

Kullan talteenotto sähkö- ja elektroniikkaromusta

Pro gradu-tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen- ja analyttisen kemian osasto

16.06.2017

Joona Rajahalme

Tiivistelmä

Tutkielman kirjallisessa osassa käydään läpi yleisesti kiertotaloutta ja metallien osuutta kiertotaloudessa. Lisäksi kirjallisessa osassa keskitytään sähkö- ja elektroniikkaromun kasvavaan määrään ja sen kierrätyksen tärkeyteen sekä kierrätyksen ongelmiin. Työssä käydään läpi yleiset kullan talteenottotavat, hydrometallurgia, pyrometallurgia sekä fysikaalinen ja mekaaninen erottelu, joita on tutkittu sähkö ja elektroniikkaromun kierrätykseen. Myös yleisimmät kullan analysoinnissa käytetyt menetelmät käydään läpi kirjallisen osan loppuvaiheessa.

Kullan talteenotolle kehitettiin menetelmä, jonka avulla kulta pystyttiin ottamaan talteen jopa yli 99 % puhtaudella ja 60–70 % saannoilla liuotetusta kullasta. Menetelmässä termisesti käsitelty piirilevymurska liuotettiin kaksivaiheisesti, ensin typpihappoon, jonka jälkeen jäännös liuotettiin vielä kuningasveteen. Kultapitoiselle kuningasvesiliuokselle toteutettiin neste/nesteuutot dibutyylkarbitolilla, jonka jälkeen orgaaninen faasi pestiin laimealla vetykloridilla epäpuhtauksien vähentämiseksi. Lopuksi kulta pelkistettiin orgaanisesta faasista askorbiinihappoliuoksella.

Esipuhe

Pro gradu-tutkielmani tehtiin syksyn 2016 ja kevään 2017 aikana Jyväskylän yliopiston Epäorgaanisen- ja analyttisen kemian laitoksella. Työni ohjaajana toimi Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen- ja analyttisen kemian dosentti, FT, Ari Väisänen.

Työssä käytetty kirjallisuus haettiin pääasiassa Google ja Google Scholar hakukoneilla. Lisäksi joitakin vanhoja julkaisuja, jotka olivat painetussa muodossa, etsittiin myös Jyväskylän yliopiston Ylistörinteen kirjaston arkistoista. Kirjallisuutta haettiin muun muassa hakusanoilla WEEE, electronic scrap, liquid-liquid extraction, dibutyl carbitol ja recovery of gold.

Lopuksi haluan kiittää Jyväskylän yliopiston Kemian laitosta hyvästä ja laadukkaasta opetuksesta sekä tuesta opintojeni aikana. Haluan myös kiittää suuresti dosentti, FT, Ari Väisästä innostavista keskusteluista sekä hyvästä ohjaamisesta koko pro graduni läpi. Kiitos myös koko Team Väisäsen väelle avusta ongelmatilanteissa, etenkin mittauksien aikana. Erittäin suuri kiitos kuuluu Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osaston laboriomestarille Elina Hautakankaalle suuresta avusta käytännön ongelmien ratkaisemisessa laboratoriotyöskentelyn aikana. Lopuksi vielä kiitos perheelleni kaikesta tuesta opintojeni aikana, sekä suurin kiitos avopuolisolleni Juulialle ja koiralleni Lyyllille, jotka auttoivat jaksamaan myös vaikeampina aikoina.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	v
Kirjallinen osa	1
Johdanto	1
1 Kiertotalous	3
1.1 Kiertotalouden vaiheet	3
1.2 Metallit kiertotaloudessa	5
2 Sähkö- ja elektroniikkaromu	7
2.1 Sähkö- ja elektroniikkaromun koostumus	7
2.2 Sähkölaitteiden komponentit	8
2.2.1 Piirilevyt	9
2.2.2 Kuvaputket	10
2.2.3 Muut komponentit	11
3 Kullan kierrättäminen.....	12
3.1 Kullan fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet	13
3.2 Fysikaalinen ja mekaaninen erotus.....	15
3.3 Hydrometallurgia.....	17
3.3.1 Kullan liuotus/uutto.....	18
3.3.1.1 Happoliuotukset	18
3.3.1.2 Syanidiuutto	19
3.3.1.3 Tiosulfaattiuutto.....	21
3.3.1.4 Tioureautto.....	22
3.3.1.5 Halidiuutot	23
3.3.1.6 Uuttojen vertailu	24

3.3.2	Kullan talteenotto	25
3.3.2.1	Neste/nesteuutot.....	25
3.3.2.2	Ioninvaihtajat	30
3.3.2.3	Aktiivihäili.....	33
3.3.2.4	Sementointi	34
3.3.2.5	Biologiset menetelmät	35
3.4	Pyrometallurgia	36
3.5	Esimerkki prosesseja	38
4	Kullan analysointi piirilevyistä	40
4.1	ICP-OES	41
4.1.1	Laitteisto.....	41
4.1.2	Häiriöt	45
4.1.2.1	Spektraalihäiriöt.....	45
4.1.2.2	Matriisihäiriöt	46
4.1.3	Soveltuvuus SER:n analysointiin.....	47
4.2	Liekki atomiabsorptiospektroskopia (FAAS).....	48
4.2.1	Laitteisto.....	48
4.2.2	Häiriöt	50
4.2.3	Soveltuvuus SER:n analysointiin.....	51
5	Kokeellinen osa.....	52
5.1	Reagenssit ja näytteet	52
5.2	Näytteen käsittely	53
5.2.1	Näytteen liuotus	54
5.2.2	Neste/nesteuutot	55
5.2.3	Kullan pelkistäminen ja uudelleen liuottaminen.....	56
5.3	Piirilevymurskan analysointi ja tulosten esittäminen	56
5.4	Tulokset	59
5.4.1	Liuotus	59

5.4.2	Neste/nesteuutot	60
5.4.3	Orgaanisen faasin pesut.....	62
5.4.4	Pelkistys ja uudelleen liuotus	64
5.4.5	Kullan liikkuvuus prosessissa	68
5.4.6	Uuttoprosessi ja sen toistettavuus	69
6	Yhteenveto	72
7	Kirjallisuusluettelo	73

Käytetyt lyhenteet

PET	Polyeteenitereftalaattimuovi
SER	Sähkö- ja elektroniikkaromu
ICT	<i>Information and communication technology</i> Tietotekniikka
ITO	Indiumtinaoksidi
DBC	<i>Dibuthyl carbitol</i> Dibutylikarbitoli, dietyleeniglykolibutyylieetteri, orgaaninen liuotin
MIBK	Metyyli-isobutyyliketoni, orgaaninen liuotin
TBP	Tri- <i>n</i> -butyylifosfaatti, orgaaninen liuotin
AAS	Atomiabsorptiospektroskopia
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektrometria
XRF	<i>X-ray fluorescence</i> Röntgenfluoresenssi

ICP-AES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissio spektrometria
eV	elektronivoltti, atomi- ja ydin fysiikassa käytetty energian yksikkö
IEC	<i>Inter-element correction</i> Inter-element häiriönkorjaustekniikka
MSF	<i>Multi Spectral fitting</i> PerkinElmer laitteistossa oleva häiriönkorjaustekniikka

Kirjallinen osa

Johdanto

Metallien käyttö erilaisissa sovelluksissa johtuu niiden uniikeista ominaisuuksista kuten kovuudesta, sähkön- ja lämmönjohtokyvystä sekä korkeista sulamispisteistä. Metalleja käytetään laajalti erilaisissa sovelluksissa muun muassa koneissa, rakennuksissa ja erilaisissa tietoteknisissä laitteissa sekä niiden sovelluksissa. Erityisesti tietoteknisten laitteiden kuten älypuhelimien, tablettien ja kannettavien tietokoneiden määrä on kasvanut äärimmäisen nopeasti, minkä seurauksena on huomattu, että joistakin harvinaisista maametalleista on ainoastaan pieni osa käyttämättä ja samalla niiden kierrätyksen taso on erittäin alhaista. Tietoteknisten laitteiden kasvun johdosta myös sähkö- ja elektroniikkaromun määrä on kasvanut ennätyksellisen nopeasti, jopa 3–5 % vuosivauhdilla.¹⁻³

Sähkö- ja elektroniikkaromun kasvu on herättänyt suurta huolta ympäri maailmaa yrityksissä, akateemisissa piireissä sekä teollisuudessa. Eniten huolta aiheuttavat ympäristö- ja terveysongelmat kehittyvissä maissa, jotka johtuvat jätemäärän kasvusta. Toisaalta suuria määriä, melkein 50 %, sähkö- ja elektroniikkaromusta, kulkee edelleen kehittyviin maihin, kuten Kiinaan. Jätemäärän kasvua pyritään ehkäisemään kiertotalouden keinoilla, jossa syntyvää jätettä pyritään kierrättämään mahdollisimman tehokkaasti. Yritykset ovat heränneet kierrätyksestä syntyvään liiketoimintaan, esimerkiksi Umicore Belgiassa ja Boliden Ruotsissa ovat kehittäneet menetelmän, jolla käsitellään sähkö- ja elektroniikkaromua. Nykyään sähkö- ja elektroniikkaromua käsitellään pääasiassa pyrometallurgisin menetelmin, mutta tutkijoiden mielenkiinto hydrometallurgisia menetelmiä kohtaan on kasvanut merkittävästi. Hydrometallurgisten menetelmien ajatellaan olevan selektiivisempiä ja helpommin hallittavia. Lisäksi hydrometallurgisten menetelmien ajatellaan olevan ekonomisesti kannattavampia kuin pyrometallurgiset menetelmät. Monet tutkitut menetelmät pohjautuvat kaivosteollisuuden erotusmenetelmiin.²⁻⁶

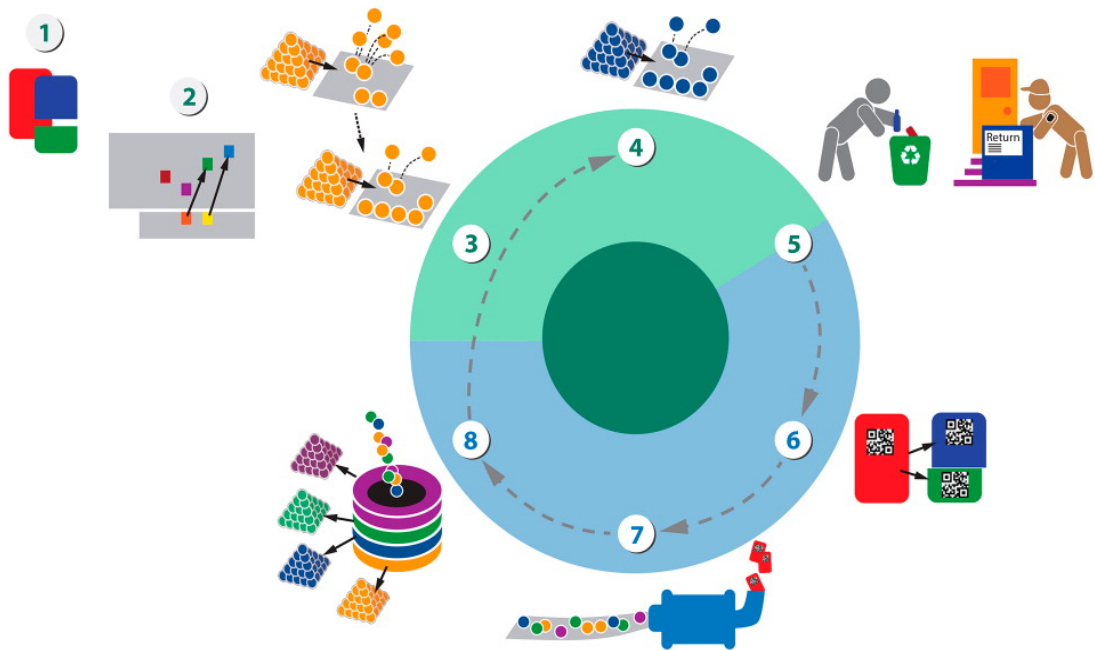
Sähkö- ja elektroniikkaromussa kulta esiintyy pääasiassa piirilevyissä. Piirilevyjä on noin 3-6 % sähkö- ja elektroniikkaromusta. Piirilevyt sisältävät taas noin 0,3 % kultaa, jonka lisäksi ne sisältävät myös muita jalometalleja ja harvinaisia maametalleja. Jopa 43 % vuosittaisesta kullan tuotannosta käytetään elektroniikkateollisuuden tarpeisiin. Piirilevyjen suhteellisen suuret kultapitoisuudet tekevät piirilevyjen kierrättämisestä ekonomiselta kannalta mielenkiintoisen kaupallisen mahdollisuuden.^{4,5,7,8}

Pro gradu-tutkielmassa tutkittiin piirilevymurskan kaksivaiheista liuottamista typpihapon ja kuningasveden avulla ultraääniavusteisesti. Liuotetuista näytteistä tutkittiin kullan talteenottoa ja puhdistusta neste/nesteuuttojen avulla, joissa käytettiin orgaanisia liuottimia kullan erotteluun happofaasista. Lopuksi tutkielmassa tutkittiin kullan pelkistämiseen liittyviä ongelmia sekä talteen otetun kullan puhtautta. Tutkimuksen kaikki mittaukset suoritettiin ICP-OES-laitteistolla (induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektroskopia).

