, Pb, Cd, and Sr onto the surfaces of Gram negative bacteria: testing non-electrostatic, diffuse, and triple-layer models. *Journal of Colloid and Interface Science*. 286, pp. 110-126.

Bourgeois, D., Lacanau, V., Mastretta, R., Contino-Pepin, C. & Meyer, D. (2020). A simple process for the recovery of palladium from wastes of printed circuit boards. *Hydrometallurgy*. 191:105241.

Cayumil, R., Khanna, R., Rajarao, R., Mukherjee, P.S. & Sahajwalla, V. (2016). Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*. 57, pp. 121-130.

Chen, C. & Wang, J. (2007). Influence of metal ionic characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Technology*. 74, pp. 911-917.

Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation- the prospects for practical applications. *Environment International*. 36, pp. 299-307

Cossu, R. & Williams, I.D. (2015). Urban mining: Concepts, terminology, challenges. *Waste Management*. 45, pp. 1-3.

Crawford, C.B. & Quinn, B. (2008). *Microplastic Pollutants*. Elsevier Science & Technology. 336 p.

Cui, J. & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 158, pp. 228-256.

Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption- A review. *Hydrometallurgy*. 103, pp. 180-189. Davis, T.A., Volesky, B. & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. 37, pp. 4311-4330.

Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C. & Ekberg, C. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. 141, pp. 284-298.

Dönmez, G. & Aksu, Z. (2002). Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*. 38, pp. 751-762.

Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C. & Veglio, F. (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*. 60, pp. 129-141

Fomina, M. & Gadd, G.M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*. 160, pp. 3-14.

Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H. & Ueda, K. (2007). Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*. 146, pp. 39-50

Gadd, G.M. (2008). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 84, pp. 13-28.

Ghosh, B., Ghosh, M.K., Parhi, P., Mukherjee, P.S. & Mishra, B.K. (2015). Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*. 94, pp. 5-19.

Glaister, B.J. & Mudd, G.M. (2010). The environmental costs of platinum- PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty?. 23, pp. 438-450.

Gramatyka, P., Nowosielski, R. & Sakiewicz, P. (2007). Recycling of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering*. 20, pp. 535-538.

Guo, G., Yue, X., Wang, M. & Yongzhuo, L. (2010). Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Technology*. 198, pp. 422-428.

Guo, J., Cao, B., Guo, J. & Xu, Z. (2008). A Plate Produced by Nonmetallic Materials of Pulverized Waste Printed Circuit Boards. *Environmental Science & Technology*. 42, pp. 5267-5271.

Hanafi, J., Jobiliong, E., Christiani, A., Soenarta, D.C., Kurniawan, J. & Irawan, J. (2012). Metal Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste. *Procedia- Social and Behavioral Sciences*. 57, pp. 331-338.

Hu, M.Z-C. & Reeves, M. (2008). Biosorption of Uranium by *Pseudomonas aeruginosa* Strain CSU Immobilized in a Novel Matrix. *Biotechnology Progress*. 13, pp. 60-70

Ignatius, S-M., Myllymaa, T. & Dahlbo, H. (2009). Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittely Suomessa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 20. Saatavissa (viitattu 26.3.2021): <http://hdl.handle.net/10138/39678>

Jing, R. & Kjellerup, B.V. (2017). Biogeochemical cycling of metals impacting by microbial mobilization and immobilization. *Journal of Environmental Sciences*. 66, p. 146-154

Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z. & Zhang, H-C. (2004). Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey. *IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing*. 27, pp. 33-42.

Korhonen, J., Honkasalo A. & Seppälä, J. (2018). Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecological Economics*. 143, pp. 37-46.