1 Kiertotalous

1.1 Kiertotalouden vaiheet

Kiertotalous kuvaa tuotantoprosessin käytön ja kierrätyksen välistä sykliä, jossa tavoitteena on käyttää uudelleen mahdollisimman paljon materiaaleista. Jokaisella vaiheella on tärkeä merkitys syklin toimivuuden kannalta. O'Connor *et. al* ovat esittäneet kiertotalouden strategian elektroniikkateollisuudessa kuvan 1 mukaisesti. Kuvan 1 eri vaiheet ovat esitetty taulukossa 1.⁹



Kuva 1. Kiertotalouden vaiheet ja niiden kehitystarpeet elektroniikkateollisuudessa.⁹

Taulukko 1. Kiertotalouden eri vaiheiden kehittämistarpeet elektroniikkateollisuudessa⁹

Vaihe	Vaiheen kuvaus
1	Purettavien tuotteiden suunnittelu
2	Uusien materiaalien kehittäminen, jotka korvaavat harvinaiset materiaalit
3	Tuotannon tehostaminen
4	Valmistusprosessien kehittäminen, jotka mahdollistavat kierrätettyjen materiaalien käytön
5	Teknologian kehittäminen elektroniikkajätteen kierrätyksen mahdollistamiseksi
6	Menetelmien kehittäminen Elektroniikkajätteen komponenttien erottamiseksi
7	Teknologioiden kehittäminen harvinaisten metallien liuottamiseen ja talteenottoon
8	Teknologioiden kehittäminen erittäin puhtaiden materiaalien erottamiseen kaupallisesti

Taulukosta 1 nähdään, että tuotteiden suunnitteluvaiheella on suuri merkitys tuotteiden kierrätettävyyteen. Elektroniikkateollisuuden tuotteiden kierrätyksen ongelmana on manuaalinen ja kallis prosessi, missä tuotteet puretaan muotoon, josta se pystytään käsittelemään tehokkaasti. O'Connor *et al.* nostivat esimerkiksi iameco D4R kannettavan tietokoneen, joka on suunniteltu helposti kierrätettäväksi rakenteensa ja materiaaliensa puolesta.¹⁰ Uusien materiaalien kehittämisellä O'Connor *et al.* viittaavat erityisesti materiaaleihin, jotka voisivat korvata harvinaisten maametallien käytön. Taulukon 1 vaiheiden 3 ja 4 tarkoituksena on tehostaa tuotantoa ja vähentää jättemateriaalien syntyä, jota ei pystytä käyttämään uudelleen teollisessa prosessissa. Esimerkkinä O'Connor *et al.* Nostivat muoviteollisuuden, jossa kierrätetystä polyeteenitereftalaattimuovista (PET) 83 % päätyi takaisin toimitusketjuun. Taulukon 1 loput vaiheet 5–8 koskevat uusien kierrätysmenetelmien kehittämistä, joissa huomioidaan tuotteiden rakenne ja koostumus.⁹

Graedel *et al.* nostivat julkaisussaan esiin samoja asioita yleisemminkin metallien kierrätyksen kannalta kuin O'Connor *et al.* tutkimuksessaan. Heidän päätelmiensä mukaan heikko kierrätysaste johtuu tuotteiden monimutkaisuudesta, tuotteiden liikkumisesta henkilöiden ja maiden välillä, puutteellisesta kierrätysinfrastruktuurista, joiden lisäksi kierrätysmenetelmät eivät ole pysyneet tuotteiden kehityksen tahdissa. Tanskanen ja Graedel *et al.* totesivat tutkimuksissaan, että kierrätyksen tehokkuus riippuu kolmesta asiasta: ekonomisesta, teknologisesta ja yhteiskunnallisesta osasta. Ekonomisessa puolessa kyse on yksinkertaisesti metallien kierrättämisen tuottavuudesta. Teknologisella puolella tuotteiden suunnittelu on tärkeässä roolissa kierrättämisen edistämiseksi. Yhteiskunnallisella puolella kyse on vaikuttajien halusta saada kierrättäminen toteutumaan. Se voi vaatia erilaisia kampanjoita ja mahdollisesti rahallista tukea onnistuakseen. Lopuksi he totesivat, että kierrätyksen haasteista huolimatta, kierrätettyjen raaka-aineiden käyttö säästää energiaa ja samalla minimoi ympäristöllisiä haasteita verrattuna uuden malmin louhintaan.^{1,2}

Tanskanen totesi tutkimuksessaan, että käytetyistä matkapuhelimista noin 70 % pidettiin itsellä, annettiin tutulle tai myytiin eteenpäin, ja vain noin 10 % päätyi kierrätettäväksi. Tanskanen nosti esille myös, että sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksessä ongelmallista on laitteiden liikkuminen ihmisten ja valtioiden välillä. Osa edellä mainitusta liikkumisesta on luonnollista ja laillista. Joidenkin tutkimuksien mukaan jopa 50–80 % kehittyneillä markkinoilla syntyneestä sähkö- ja elektroniikkaromusta kuljetetaan kehittyviin maihin uusiokäyttöön ja kierrätykseen, valitettavan usein loukaten kansainvälisiä lakeja.²

1.2 Metallit kiertotaloudessa

Metallit ovat kriittisiä kiertotalouden toimivuuden kannalta. Maapallolla metalleja on rajallisesti ja kierrättämällä metallit tehokkaasti voidaan vähentää metallien louhintaa malmeista, mikä säästää sekä luontoa, että energiaa. Teknologian kehityksen myötä

käytettävien alkuaineiden määrä on kasvanut merkittävästi verrattuna aikaisempiin vuosikymmeniin, joka kasvattaa painetta sekä kaivosteollisuudelle, että uusien kierrätysmenetelmien kehittämiseksi. Graedel *et al.* esittivät erilaisia tapoja ilmaista kierrätysasteita raaka-aineille. Erilaiset esitystavat toivat myös esille tiettyjä ominaispiirteitä raaka-aineista. Esitystavasta riippuen tulokset poikkesivat toisistaan, mutta niiden avulla pystyttiin saamaan tietoa eri metallien käyttötarkoituksista, käyttömääristä ja hinnoista. Metallien välisten kierrätysasteiden vertailu on hankalaa, koska metalleja käytetään niin erilaisissa sovelluksissa, esimerkiksi autoteollisuudessa käytetään suuria määriä terästä, kun taas elektroniikkateollisuudessa arvokasta kultaa käytetään pieniä määriä piirilevyissä.^{1,9,11}

Graedel *et al.* ovat myös kuvanneet julkaisussaan metallien kiertokulkua. Tuotteen valmistus alkaa raaka-aineiden hankinnasta. Raaka-aineet (metallit) voidaan hankkia kaivosteollisuudelta tai käyttämällä kierrätettyjä raaka-aineita. Seuraavassa vaiheessa raaka-aineista valmistetaan tuotteita kuluttajille. Kuluttajien käytön jälkeen tuotteet päätyvät elinkaarensa loppuun, missä tuotteet joko kierrätetään tai ne päätyvät jätteeksi. Kierrätettävä materiaali päättyy takaisin kiertoon, jolloin saavutetaan sykli, jossa raaka-ainetta säilyy syklissä ja uusia raaka-aineita ei tarvitse tuoda sykliin niin paljoa. Tuotteen valmistuksessa syntyy jätettä, joka pystytään tuomaan takaisin tuotantoprosessiin joko suoraan tai elinkaaren lopun kierrätyksen kautta. Vaihtoehtoisesti raaka-aine voi myös hävitä kierrosta elinkaarensa loppuvaiheessa. Graedel *et al.* totesivat myös, että teollisissa prosesseissa metallien kiertosykli ovat usein suljettuja, kun taas kuluttajien osalta syklit ovat usein avoimia.¹

Cucchiella *et al.* tutkivat autoteollisuudesta tulleiden piirilevyjen metallien kierrätyksen ekonomista puolta. He totesivat, että piirilevyjen kierrätyksen haasteena ovat piirilevyjen monimutkainen rakenne ja niiden sisältämät vaaralliset yhdisteet. Piirilevyt voivat sisältää yli 60 erilaista yhdistettä sisältäen monia raskasmetalleja esimerkiksi lyijyä ja kromia. Tutkimuksessa havaittiin elektroniikkajätteen kultapitoisuuden merkitys käsittelylaitoksen tuottavuuteen. Kullan korkea kilohinta ja sen suhteellisen korkea pitoisuus (1000 – 4200 mg kg⁻¹) ovat merkittävä tekijä käsittelyn tuottavuudessa. Tutkimuksessa todettiin myös, että piirilevyjen kierrättäminen on ekologinen teko, mutta samalla siinä on erinomainen mahdollisuus kaupalliseen toimintaan.⁸

2 Sähkö- ja elektroniikkaromu

Sähkö- ja elektroniikkaromu koostuu käytöstä poistuneista laitteista, jotka tarvitsevat sähköä toimiakseen. Sähkön lähteenä voi toimia esimerkiksi verkkovirta, erilaiset paristot ja akut tai aurinkoenergia. Kotitalouksissa yleisimpiä elektronisia laitteita ovat matkapuhelimet, tietokoneet ja televisiot. Lisäksi kotitalouksissa on paljon erilaisia kodinkoneita, jotka luetaan elektronisiksi laitteiksi. hehku- ja halogeenilamppuja lukuun ottamatta lamput lasketaan myös sähkö- ja elektroniikkalaitteiksi. Widmer *et al.* esittelivät julkaisussaan muutamia erilaisia määritelmiä sähkö- ja elektroniikkaromulle, jotka ovat 2000-luvun alkupuolelta.^{3,12}

Widmer *et al.* totesivat julkaisussaan vuonna 2005, että Sähkö- ja elektroniikkaromun osuus kaikesta jätteestä oli 8 %, jonka lisäksi se oli nopeimmin kasvava jätefraktio. Vuonna 2000 suuret kodin koneet (42,1 %) sekä tietotekniset laitteet (ICT) (33,9 %) muodostivat suurimman osan sähkö- ja elektroniikkaromusta (76 %). Teollistuvissa maissa, esimerkiksi Kiinassa, sähkö- ja elektroniikkaromun osuus henkilöä kohden oli selkeästi pienempi kuin teollistuneissa maissa. Toisaalta teollistuvien maiden markkinat kasvoivat eniten, minkä seurauksena sähkö- ja elektroniikkaromun määrän odotettiin kasvavan siellä myös eniten. Teollistuviin maihin, kuten Kiinaan ja Intiaan on todettu kuljetettavan suuria määriä kodinkoneita teollistuneista maista, esimerkiksi Yhdysvalloista arvioiden mukaan jopa 50–80 %, vasten kansainvälisiä sopimuksia.³

2.1 Sähkö- ja elektroniikkaromun koostumus

Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätys on haasteellista, koska tuotteet ovat yleensä rakenteeltaan monimutkaisia, jonka takia ne vaativat mekaanista esikäsitelyä ennen kuin metallien kierrätysprosessit voidaan aloittaa. Sähkö- ja elektroniikkaromun rakenteen ja osien metallipitoisuuksien tunteminen auttavat tehostamaan kierrätysprosesseja. Taulukossa 2 on esitetty sähkö- ja elektroniikkaromun fraktiot ja niiden prosentuaaliset osuudet.

Taulukko 2. Sähkö- ja elektroniikkaromun fraktiot ja niiden prosentuaaliset osuudet³

Fraktio	Massa- %
Rauta ja teräs	47,9
Palosuojaamaton muovi	15,3
Kupari	7,0
Lasi	5,4
Palosuojattu muovi	5,3
Alumiini	4,7
Piirilevyt	3,1
Puuosat	2,6
Keramiikka	2,0
Muut metallit	1,0
Kumi	0,9
Muut	4,6

Taulukon 2 perusteella SER sisältää yli 50 % metalleja, kuten rautaa, kuparia ja alumiinia, minkä lisäksi muiden metallien osuus on prosentin luokkaa. Muut metallit sisältävät merkittäviä määriä jalometalleja, jotka tekevät kierrättämisestä mielenkiintoisen mahdollisuuden. Sähkö- ja elektroniikkaromusta metallien kierrättämisen kannalta kiinnostavimpia kierrätyskohteita ovat erilaiset näytöt ja televisiot, tietokoneet, älypuhelimet ja LED-valot. Laitteet sisältävät komponentteja, jotka sisältävät merkittäviä määriä kiinnostavia metalleja. Esimerkkeinä komponenteista toimivat piirilevyt, magneetit ja kondensaattorit.^{3,11}

2.2 Sähkölaitteiden komponentit

Sähkölaitteet koostuvat pääasiassa samoista komponenteista, joista yleisimpiä ovat piirilevyt, kuvaputket ja akut. Lisäksi sähkölaitteiden kuoret/pintamateriaalit

muodostavat merkittävän osuuden sähkölaitteiden massasta. Sähkölaitteiden rakenne on usein hyvin monimutkainen, jossa eri komponentit ovat kytkettynä toisiinsa.¹¹

Hyvänä esimerkkinä sähkölaitteiden rakenteen monimutkaisuudesta voidaan pitää kannettavaa tietokonetta. Kannettava tietokone koostuu kahdeksasta eri komponentista. Komponentit ovat piirilevyt (sisältää emopiirilevyn ja muita pienempiä piirilevyjä), LCD-näyttö, akku, levyasema, kovalevy, teräslevyjä ja jäähdytysjärjestelmän osia, näppäimistön ja muoviset komponentit. Lisäksi piirilevyt sisältävät komponentteja kuten kondensaattoreita ja transistoreja, mitkä lisäävät vielä entisestään laitteiden monimutkaisuutta.¹¹

2.2.1 Piirilevyt

Lähes jokainen sähkölaite sisältää piirilevyn/piirilevyjä. Piirilevyjä on nykyään paljon myös autoissa, arviolta noin 1,2 kg, joiden elektroniikka on kehittynyt huomasti viimeisten vuosien aikana.⁸ Sähkö- ja elektroniikkaromun kokonaismassasta piirilevyromua on 3 - 6 %.^{5,13} Piirilevyt ovat kuparipinnoitettuja laminaatteja, mitkä sisältävä lasilujitettua epoksihartsia ja metalleja, mukaan lukien jalometalleja. Piirilevyjen jalometallipitoisuudet ovat selkeästi suurempia kuin malmeissa, mistä jalometalleja louhitaan (taulukko 3). Piirilevyt sisältävät myös terveydelle vaarallisia metalleja, kuten kromia ja lyijyä, harvinaisia maametalleja sekä palonestoaineita, jotka sisältävät bromia.⁴

Piirilevyt sisältävät massastaan noin 30 % orgaanisia yhdisteitä, 30 % keraamisia yhdisteitä ja 40 % epäorgaanisia yhdisteitä.¹⁴ Keraamiset yhdisteet sisältävät esimerkiksi silikaa, alumiinioksidia ja erilaisia oksideja. Epäorgaaniset yhdisteet voidaan jakaa kemiallisten ominaisuuksiensa perusteella rautametalleihin (rauta, nikkeli) (Eng ferrous metals) ja ei-rautametalleihin (muut metallit, esimerkiksi kulta, hopea) (Eng non ferrous metals). Ei-rautametalleihin kuuluvat jalometallit ja

harvinaiset maametallit. Taulukossa 3 on esitetty eri metallien prosentuaalisia osuuksia piirilevyissä ja malmeissa.⁴

Taulukko 3. Eri metallien pitoisuuksia piirilevyissä ja malmeissa sekä niiden markkina-arvot 8. kesäkuuta 2017. Markkina-arvot annettu yksikössä metrinen tonni/USD, mutta muutettu päivän valuuttakurssien avulla €/kg yksikköön. Valuuttojen arvot 8.6.2017 1 USD = 0,8883 € ja 1 GBP = 1,1508 €^{7,11,15-19}

Alkuaine	Osuus piirilevystä/ %	Osuus Malmista/ %	Hinta/ €/ kg
Kulta	0,3	0,001 ¹⁶	36740,44*
Kupari	12,5	0,5 - 3,0	4,95
Lyijy	2,7	0,3 - 7,5	1,82
Nikkeli	0,7	0,7 - 2,0	7,88
Palladium	0,08 ²⁰	0,001 ¹⁶	23975,25**
Rauta	0,6	30 - 60	-
Tina	4,0	0,2 - 0,85	17,52

* ilmoitettu yksikössä t oz(troy-unssi) /GBP

**ilmoitettu yksikössä t oz /USD

Piirilevyjen sisältämät orgaaniset yhdisteet ovat erilaisia muoveja, kuituja ja palonestoaineita. Palonestoaineet sisältävät bromattuja yhdisteitä, joille vaihtoehtoina on erilaisia fosfori- ja typpiyhdisteitä (etenkin teollistuneissa maissa). Orgaanisten yhdisteiden seoksista syntyy erittäin myrkyllisiä kaasuja, jotka aiheuttavat ongelmia piirilevyjen kierrätyksessä.^{4,21}

2.2.2 Kuvaputket

Kuvaputkien kehitys on ollut huimaa viimeisten vuosien aikana. Kuvaputket olivat aluksi suuria ja painavia. Nykyään kuvaputket ovat litteitä ja niiden valmistusmenetelmät ovat kehittyneet vuosien aikana eri käyttötarkoituksiin. Litteiden

näyttöjen näyttötekniikka oli aluksi LCD, jota nykyään käytetään pöytäkoneissa, kannettavissa tietokoneissa ja televisioissa. Plasmanäyttöpaneelija käytetään televisioissa ja OLED menetelmää käytetään matkapuhelimissa ja kannettavissa tietokoneissa. Televisioiden näyttöjen koko on kasvanut selkeästi viimeisten vuosien aikana. Esimerkiksi Öko-Institut e.V. julkaisemassa raportissa selviää, että vuonna 2006 myydyin television koko saksassa oli 31” – 36” (55 %), kun taas vuonna 2010 yleisin television koko oli 37” – 42” 45 % suosiolla.¹¹

Kuvaputkien kierrätyksen merkitys on kasvamassa, koska nykyaikaisten litteiden LCD-kuvaputkien elinikä televisioissa on noin kuusi vuotta ja näytöissä noin kahdeksan vuotta, kun vastaavasti vanhoissa CRT -kuvaputkissa elinikä televisioissa on noin 15 vuotta ja näytöissä 12 vuotta. Kuvaputkien kierrättäminen on todettu kuitenkin vaikeaksi, koska LCD-televisioiden kehitys jatkuu edelleen. Kehitys voi kuitenkin nostaa tulevaisuudessa LCD-televisioiden ja näyttöjen elinikää selkeästi.¹³

LCD- ja OLED-tekniikassa kuvaputkien pintaan lisätään indiumtinaoksidi (ITO). ITO-kerros, joka sisältää 90 % indiumoksidia ja 10 % tinaoksidia. LCD-tekniikassa kerroksia lisätään kaksi ja OLED-tekniikassa käytetään yhtä kerrosta. LCD-tekniikassa indiumin määrä televisioiden kokonaismassasta noin 0,02 % (174 g/ tonni). Lisäksi kuvaputket sisältävät pieniä määriä luminoivia yhdisteitä, joissa käytetään pieniä määriä harvinaisia maametalleja kuten yttriumia, europiumia ja lantaania.¹¹

2.2.3 Muut komponentit

Elektroniikassa magneetteja käytetään erilaisissa sovelluksissa. Magneetteja löytyy muun muassa kovalevyistä ja kaiuttimista. Magneettien muoto vaihtelee käyttökohteen mukaan. Magneetit sisältävät merkittäviä pitoisuuksia neodyymia (Nd), praseodyymia (Pr) ja dysprosiumia (Dy). Magneettien valmistajat käyttävät neodyymin ja praseodyymin seoksia, mitkä korvaavat puhtaan neodyymin, taloudellisista syistä. Magneettien magneettiset ominaisuudet heikkenevät praseodyymin määrän kasvaessa.

Pitoisuuksia ilmoitettaessa neodyymin ja praseodyymin osuudet magneeteista on ilmoitettu yhteisosuutena.¹¹

Kondensaattorit ovat yleensä kytketty piirilevyihin, joista ne erotetaan ennen kierrätysprosessia. Kondensaattorit Sisältävät palladiumia (Pd) ja tantaalia (Ta). Tantaalikondensaattoreissa tantaalipitoisuudet ovat korkeita ja vaihtelevat 24,4 - 42,6 % välillä ja keskiarvoisesti 28 %.¹¹

Akut ovat myös yleinen osa nykyaikaisissa sähkölaitteissa. Kannettavien laitteiden, esimerkiksi kannettavien tietokoneiden, tablettien ja älypuhelimien, massasta merkittävä osa koostuu akkujen massasta. Akut ovat nykyään pääasiassa litiumioniakkuja, jotka sisältävät noin 14 % kobolttia. Öko-institut e.V. julkaisemassa tutkimuksessa käytettiin esimerkkinä kannettavan tietokoneen litiumioniakkua, joka painaa noin 350 g ja se sisältää kobolttia noin 50 g.¹¹

3 Kullan kierrättäminen

Kullan kierrätysaste on melko hyvä sen hintansa takia, mutta toisaalta sitä käytetään pieniä määriä, esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa.¹ Kullan kierrättäminen on kuitenkin todella haasteellista elektroniikkateollisuudessa, koska lähes kaikki käytetty kulta on piirilevyissä, joiden rakenne on todella monimutkainen ja sisältää monia kymmeniä eri yhdisteitä ja metalleja.^{4,14,21} Kullan talteenottoa on tutkittu melko paljon erilaisista näkökulmista ja erilaisilla menetelmillä, esimerkiksi hydrometallurgisesta ja pyrometallurgisesti. Kullan talteenoton menetelmät perustuvat usein samoihin menetelmiin kuin kaivosteollisuudessa, missä malmeista uutetaan kultaa, joka esiintyy malmin epäpuhtautena. Kullan talteenottoprosesseille on myönnetty patenteja, esimerkiksi tiosulfaattiuutolle on myönnetty patentti Meksikossa, missä rakennettiin pilottikäsittelylaitos prosessille, mutta projekti epäonnistui.¹⁴