- Lahtinen, E., Kivijärvi, L., Tatikonda, R., Väisänen, A., Rissanen, K. & Haukka, M. (2017). Selective recovery of Gold from Electronic Waste Using 3D-Printed Scavenger. *ASC Omega*. 2, pp. 7299-7304.
- Koyanaka, S., Endoh, S., Ohya, H. & Iwata, H. (1997). Particle shape of copper milled by swing-hammer-type impact mill. *Powder Technology*. 90, pp. 135-140
- Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J. & Burgess, E. (2007). Biosorption of precious metals. *Biotechnology Advances*. 23, pp. 264-271
- Maitlis, P.M. (1971). *The Organic Chemistry of Palladium Volume I: Metal Complexes*. Academic Press Inc. 336 p.
- Michalak, I., Chijacka, K. & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied biochemistry and Biotechnology*. 170, pp. 1389-1416.
- Mäkinen, J., Bacher, J., Kaartinen, T., Wahlström, M. & Salminen, J. (2015). The effect of flotation and parameters for bioleaching of printed circuit boards. *Minerals Engineering*. 75, pp. 26-31
- Nadathur, S.R., Wanasundara, J.P.D. & Scanlin, L. (2017). *Sustainable Protein Sources 1st Edition*. Academic Press. 456 p.
- Naja, G. & Volesky, B. (2011). *The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption. Microbial Biosorption of Metals*. Springer Science+ Business Media. pp. 19-58.
- Park, D., Yun, Y-S. & Park, J.M. (2010). The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 15, pp. 86-102.
- Peng, M., Layiding, W., Dong, X., Jiangang, G. & Guanghong, D. (2004). A Physical Process for Recycling and Reusing Waste Printed Circuit Boards. *IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing*. 27, pp. 33- 42
- Pirajno, F. & Bagas, L. (2002). Gold and silver metallogeny of the South China Fold Belt: a consequence of multiple mineralizing events?. *Ore Geology Reviews*. 20, pp. 106-126.
- Ramakul, P., Yanachawakul, Y., Leepipatpiboon, N. & Sunsandee, N. (2012). Biosorption of palladium(II) and platinum(IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. 193-194, pp. 102-111
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T. & Ueda, K. (2008). Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresource Technology*. 99, pp. 3801-3809
- Rene, E.R., Shu, L., Lens, P.N.L. & Jegatheesan, J.V. (2018). Tools, techniques, and technologies for pollution prevention, control, and resource recovery. *Environmental Science and Pollution Research*. 25, pp. 5047-5050
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley. 1639 p.
- Tan, L., Dong, H., Liu, X., He, J., Xu, H. & Xie, J. (2016). Mechanism of palladium(II) biosorption by *Providencia vermicola*. *RSC Advances*. 7, pp. 7060–7072.
- Tilastokeskus. (2020). Jätetilasto 2019 Yhdyskuntajätteet. Saatavissa (viitattu 11.3.2021): https://www.stat.fi/til/jate/2019/13/jate_2019_13_2020-12-09_fi.pdf
- Tsezos, M., Remoudaki, E. & Angelatou, V. (1996). A Study of the Effects of Competing Ions on the Biosorption of Metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 38, pp. 19-29.

- Vijayaraghavan, K. & Yun, Y-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*. 26, pp. 266-291.
- Wang, R., Liao, X. & Shi, B. (2005). Adsorption Behaviors of Pt(II) and Pd(II) on Collagen Fiber Immobilized Bayberry Tannin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44, pp. 4221-4226.
- Wang, M., Tan, Q., Chiang, J.F. & Li, J. (2017). Recovery of rare and precious metals from urban mines — A review. *Frontiers of environmental science & engineering*. 11, pp. 3-19.
- Won, S. W, Kotte, P., Wei, W., Lim, A. & Yun, Y-S. (2014). Biosorbents for recovery of precious metals. *Bioresource Technology*. 160, pp. 203-212
- Won, S.W., Park, J., Mao, J. & Yun, Y-S. (2011). Utilization of PEI-modified *Corynebacterium glutamicum* biomass for the recovery of Pd(II) in hydrochloric solution. *Bioresource Technology*. 102, pp. 3888-3893
- Xavier, L. H., Giese, E.C., Ribeiro-Duthie, A.C. & Freitas Lins, F.A. (2019). Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. *Resources policy*. 101467.
- Zhang, S., Ji, Y., Ao, F., Wang, Y., Zhao, J. & Chen, S. (2018). Selective Adsorption of Au(III) from Aqueous Solution Using 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole Modified Persimmon Tannin. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 29, pp. 1487-1498.