Kullan teollinen kierrättäminen sähkö- ja elektroniikka romusta nähdään taloudellisena mahdollisuutena, jonka avulla voidaan vaikuttaa myös yhteiskunnallisesti. Kullan osuus sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksen kannattavuudesta on arvioitu olevan noin 70 %. Vuonna 2015 kullan kierrättämisen sähkö ja elektroniikkaromusta on arvioitu tuottava noin 15 200 \$/t sen vaihteluvälin ollessa 2 500 \$/t aina 40 000 \$/t asti riippuen kullan hinnasta ja prosessin toimivuudesta.^{5,8}

Sähkö ja elektroniikka romun kierrätyksessä käytetään usein eri vaiheita yhdessä, jolloin prosessi saadaan optimoitua mahdollisimman tuottavaksi. Ennen varsinaisia käsittelyprosesseja sähkö- ja elektroniikkaromua joudutaan käsittelemään fysikaalisesti ja/tai mekaanisesti varsinaisen käsittelyn tehostamiseksi. Viime vuosikymmenien aikana sähkö- ja elektroniikkaromun yleisin kierrätystapa on ollut pyrometallurgiset menetelmät, joita käyttävät esimerkiksi Noranda Kanadassa ja Boliden Ltd. Ruotsissa. Viimeisen parin vuosikymmenen aikana sähkö- ja elektroniikkajätteen kierrätyksessä mielenkiinto on herännyt erilaisiin hydrometallurgisiin tekniikoihin, joiden on todettu olevan tarkempia, ennustettavampia ja helpommin kontrolloitavia kuin pyrometallurgiset prosessit.²²

3.1 Kullan fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Kulta on jalometalli, jonka järjestysluku on 79. Kulta on huoneenlämmössä ja ilmanpaineessa kiinteää ja on väriltään keltaista. Kulta on siirtymämetalli, jolla on täydet 4f ja 5d orbitaalit, jotka ovat alemmalla energiatasolla verrattuna 6s orbitaaliin, jolla on yksi elektroni (kullan elektronikonfiguraatio esitetty taulukossa 4). Puhtaana metallina kulta on pehmeä ja helposti muokattava, mutta on samalla hauras. Kultaan sekoitetaan usein muita metalleja, jotta kullasta saadaan kovempaa. Kulta on onnistuttu valmistamaan yli 99,9 % puhtausasteella, jota myydään myös kaupallisesti. Yleisin epäpuhtaus puhdistetussa kullassa on hopea. Kiinteässä muodossa kulta suosii pintakeskistä kuutiohilaa (Eng face-centered cubic lattice), jonka seurauksena sillä on

monia epätavallisia ominaisuuksia. Kulta johtaa hyvin sekä sähköä, että lämpöä, joita käytetään hyväksi kullan sovelluksissa. Kullan yleisiä fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4.^{23–25}

Taulukko 4. Kullan fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia.²⁵

Ominaisuus	
Järjestysluku	79
Elektronikonfiguraatio	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Yleiset hapetusasteet	+I, +III
Atomipaino (u)	196,9666
Tiheys (g cm ⁻¹)	19,32
Sulamispiste (°C)	1064
Kiehumispiste (°C)	2856
Resistiivisyys (Ω cm)	2,05 · 10 ⁻⁵

Kulta on inertti ilmalle sekä monille kemiallisille yhdisteille. Kuningasvesi on yksi yhdisteistä, joihin kulta liukenee. Yleensä kuningasvesi sisältää 1:3 tilavuussuhteessa typpihappoa ja vetykloridia. Kulta esiintyy liuosfaasissa yleisimmin stabiileina klorideina, esimerkiksi kloroauraatti AuCl₃ tai kloroauraattihappona (Eng chloroauric acid) HAuCl₄.²⁵

Kullan käytön kehittymistä erilaisissa sovelluksissa on hidastanut kullan korkea hinta. Monet kullan sovelluksista perustuivat aluksi sen fysikaalisiin ominaisuuksiin tai inerttiyteen. Fysikaalisiin ominaisuuksiin perustuvana sovelluksena on esimerkiksi elektroniikkateollisuus, missä kultaa käytetään sen hyvän johtokyvyn ansiosta. Kullan käyttöä elektroniikkateollisuudessa rajoittaa kuitenkin kullan korkea hinta, minkä seurauksena käytetään heikomman suorituskyvyn materiaaleja, jotka ovat halvempia. Muita vanhoja sovelluksia ovat korujen valmistus sekä hammaslääketiede. Uuden tutkimuksen ansiosta kullan ja sen yhdisteiden sovellusmahdollisuudet ovat laajentuneet kemiallisiin prosesseihin, joissa käytetään kultapohjaisia katalyyttejä, erilaisiin uusiin pinnoitteisiin sekä biolääketieteellisiin sovelluksiin, esimerkiksi lääkkeisiin ja erilaisiin

sensoreihin. Lisäksi Ei-kemiallisena sovelluksena kultaa käytetään sen arvon takia valuuttajärjestelmissä ja kolikoissa ympäri maailmaa.^{23–26}

3.2 Fysikaalinen ja mekaaninen erotus

Fysikaalinen ja mekaaninen erotus ensimmäinen ja tärkeä vaihe, jonka avulla pystytään parantamaan kierrätyksen tehokkuutta. Sitä käytetään usein esivaiheena, ennen varsinaista metallien talteenottoa, joka toteutetaan usein hydro- tai pyrometallurgisesti. SER on äärimmäisen heterogeeninen kokonaisuus, joka sisältää hyvin erilaisia laitteita, joita ei pystytä kierrättämään samoilla prosesseilla. Fysikaalisia ja mekaanisia menetelmiä ovat muun muassa sähkö- ja elektroniikkaromun purkaminen, erottelu massan mukaan (Eng gravity separation) ja magneettinen erottelu. Tehokas fysikaalinen ja mekaaninen erotus parantaa hydro- tai pyrometallurgisen vaiheen tuottavuutta, minkä lisäksi se tehostaa prosessin ympäristövaikutusta. Tehokas fysikaalinen käsittely tekee kierrätysprosessista turvallisemman, koska SER sisältää myös monia myrkyllisiä ja vaarallisia yhdisteitä. Esimerkiksi kullan talteenotossa sähkö ja elektroniikkaromusta fysikaalisella ja mekaanisella erotuksella on suuri merkitys, koska SER:n sisältämä kulta on kokonaisuudessaan piirilevyissä (katso taulukko 2). Fysikaalisen erotusprosessin aikana metalleista häviää 10–35 %.^{4,15,27}

Mekaanisia erotusmenetelmiä ovat tuotteiden purkaminen, murskaaminen, seulominen ja tärisyttäminen (Eng jigging). Tuotteiden purkaminen pystytään suorittamaan manuaalisesti, puoliautomasoidusti tai automatisoidusti. Tuotteissa osat on yleensä kiinnitetty toisiinsa erilaisilla tavoilla kuten ruuveilla. Lisäksi tuotteita on voitu hitsata ja pinnoittaa. Automaattisessa purussa voidaan käyttää menetelmää, jossa valittu osa poistetaan kerrallaan. Toisessa menetelmässä osat irrotetaan toisistaan lämmittämällä ja sen jälkeen irrotetut osat lajitellaan geometrisillä ja fysikaalisilla perusteilla. Murskaaminen suoritetaan yleensä, kun vaaralliset komponentit on poistettu. Murskaaminen voidaan toteuttaa monilla erilaisilla laitteistoilla. Tavoitteena on kuitenkin saada metallit paremmin ”esille” (Eng strip) jatkokäsittelyä varten. Seulomisessa murskatut osat seulotaan niiden partikkelikoon mukaan. Seulonnalla

pyritään konsentroimaan metallien pitoisuuksia sähkö- ja elektroniikkaromussa. Täriseyttäminen on yksi vanhimmista gravitaatioon perustuvista menetelmistä ja sitä käytetään erityisesti kaivosteollisuudessa konsentroimaan haluttuja materiaaleja. Täriseyttämisen etuna ovat sen alhaiset käyttökustannukset ja sen avulla pystytään käsittelemään suuria määriä pieniä partikkeleita.^{4,27}

Fysikaalisia menetelmiä ovat tiheyteen perustuva erottelu (Eng gravity separation), vaahdottaminen (Eng froth flotation), elektrostaattinen ja magneettinen erottelu. Painovoimaan perustuvassa erottelussa käytetään hyödyksi kappaleiden tiheyksiä ja niiden kokoa. Esimerkiksi metallit saadaan erotettua muoveista viskoottisilla nesteillä. Myös ilmapirran avulla pystytään erottelemaan kappaleita toisistaan niiden tiheyserojen perusteella. Vaahdottaminen perustuu luonnolliseen hydrofobisuuteen, jota käytetään pääasiassa kivihiilelle sekä rautamalmeille. Elektrostaattinen erottelu perustuu kappaleiden johtokykyjen eroihin. Kolme yleistä menetelmää ovat sähköön perustuvat pyörrevirtaukset (Eng eddy current separation), koronasähköstaattinen (Eng corona electrostatic separation) ja hankaussähköön (Eng triboelectric separation) perustuvat menetelmät. Magneettisella erottelulla voidaan magneettien avulla erotella ferromagneettiset yhdisteet ei-magneettisista yhdisteistä.^{4,27}

Veit *et al.* tutkivat julkaisussaan mekaanista käsittelyä ja sen vaikutusta metallien konsentroiintiin piirilevyillä, elektronisilla komponenteilla ja ”alustoilla” (Eng substrate). Erottelukykyä he testasivat kuparilla, sinkillä, raudalla, magnesiumilla, nikkelillä, alumiinilla, lyijyllä, hopealla ja tinalla. Ensimmäisessä vaiheessa he murskasivat näytteet, jonka jälkeen näytteet seulottiin kolmeen fraktioon, <0,25 mm, 0,25–0,50 mm ja 0,50–1,00 mm. Seuraavaksi fraktiot eroteltiin niiden tiheyden perusteella. Tiheyden erottelussa he käyttivät orgaanista nestettä tetrabromoetaania, koska sen tiheys on 2,96 kg dm⁻³ ja se ei reagoi näytteiden kanssa. Tetrabromoetaania laimennettiin asetonilla (1:0,27), jotta nesteen tiheydeksi saatiin 2,5 kg dm⁻³. Myös orgaanisen nesteseoksen viskositeetti laski, mikä nopeutti erottelua. Erottelussa painavat fraktiot, jotka sisälsivät metalleja, vajosivat pohjaan ja pinnalle nousi kevyt fraktio, joka sisälsi pääasiassa muoveja ja keramiikkaa. He analysoivat molempien vaiheiden jälkeen fraktiot. Kuparia esiintyi vähiten pienimmäksi murskatussa näytteessä. Muiden metallien osalta suuria eroavaisuuksia ei ollut eri

fraktioiden välillä. Tiheyserottelun jälkeen kupari esiintyy pienemmäksi murskatussa piirilevyssä, kun taas tina esiintyy selkeästi suurimman koon fraktiossa. Muiden metallien osalta tulokset vaikuttavat melko samalta eri fraktioissa. Tiheyserottelussa he eivät ottaneet huomioon murskattujen partikkelien muotoa, mikä vaikuttaa huomattavasti tiheyserotteluun. He kuitenkin totesivat, että koon perusteella metalleja pystytään konsentroimaan 30 % ja tiheyserottelun avulla jopa 65 %.¹⁵

3.3 Hydrometallurgia

Hydrometallurgia on menetelmä, jossa halutut alkuaineet liuotetaan kiinteästä aineksesta, joka voi olla esimerkiksi malmi tai sähkö- ja elektroniikkaromu. Alkuaineiden ollessa liuosmuodossa siitä pyritään poistamaan epäpuhtauksia, jonka jälkeen halutut alkuaineet pyritään saattamaan takaisin kiinteään olomuotoon.

Monet sähkö- ja elektroniikkaromuun testatut hydrometallurgiset menetelmät ovat peräisin kaivosteollisuuden puolelta, jossa kulta esiintyy malmin epäpuhtautena ja pitoisuudet ovat todella pieniä 1–62 g/tonni. Testattuja kiinteä/neste uuttomenetelmiä ovat muun muassa erilaiset syanidi- ja tiosulfaattiuutot sekä kuningasvesiliuotukset. Liuotuksien saannot ovat olleet kullan osalta vaihdelleet riippuen menetelmästä 70–100 %. Kullan talteenotto/pelkistäminen emäliuoksesta on kuitenkin aiheuttanut suurempia ongelmia kuin liuotukset.^{4,7,14,28,29}

Hydrometallurgia on potentiaalinen vaihtoehto, kun puhutaan piirilevymurskan metallien talteenotosta. Hydrometallurgiset prosessit ovat yleensä selektiivisempiä kuin pyrolyyttiset prosessit. Lisäksi hydrometallurgisia reaktioita pystytään kontrolloimaan paremmin prosessin aikana. Hydrometallurgiset prosessit ovat yleensä halpoja toteuttaa, mikä parantaa potentiaalisuutta teollisissa prosesseissa. Haittapuolena hydrometallurgialle pidetään pyrometallurgian tukijoiden puolella sitä, että siinä joudutaan lisäämään prosessin aikana sekundaarisia kemikaaleja, jotta metallit saadaan eroteltua.^{4,16}

3.3.1 Kullan liuotus/uutto

Kullan liuotuksessa voidaan näkökulmasta riippuen hakea erilaisia tavoitteita. Esimerkiksi syanidi- ja tiosulfaattiuutossa pyritään liuottamaan kulta mahdollisimman selektiivisesti, jotta kultaliuoksen jatkokäsittelyssä olisi mahdollisimman vähän epäpuhtauksia. Toisaalta Happoliuotuksissa pyritään liuottamaan mahdollisimman paljon metalleja, jolloin kaikki talteenotettavat metallit ovat happofaasissa. Happoliuotukset voidaan kuitenkin tehdä monivaiheisina, jolloin metalleja pyritään liuottamaan eri fraktioihin, jolla pyritään helpottamaan kullan talteenottoa.³⁰ Liuotusvaiheen epäpuhtauksien kasvaessa kullan talteenottomenetelmän selektiivisyyden tarvitsee kasvaa, jotta talteenotetun kullan puhtausaste pysyy korkeana.

3.3.1.1 Happoliuotukset

Happoliuotuksia suositaan yleisesti, kun halutaan liuottaa mahdollisimman paljon metalleja yhdellä kerralla. Happoliuotuksia käytetään etenkin silloin, kun halutaan määrittää metallien kokonaispitoisuuksia näytteistä.³¹⁻³³ Happoliuotuksien käyttö edellyttää tehokkaita erottelumenetelmiä, joiden avulla metallit saadaan eri fraktioihin. Happoliuotuksien yhteydessä kulta on eroteltu ensin neste/nesteuutoilla tai ioninvaihtajilla, jonka jälkeen kulta on pelkistetty.^{6,22,30} Happoliuotuksia suunniteltaessa täytyy ottaa huomioon, että kulta liukenee heikosti muihin happoihin kuin kuningasveten (HCl:HNO₃ 3:1 tilavuussuhde). Kullan heikkoa liukenemistä muihin happoihin voidaan hyödyntää suunnitellessa monivaiheisia liuotuksia, joissa epäpuhtauksia saadaan vähennettyä kultapitoisesta liuoksesta.³⁰ Happoliuotuksien etuna on nopea liuotus, jota voidaan tehostaa tuomalla systeemiin energiaa. Energiaa voidaan tuoda esimerkiksi lämmittämällä tai ultraäänihauteen avulla. Energian tuonti systeemiin nopeuttaa liuotusta entisestään. Jung *et al.* liuottivat tutkimuksessaan 70 g piirilevymurskaa litraan kuningasvettä 90 - 100 °C:ssa 30 minuutissa. Myös ultraääniavusteista liuotusta sekä mikroaaltoavusteista liuotusta on käytetty kullan

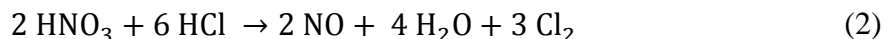
liuotuksessa erilaisista näytetaustoista. Kussakin menetelmässä näytteen liuotusta on pystytty nopeuttamaan jopa tunneista kymmeniksi minuuteiksi.^{32,34,35}

Chmielewski *et al.* käyttivät tutkimuksessaan kaksivaiheista happoliuotusta tutkiessaan kullan talteenottoa jätekoruista. He optimoivat liuotusprosessin vaiheet ja ensimmäisessä vaiheessa he käyttivät 8 mol l⁻¹ typpihappoa (laimennos 1:1). Liuottaminen suoritettiin 40–50 °C seitsemän tunnin ajan samalla sekoittaen. He käyttivät 5:1 neste/kiinteää suhdetta. Tällä käsittelyllä liuotettiin hopea ja muita metalleja. Toisessa vaiheessa jäännös liuotettiin kuningasveten seitsemän tunnin ajan 40–60 °C samalla sekoittaen.³⁰

Kuningasvesiliuotuksessa kulta liukenee reaktioyhtälön (1) mukaisesti



muodostaen vetytetrakloroauraattia.²² Loppu kuningasvesi hajooa reaktioyhtälön (2) mukaisesti



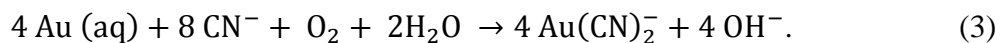
muodostaen vettä, typpioksidia ja kloorikaasua. Happoliuotuksissa on yleensä kaksi pääongelmaa, mitkä rajoittavat happoliuotusten käyttöä. Toinen ongelma on se, että muodostuu erittäin myrkyllistä kloorikaasua, jota täytyy kontrolloida, jotta vältetään terveysriskeiltä. Lisäksi kuningasvesi on syövyttävä ja hapettava happo.²²

3.3.1.2 Syanidiutto

Syanidiutto on yksi vanhimmista menetelmistä jalometallien uuttomenetelmä ja sitä on käytetty jo yli sadan vuoden ajan kaivosteollisuuden puolella. Kullan huomattiin liukenevan syanidiin jo vuonna 1806. Syanidiuton haittapuolena on sen myrkyllisyys

ihmisille ja luonnolle. Luonnossa syanidi-ioni pystyy muodostamaan satoja erilaisia yhdisteitä, joista monet ovat tappavia. Kaivosteollisuudessa syanidiuuttoa käytetään, koska se on selektiivinen kullan suhteen ja samalla se on myös äärimmäisen halpa toteuttaa reagenssiensa puolesta. Yleensä syanidiuuton epäpuhtauksina esiintyy kuparia, arseenia, antimonia, sinkkiä ja nikkeliä. Kullan pelkistämiseen syanidiuuttojen yhteydessä on käytetty muun muassa aktiivihiiltä ja sementointia.^{4,14,22,28,36}

Uuttoprosessissa syanidi-ioni aktivoi kulta-atomit käsiteltävästä kiinteästä materiaalista, jolloin kulta liukenee reaktioyhtälöön^{22,36,37} (3) mukaisesti



Reaktioyhtälö (3) kuvaa elektrokemiallista prosessia, jossa kulta hapettuu. Syanidiuuton hyvä puoli on se, että se pystyy liuottamaan kullan, vaikka sen määrä onkin pieni piirilevy murskassa. Syanidiuuton optimaalisin pH-alue kullan, hopean, palladiumin ja platinan kohdalla on todettu olevan 10,0 -10,5. Lisäksi jalometallien aktiivisuuden järjestykseksi on todettu olevan $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Pt}$. Kulta siis liukenee ensimmäisenä, jonka jälkeen hopea, palladium ja platina liukenevat esitetystä järjestyksessä.^{14,22,36}

Syanidiuuttoa on tutkittu myös suoraan piirilevyjen kierrätyksessä. Yleensä tutkimuksissa on tutkittu myös muiden jalometallien ja muiden kiinnostavien metallien, kuten harvinaisten maametallien, käyttäytymistä syanidiuutoissa. Montero *et al.* käyttivät tutkimuksessaan syanidiuuttoa kullan ja muiden jalometallien sekä niobiumin talteenottoon. Syanidiliuoksista he palauttavat tutkittavat metallit aktiivihiilellä. Uuton sekä talteenotto-prosessin saannot ovat esitetty taulukossa 5. Muiden arvometallien siirtymisestä aktiivihiileen ei kuitenkaan tutkimuksissa mainittu mitään. Suurimpana ongelmana tutkimuksessa oli kuparin suuret saannot sekä uutossa, että aktiivihiilen avulla toteutetussa talteenotossa.³³

Taulukko 5. Montero *et al.* tutkimuksessa saamien syanidiuuton saantoprosentti sekä syanidiuutosta aktiivihiihitalteenoton saantoprosentti³³

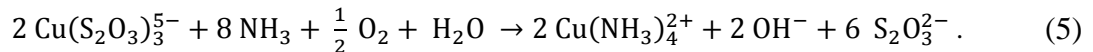
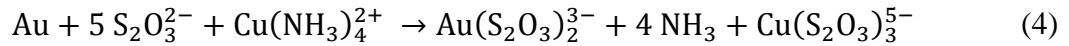
Metalli	Syanidiuuton saanto/ %	Aktiivihiihitalteenoton saanto/ %
Kulta	47,9	97,3
Hopea	51,6	99,3
Niobium	48,1	98,2
Kupari	77,2	80,7

Syanidiuuton käyttö piirilevymurskan käsittelyssä on monimutkaista ja riskialtista. Toisaalta syanidiuutto on edullista toteuttaa ja sillä saadaan kulta liuotettua suhteellisen hyvin, mutta kullan mukana saadaan talteen muitakin jalometalleja ja kuparia, jolloin ongelmaksi tulee niiden erottelu, jotta kierrätys voidaan maksimoida. Lisäksi syanidiuutto on ympäristön kannalta äärimmäisen huono ratkaisu.^{7,22}

3.3.1.3 Tiosulfaattiuutto

Tiosulfaattiuutto on toinen uuttomenetelmä, jota on tutkittu kullan uuttamiseen malmeista. Tiosulfaattiuuttoa on käytetty ensimmäisen kerran jalometallien talteenottoon vuonna 1900. Seuraavat suuremmat kehitysaskeleet tiosulfaattiuuton osalta otettiin vasta 1970 -luvun lopulla, kun Berezowsky ja Sefton kiinnostuivat kehittämään ammoniakkipitoisen (atmospheric ammoniacal) tiosulfaattiuuttoprosessin. Tiosulfaattiuutto on saanut erityistä huomiota viime vuosina, koska sen ympäristöhaitat ovat pienemmät kuin syanidiuutolla. Tiosulfaattiuutoilla on pystytty pienentämään epäpuhtauksien määrää, joita esiintyy syanidiuutoissa. Lisäksi kultatiosulfaatti ei adsorboidu hiilipitoisiin materiaaleihin, joten kullan osalta voidaan saavuttaa suurempia saantoja. Tiosulfaattiuuton ongelmana ovat suuri kemikaalien kulutus ja kullan palautusprosessit ovat kalliita, joten tiosulfaattiuuton käyttö suuressa mittakaavassa ei ole kannattavaa syanidiuuttoon verrattuna. Tiosulfaattiuuttoliuoksista kultaa on poistettu muun muassa sementoinnilla, ammoniumsulfidilisäyksellä sekä erilaisilla ioninvaihtajille.²⁸

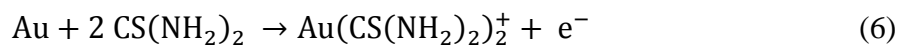
Uutossa käytetään tiosulfaattia ($S_2O_3^{2-}$), jota käytetään myös valokuvauksessa ja lääketieteellisyydessä. Ammoniakkipitoisessa liuoksessa reaktion katalyyttinä käytetään kupari-ioneja. Kullan tiosulfaattiuutto perustuu reaktioyhtälöihin²² (4) ja (5)



Reaktioyhtälöistä (4) ja (5) nähdään, kuinka kupari-ionit, ammoniakki ja tiosulfaatti-ionit kiertävät samalla kun kulta liukenee kultatiosulfaatti-ionina. Ilman kupari-ionien katalyyttistä vaikutusta reaktio on yleensä hidas. Kultatiosulfaatti-ioni on melko stabiili, kunhan se saadaan muodostettua. Kuitenkin emäksissä oloissa se alkaa hajota, jota saadaan ehkäistä lisäämällä happoa.²²

3.3.1.4 Tioureautto

Tutkijat ovat kiinnostuneet viime aikoina tioureauttoon ja ovatkin saaneet lupaavia tuloksia. Tiourealiuoksista kultaa on onnistuttu pelkistämään sementoinnin sekä aktiivihiilen avulla, mutta kullan pelkistäminen on vaihe, joka vaatii edelleen paljon tutkimusta. Tiourea ($(NH_2)_2CS$) liottaa kultaa happamissa oloissa reaktioyhtälön (6) mukaisesti kultaa



muodostaen kationisen kultakompleksin. Tioureaalla voidaan saavuttaa jopa 99 % saanto uutossa. Reaktion saanto on riippuvainen neljästä tekijästä, tioureaan ja hapettimen konsentraatiosta, rautaionin käytöstä rikkihapossa (tehokkain systeemi), rautaionien kyvystä sitoa tioureaa rautatioureakomplekseihin sekä oikean pH:n löytämisestä kullan liukenemisen kannalta.²²

Tioureauton käyttöä suuressa mittakaavassa estää kolme tekijää. Ensimmäinen tekijä on tioureaan korkeampi hinta verrattuna syanidiin. Toinen on tiosulfaatin suuri kulutus kullan prosessoinnissa, joka johtuu siitä, että tiourea on valmiiksi hapettuneessa muodossa liuoksissa. Kolmas tekijä on se, että kullan talteenottomenetelmät eivät ole vielä tarpeeksi kehittyneitä tiosulfaattiuuttoliuoksille.²²

3.3.1.5 Haliduuutot

Haliduuuttoja on käytetty kullan liuottamiseen ennen syaniduuuton käyttöä. Kulta pystyy muodostamaan kloorin, bromin ja jodin kanssa sekä Au(I) ja Au(III) komplekseja. Halidien etuna verrattuna syaniduuuton on niiden nopea liukenemisnopeus. Kloori reagoi nopeasti kullan kanssa alhaisessa pH:ssa reaktioyhtälön³⁶ (7) mukaisesti



Kloorin käytön ongelmana on sen kaasun myrkyllisyys, minkä lisäksi sen käsittelyssä tarvitaan erikoisvälineitä, jotka pystyvät vastustamaan sen hapettavia ja syövyttäviä ominaisuuksia. Bromin käyttö mahdollisena kullan uuttajana huomattiin vuonna 1846.³⁸ Bromin etuna on myös sen nopeus kullan uuttamisessa, jonka lisäksi se ei ole yhtä myrkyllinen kuin kloori ja se pystyy toimimaan suuremmalla pH-alueella kuin kloori. Kiinnostus bromin käyttöön kullan uutossa on kasvanut sen jälkeen, kun Great Lakes Corporation patentoi ensimmäisen bromiin perustuvan kullan uuttamisprosessin.³⁸ Jodin käyttö uutoissa on lupaava menetelmä, mutta suurimmaksi ongelmaksi jodin käytössä on muodostunut sen korkea hinta. Joitakin tutkimuksia on kuitenkin suoritettu jodin uutto-ominaisuuksista. Jodin avulla on onnistuttu uuttamaan kultaa käytetyistä piirilevyistä noin 95 % saannolla pH:ssa 7.^{20,22,36}

3.3.1.6 Uuttojen vertailu

Kehitettäessä uusia uuttomenetelmiä keskitytään yleensä kolmeen suurempaan kokonaisuuteen, ekonomiseen puoleen, myrkyllisyyteen ja käytettävyyteen teollisissa prosesseissa sekä kaivosteollisuudessa. Ekonomisessa puolessa keskitytään prosessin tuottavuuteen, johon vaikuttaa uuttojen/liuotusten kustannukset, kemikaalien ja liuotettavan materiaalin saatavuus sekä jätteen/jäännöksen kierrätyksen kustannukset. Myrkyllisyydessä tärkeitä tekijöitä ovat syntyvät päästöt, kemikaalien käsittelyn turvallisuus sekä koko prosessin ympäristövaikutuksien huomiointi.³⁶

Vertailtaessa menetelmiä keskenään huomioidaan yleensä samat asiat kuin kehitettäessä uutta menetelmää. Vertailuissa on yleensä mukana myös menetelmästä käytettävissä oleva tutkimustiedon määrä. Ympäristövaikutusten painoarvo menetelmiä verratessa on kasvanut merkittävästi viimeisten kymmenten vuosien aikana. Hyvänä esimerkkinä voidaan pitää Zhangin *et al.* tekemää tutkimusta, jossa he tekivät analyyttisen porrastusprosessin (Eng the analytic hierarchy process, AHP), jonka avulla he vertailivat jalometallien uuttoprosesseja toisiinsa. Tutkittavia uuttoprosesseja olivat syanidi-, tiourea-, tiosulfaattiuutot, kuningasvesiliuotus ja haliduuutoista kloori, bromi ja jodi. Aluksi he pisteyttivät asteikolla 0-5 (0 huono ja 5 erittäin hyvä) uuttomenetelmien ekonominen kyvyn (uuttokyky, kemikaalikustannukset, korroosio), ympäristöllisen vaikutuksen (myrkyllisyys) ja tutkimustason. Analyysin mukaan syaniduuutto on paras menetelmä, kun huomioidaan tutkimustieto ja ekonomisen puoli. Ympäristöllisistä näkökulmista muut menetelmät olivat parempia ja erityisesti tiourea- ja jodiuutto vaikuttivat potentiaalisilta. Kuningasvesiliuotuksen pisteet olivat lähellä jodiuuton pisteitä, mutta suurin ongelma kuningasvedellä on sen syövyttävät ominaisuudet.²⁰

Cui ja Zhang vertailivat myös omassa julkaisussaan syanidi-, tiourea- ja tiosulfaattiuuttoa sekä kuningasvesiliuotusta keskenään. He käyttivät pääasiassa samoja vertailukohtia kuin Zhang *et al.* omassa tutkimuksessaan. Cui ja Zhang lisäsivät vertailuperusteisiinsa uuton kinetiikan. Ekonominen puolen he määrittelivät kinetiikan, nopeuden, reagenssikustannusten ja korroosion yhteisvaikutuksena. Ekonomisesta näkökulmasta he pitivät selkeästi parhaimpana menetelmänä syaniduuuttoa. Kun ympäristövaikutukset

otettiin huomioon, he päätyivät tulokseen, missä syanidi- ja tioureautto olisivat parhaat vaihtoehdot.²²

3.3.2 Kullan talteenotto

Kullan talteenotto on liuotuksen jälkeinen vaihe, jossa kulta pyritään ottamaan talteen uuttoliuksesta. Erilaisia talteenottotapoja on monia, joiden käyttö riippuu pitkälti siitä, mitä uuttomenetelmää käytetään. Talteenotto perustuu usein sähkökemiallisiin reaktioihin, joita voidaan suorittaa elektrolyyttisesti tai kemiallisesti. Elektrolyyttisen talteenoton etuna on se, että erillisiä kemikaaleja ei tarvitse lisätä. Elektrolyyttisesti pystytään talteen ottamaan esimerkiksi kuparia ja muita perusmetalleja (Eng base metals). Kemiallisessa talteenotossa voi olla useita vaiheita, joiden aikana metalleja konsentroidaan ja samalla poistetaan epäpuhtauksia. Lopuksi kulta pyritään pelkistämään yhdisteen/seoksen avulla. Kirjallisuudesta löytyviä kullan talteenottomenetelmiä ovat muun muassa sementointi, ioninvaihtajat, neste/nesteuutot ja aktiivihiilen käyttö.^{4,22}

3.3.2.1 Neste/nesteuutot

Neste/nesteuuttoja käytetään yleisesti synteetikemiassa tuotteiden puhdistuksessa, mutta ne ovat myös saaneet huomiota hydrometallurgisen tutkimuksen puolella. Neste/nesteuutoissa käytetään kahta nestemäistä liuosta, jotka muodostavat kaksi nestemäistä faasia. Tavoitteena on saada haluttu yhdiste/alkuaine toiseen faasiin ja epäpuhtaudet toiseen. Kullan talteenotossa neste/nesteuutoissa tavoitteena on, että kulta siirtyy emäliuoksesta orgaaniseen faasiin ja suurimmat epäpuhtaudet jäävät emäliuokseen. Kuvassa 2 havaitaan, kuinka faasit erottuvat neste/nesteuutoissa.



Kuva 2. Faasien erottuminen neste/nesteuutoissa kullan talteenotossa

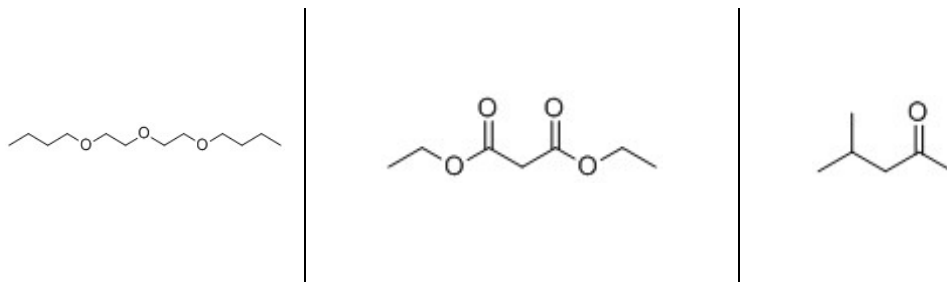
Morris ja Ali Khan⁶ esittivät julkaisussaan metallien siirtymistä orgaaniseen faasiin yhtälön (8) mukaisesti

$$D = \frac{\text{Metallin konsentraatio orgaanisessa faasissa}}{\text{Metallin konsentraatio vesifaasissa}}, \quad (8)$$

missä konsentraation yksikkönä käytettiin mol l^{-1} . He pitivät tilavuuden vakiona tehdessään uuttoa (vesifaasin ja orgaanisen faasin tilavuus sama), jotta uutossa ei tapahdu konsentroitumista. Kullan neste/nesteuuttoihin on käytetty muun muassa dibutyylikarbitolia, dietyylimalonaattia ja tri-n-butyylifosfaattia.^{6,30,38} Kullan talteenotossa kulta tarvitsee saada vielä pelkistettyä suoraan orgaanisesta liuottimesta tai siirrettyä takaisin vesifaasiin, josta sitä voidaan käsitellä edelleen. Pelkistimiä, joita on käytetty pelkistämään kulta orgaanisesta faasista, ovat muun muassa askorbiinihappo, oksaalihappo ja rautasulfaatti. Kullan pelkistymisellä on siis merkittävä vaikutus suunniteltaessa neste/nesteuuttoja ja neste/nesteuuttoa ja pelkistämistä voidaan ajatella

kokonaisuutena. Neste/nesteuuttoja on onnistuttu käyttämään kultapitoisille syanidiliuoksille sekä erilaisille happoliuoksille.^{6,39,40}

Lehner ja Kao totesivat jo vuonna 1925 tutkimuksissaan, että kulta voidaan uuttaa alifaattisilla estereillä vetykloriditaustasta. He totesivat, että etyyliasetaatti on tehokkain kultakloridin talteenottaja liuksesta, joka sisältää yleisimpiä kloridisuoloja. Nykyään etyyliasetaattia käytetään kuitenkin harvoin kullan uuttamisessa, koska sitä liukenee enemmän veteen kuin myöhemmissä vaiheissa löydettyjä liuottimia.⁴⁰ Mironov totesi julkaisussaan, että happea sisältävät orgaaniset liuottimet toimivat hyvin kullan neste/nesteuutoissa kullan ollessa vetykloriditaustassa. Myös muita happea sisältäviä orgaanisia liuottimia on testattu kuten dibutyylidikarbitolia (myös dietyleeni glykolidibutyylieetteri, DBC), metyyli-isobutyyliketoni (MIBK) ja dietyleenimalonaatti. Myös fosforia sisältäviä yhdisteitä kuten tri-*n*-butyylifosfaattia (TBP) on tutkittu kullan neste/nesteuutoissa, mutta ne uuttavat myös platinaryhmän metalleja vetykloriditaustaisesta liuksesta. Kuvassa 3 on esitetty dibutyylidikarbitolin, Dietyylimalonaatin ja metyyli-isobutyyliketinin rakenteet ja taulukossa 6 on niiden yleisimpiä ominaisuuksia.^{6,30,41,42}



Kuva 3. Dibutyylidikarbitolin, dietyylimalonaatin ja metyyli-isobutyyliketinin rakenteet.²⁵

Vuonna 1968 Morris ja Ali Khan tutkivat DBC:n neste/nesteuutto-ominaisuuksia kullan suhteen. He olivat kiinnostuneita DBC:sta, koska sillä oli alhainen haihtuvuus ja korkea sulamispiste (254,6 °C), korkea leimahduspiste ja huono liukoisuus veteen. Lisäksi kiinnostusta kasvatti se, ettei DBC uuta emäliuoksesta platinaryhmän metalleja. DBC:n

toimivuutta tutkittiin orgaanisen faasin ja emäliuoksen kultakonsentraatioiden suhteen avulla (molempien tilavuudet samat). He huomasivat, että kullan siirtyminen orgaaniseen faasiin pienenee kullan konsentraation pienentyessä alkutilanteessa. Lisäksi he huomasivat, että vetykloridin konsentraation kasvu parantaa kullan siirtymistä orgaaniseen faasiin. Kullan pelkistämiseen orgaanisesta faasista he käyttivät 5 % oksaalihappoliuosta.⁶

Myös Jung *et al.* käyttivät tutkimuksessaan dibutylikarbitolia kullan neste/nesteuutoissa. He esittivät myös mahdollisen reaktioyhtälön kullan siirtymiselle orgaaniseen faasiin kuningasvesiliuoksesta reaktioyhtälön³² (9) mukaisesti



Chiemlewski *et al.* tutkivat kullan talteenottoa korujätteistä neste/nesteuuttojen avulla. Heidän prosessissaan korujäte liuotettiin kaksivaiheisesti ja jälkimmäinen vaihe toteutettiin kuningasveden avulla. Liuotusten jälkeen kulta talteenotettiin neste/nesteuuttojen avulla. Neste/nesteuuttoihin testattiin useita eri liuottimia muun muassa heksanolia, metyyli-isobutyryliketonia, TBP:tä ja joitakin luonnollisia öljyfraktioita. He määrittivät parhaiten toimivan nestefaasin selektiivisyyden, kyvyllä sitoa kultaa (Eng gold loading), vastustaa kuningasvettä, kullan kykyä vapautua orgaanisesta faasista sekä nestefaasin hintaa. Heidän tutkimuksensa perusteella paras nestefaasi kullan uutolle kuningasvedestä on dietyylimalonaatti. Viimeisenä vaiheena prosessissa oli kullan pelkistäminen orgaanisesta faasista. Pelkistämiseen he käyttivät kahta menetelmää. Ensimmäisessä menetelmässä käytettiin konsentroitua rikkihappoa, 30 % vetyperoksidia ja oksaalihappoa 80–90 °C. Toisessa menetelmässä kulta pelkistettiin 80 °C lämmössä rautasulfaatilla. Kullan puhtaudeksi määritettiin 99,99 % ja kullasta saatiin palautettua 97 %.³⁰

Hubert ja Chao kehittivät kaksivaiheisen MIBK neste/nesteuuton kivi, maaperä ja sedimenttinäytteille, jolla saatiin eroteltua kulta, tallium, indium ja telluuri vetybromidin liuoksesta. Ensimmäisessä vaiheessa he erottivat 0,1 mol l⁻¹ vetybromidista kullan ja talliumin ja toisessa vaiheessa erotettiin indium ja telluuri 3 mol l⁻¹ vetybromidiliuoksesta. He tutkivat myös raudan uuttumista ja

huomasivat, että rauta pelkistyi askorbiinihapon avulla MIBK liuksesta, jolloin se ei aiheuttanut häiriötä mittauksiin. Uuttojen saannoiksi alkuaineille saatiin 90–102 % ja keskiarvoksi 97 %. Myös Diamantatos ja Verbeek erottivat kullan MIBK:n avulla liuksesta, joka sisälsi platinaa, palladiumia, rhodiumia, iridiumia ja kultaa. Kulta erotettiin heti ensimmäisessä vaiheessa MIBK:n avulla 6 mol l⁻¹ vetykloridiliuksesta. He totesivat, että kulta saatiin erotettua hyvin platinaryhmän metalleista ja samalla myös raudasta (+III), kromista (+VI) ja telluurista (+IV). He huomasivat myös, että 5 % (tilavuus) typpihappoa eliminoi pelkistymistä ja samalla parantaa faasien erottumista toisistaan. Molemmissa tutkimuksissa kullan pitoisuus analysoitiin orgaanisesta faasista, joten kullan pelkistymistä MIBK:sta ei tutkittu. Das ja Bhattacharyya tutkivat MIBK:n käyttöä kullan erottamisesta lyijypitoisista malmeista ja he totesivat, että MIBK toimii yksivaiheisella uutolla hyvin kullan erottamisessa lyijypitoisista mineraaleista. Kulta siirrettiin vetykloridifaasiin haihuttamalla kaikki MIBK, jonka jälkeen kulta saostettiin lyijysulfaattilla. Kulta saatiin talteenotettua 99,8–100 %.^{43–45}

Taulukko 6. Neste/nesteuutoissa käytettyjen orgaanisten liuottimien ominaisuuksia^{6,25,30,32,46}

	Dibutylikarbitoli	Dietyyli- malonaatti	Metyyli- isobutyliketoni
CAS -numero	112-73-2	105-53-3	108-10-1
Molekyylikaava	C ₁₂ H ₂₆ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₄	C ₆ H ₁₂ O
Molekyylipaino/ g mol ⁻¹	218,33	160,17	100,16
Tiheys/ kg dm ⁻³	0,885	1,055	0,798
Kiehumispiste/ °C	254,6 ⁶	199,3	115,9
Leimahduspiste/ °C	118	93	23
Liukoisuus veteen/ 20 °C	2,7 g/l	2,0 %	1,7 - 2,0 %
Kullan sitomiskyky/ g l ⁻¹	190	140	-
Organinenfaasi:vesifaasi	< 1: 10	1: 2	-

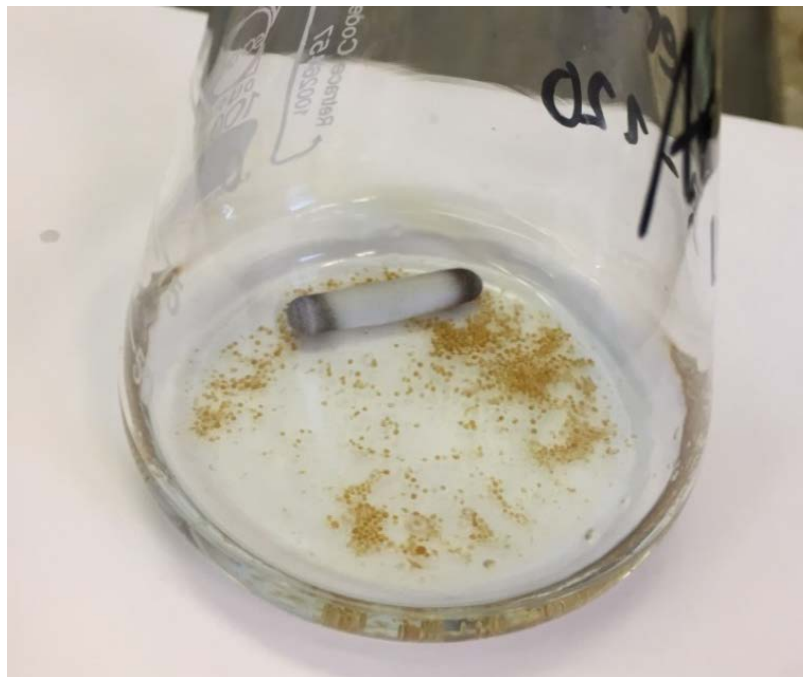
Taulukon 6 molekyylikaavan perusteella havaitaan, että DCB ja dietyylimalonaatti sisältävät enemmän happiatomeja kuin MIBK, jonka perusteella ne voisivat toimia paremmin kullan uuttamisessa.⁴² DBC:n ja dietyylimalonaatin kiehumis- ja

leimahduspisteet ovat selkeästi korkeampia kuin MIBK:lla. Lisäksi kaikki taulukon 6 liuottimilla on matala liukoisuus veteen. Kullan sitomiskyky on selkeästi parhain dibutyylkarbitolilla. Taulukon 6 liuottimien kultan uuttamisominaisuudet on todettu hyviksi erilaisista näyteliuoksista, joten eron liuotinten välillä syntyy pelkistymisen toimivuudella.

3.3.2.2 Ioninvaihtajat

Ioninvaihtajat soveltuvat hyvin erilaisten kemiallisten yhdisteiden talteenottoon liuoksista, joiden pitoisuudet ovat pieniä käsiteltävässä liuoksessa. Ioninvaihtajat ovat nykyään usein synteettisesti valmistettuja kiinteitä orgaanisia yhdisteitä, joilla on sovelluskohtainen funktionaalinen ryhmä, jonka avulla talteenotto suoritetaan. Viime vuosina biopohjaiset ioninvaihtajat, esimerkiksi selluloosapohjaiset tai erilaiset levät, ovat herättäneet kiinnostusta tutkijoissa.⁴⁷ Biopohjaisten ioninvaihtajien ioninvaihto kapasiteetti vaihtelee 0,003 - 40 mmol g⁻¹ välillä. Kaupallisten ioninvaihtajien, esimerkiksi Duolite GT-73, suunnittelu on pohjautunut alkuvaiheessa jätevesien käsittelyyn, esimerkiksi lyijyn poistamiseen jätevedestä.⁴⁸ Ioninvaihtajien avulla pystytään kaappaamaan liuoksesta esimerkiksi metalleja, halideja ja veteen liukenevia ioneja orgaanisia yhdisteitä. Ioninvaihtajien avulla pystytään ottamaan talteen sekä kationeja, että anioneja.^{22,49}

Ioninvaihtajien toiminta perustuu kahteen päävaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa ioninvaihtaja altistetaan ioniliuokselle, jonka pitoisuus on pieni, kuten kuvassa 4. Ioninvaihtajat vaihtavat niihin sitoutuneet aktiiviset ionit liuoksen ioneihin, kunnes ioninvaihtajan aktiiviset ionit ovat vaihtuneet liuoksen ioneiksi. Toisessa vaiheessa ioninvaihtajaan adsorboituneet ionit uutetaan pois ioninvaihtajista pienempään tilavuuteen, jolloin ioniliuosta konsentroidaan ja saadaan poistettua epäpuhtauksia. Ioninvaihtajien ioninvaihtokyky pystytään palauttamaan käyttämällä vahvaa aktiivisen ionin liuosta. Ioninvaihtajien tehokkuus kuitenkin heikkenee käyttökertojen lisääntyessä.⁴⁹



Kuva 4. Ioninvaihtaja altistettuna ioniliuokselle.

Gomes *et al.* tutkivat kolmen eri ioninvaihtajan toimivuutta kullan talteenotossa syanidiliuoksesta. He testasivat vahvaa happo kationi-ioninvaihtajaa (Purolite C-100), heikkoa emäksistä huokoista ioninvaihtajaa (Purolite A-100) sekä vahvaa emäksistä geelityyppistä ioninvaihtajaa (Purolite A-400). He tekivät esitestejä ennen varsinaisia ja totesivat, että kationinen ioninvaihtaja ei toimi kullan talteenotossa, koska kulta esiintyy anionisessa muodossa syanidiliuoksessa (reaktioyhtälön (3) mukaisesti). Esitestien perusteella he keskittyivät tutkimaan Purolite A-100 ioninvaihtajaa. Kullan takaisin uutossa he käyttivät 4 V -% natriumhydroksidia. He totesivat, että Purolite A-100 on toimiva ioninvaihtaja kullalle ja samalla se pystyi poistamaan liuoksesta hopeaa, muttei niin paljoa kuin kulta.⁴⁹

Iglesias *et al.* tutkivat Duolite GT-73 ioninvaihtajan toimivuutta kullan ja palladiumin talteenotossa vetykloriditaustasta. Duolite GT-73 on huokoinen ioninvaihtaja, jonka funktionaalisenä ryhmä toimii tioliryhmä ja se sisältää myös pieniä määriä sulfonihapporyhmiä. Se on kehitetty lyijyn poistoon jätevesistä, jonka selektiivisyysjärjestys on $\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Na}$. Lisäksi he testasivat erilaisia takaisin uuttoliuoksia ja parhaaksi osoittautui $0,8 \text{ mol l}^{-1}$ tiourea

ja 3 mol l^{-1} vetykloridin seos, jonka avulla saatiin uutettua 81 % kullasta. Lisäksi kyseinen liuos uutti takaisin vähiten kuparia.⁴⁸

Fan *et al.* tutkivat persimonipohjaista ioninvaihtajaa, jossa persimonin polyfenoleja sisältävät tanniinit reagoivat formaldehydin kanssa muodostaen funktionaalisen ryhmän, jolla kulta saatiin adsorboitua. He testasivat ioninvaihtajaa sähkö- ja elektroniikkaromulle. Ongelmia aiheutti reagoimaton kuningasvesi, jonka vuoksi kulta ei vuorovaikuttanut enää ioninvaihtajan kanssa. Ongelman he ratkaisivat laimentamalla kuningasvesiliuoksia. Lisäksi SER-näytteiden kanssa adsorption tasapainon saavuttamiseen meni selkeästi pidempi aika (24 tuntia) kuin synteettisten näytteiden kanssa (8 tuntia). Ioninvaihtajan selektiivisyys ei kuitenkaan heikentynyt käsiteltäessä SER-näytteitä.⁵⁰

Dwivedi *et al.* tutkivat selluloosapohjaisen ioninvaihtajan toimivuutta kullan talteenotossa kultapitoisista vesiliuoksista. He modifioivat selluloosaa tauriinilla, jolla he saivat muodostettua sulfonaattiryhmiä, jotka adsorboivat kullan. Ioninvaihtajaan sitoutui kultaa 34 mg grammaa kohden kuivaa ioninvaihtajaa. Kulta saatiin otettua talteen 88 ja 93 % 24 tunnin kontaktiajan jälkeen. Tutkimuksessa kulta takaisin uutettiin noin 86 % saannolla $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ tiourealla, joka oli 1 mol l^{-1} vetykloridissa. Lisäksi Dwivedi *et al.* vertailivat metallien adsorptiokykyä ioninvaihtajaan. He totesivat, että kulta adsorboituu selkeästi eniten ja päätyivät aktiivisuus järjestykseen $\text{Au} \gg \text{Cr} \approx \text{Co} > \text{Cd} \approx \text{As} > \text{Ni}$.⁴⁷

Taulukkoon 7 on listattu kullan talteenotossa käytettyjä ioninvaihtajia ja niiden toimivuuden kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia. Taulukon 7 adsorptiokapasiteettien perusteella parempi synteettinen ioninvaihtaja olisi Purolite A-100, joka toimii hyvin kulta sisältäville syanidiliuoksille. Biopohjaisista ioninvaihtajista persimonipohjainen ioninvaihtajalla todettiin olevan jopa parempi kullan adsorbointikyky kuin synteettisillä ioninvaihtajilla. Persimonipohjaisella ioninvaihtajalla ongelmia aiheutti reagoimaton kuningasvesi, joka tuhosi väkevänä liuoksena ioninvaihtajan adsorptiokyvyn.

Taulukko 7. Kirjallisuudessa tutkittuja ioninvaihtajia, niiden toimiva funktionaalinen ryhmä, kullan liuotusmenetelmä, ioninvaihtajan kullan adsorptiokyky sekä käytetty desorptioliuos⁴⁷⁻⁵⁰

Ioninvaihtaja	funktionaalinen ryhmä	Liuotusmenetelmä	Adsorptio-kapasiteetti/ mmol g ⁻¹	Desorptio liuos	Lähde
Purolite A-100	tertiäärinen amiini	syanidiuutto	2,28	Ei mainittu	Gomes <i>et al.</i> 2001
Duolite GT-73	tioli	0,01 M HCl	0,27	0,8 M Tiourea + 3 M HCl	Iglesias <i>et al.</i> 1999
Persimonipohjainen biosorbentti	polyfenoli	0,58 – 5,82 M HCl 0,74 – 7,44 M HNO ₃	2,57 *	Ei mainittu	Fan <i>et al.</i> 2014
Tauriini modifioitu selluloosa	sulfonaatti	kultaperusliuos 1000 mg l ⁻¹	0,18 *	0,5 M Tiourea + 0,5 M HCl	Dwivedi <i>et al.</i> 2014

*julkaisussa ilmoitettu mg g⁻¹ yksikössä

3.3.2.3 Aktiivihili

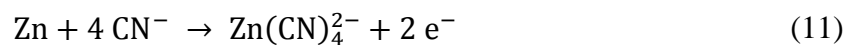
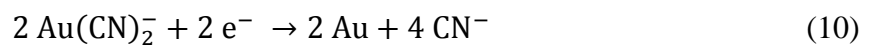
Aktiivihilien käyttö kullan talteenotossa on vanha menetelmä, jota on käytetty kullan talteenotossa syanidiliuoksista. Ensimmäinen patentti siitä myönnettiin 1951. Myös aktiivihilien käyttö talteenottomenetelmänä on kehitetty kullan talteenottoon louhittavista malmeista. Kaivosteollisuudessa Aktiivihilien käytössä suositaan menetelmää, jossa aktiivihili lisätään malmilietteeseen (carbon-in-pulp, CIP), koska se säästää aikaa verrattuna uuttoliuoksesta suoritettavaan talteenottoon. Lisäksi nykyisillä menetelmillä malmilietteestä toteutettavalla talteenotolla saavutetaan parempia saantoja kullan talteenotossa. Toinen mahdollisuus aktiivihilien käytölle on lisätä se

uuttoliuokseen, josta kulta otetaan talteen (carbon-in-leach, CIL). Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksen kannalta kullan talteenotto uuttoliuoksista vaikuttaisi paremmalta vaihtoehdolta, koska siinä uuttoliuoksista pystyttäisiin mahdollisesti pesemään epäpuhtauksia pois.^{38,51}

Syanidiuuton yhteydessä teollisuudessa käytetään kullan talteenottoon yleisesti aktiivihiihtä, joka kaappaa kultaionit melko selektiivisesti, mutta taulukon 5 mukaisesti kupari reagoi herkästi aktiivihiihten kanssa. Aktiivihiihtä käytettäessä kaapparina lisätään natriumsyanaattia (NaCN). Tiosulfaattiuuton yhteydessä ongelmana on myös kuparin reagoiminen, koska tiosulfaattiuutossa katalyyttinä käytetään juurikin kuparia (reaktioyhtälöt (4) ja (5)) Aktiivihiihten käyttöä on kyllä testattu tiosulfaattiuuttoliuoksille, mutta saannot ovat olleet huonoja.^{33,52,53}

3.3.2.4 Sementointi

Sementointia on käytetty 1980-luvulta asti kaupallisessa käytössä kullan talteenotossa syanidiliuoksista. Pääreaktiot sementoinnissa on sinkin hapettuminen ja kullan pelkistyminen tapahtuu reaktioyhtälöiden²² (10) ja (11) mukaisesti. Prosessia kutsutaan myös ”Merill–Crowe” prosessiksi.²²



Reaktioiden (10) ja (11) tapahtumisen saattaa estää/vähentää syanidin korkea konsentraatio, joka passivoi sinkkiä muodostamalla sinkkihydroksidikerroksen sinkkipartikkelien pintaan. Sementoinnin on raportoitu olevan lähes vakio pH-alueella 8–11. Epäpuhtaudet (lyijy, kupari, nikkeli, arseeni, antimoni ja rikki) on todettu haitallisiksi kullan sementoitumisen kannalta. Kullan sementoinnissa voidaan käyttää

myös magnesiumia ja rautaa, mutta niiden sementoitumisnopeus on äärimmäisen hidas.^{22,38}

Tiosulfaatti- ja tiourealiuoksille sementoinnissa on onnistuttu käyttämällä stabiloitua natriumboorihydridiä. Stabiloitu liuos sisälsi 12 m – % natriumboorihydridiä ja 40 m – % natriumhydroksidia. Kullan pelkistäminen onnistui happamasta tiourealiuoksesta stabiloidun natriumboorihydridin avulla jopa huoneenlämmössä. Natriumboorihydridin käytön etuna on se, että sen avulla kultaa pystyttiin pelkistämään eri pitoisuuksia sisältävistä kultaliuoksista.²²

3.3.2.5 Biologiset menetelmät

Biologisissa talteenottomenetelmissä kullan ja muiden metallien talteenottoon käytetään bakteereja. Biologiin menetelmiin kuuluu myös niin sanottua biosorptio, jossa talteenottoon käytetään eläviä ja kuolleita mikro-organismeja (katso kappale 3.3.2.2 Ioninvaihtajat). Biologisten menetelmien käyttö kullan ja muiden metallien talteenotossa kiinnostaa, koska sen ajatellaan olevan halpa ja ympäristöystävällinen talteenottotapa esimerkiksi jätevesistä.^{22,54}

Arshadi *et al.* ovat tutkineet kullan ja kuparin talteenottoa matkapuhelinten piirilevyistä käyttäen bakteeria *Bacillus megaterium*. *Bacillus megaterium* on syanogeeninen (cyanogenic) bakteeri, joka pystyy muodostamaan syanidia, joka taas muodostaa metallien kanssa pysyviä vesiliukoisia komplekseja. Syanogeeniset mikro-organismit tarvitsevat toimiakseen glysiinipitoisen toimintaympäristön. Tutkimuksessa he optimoivat alku pH:n, liuoksen lietetiheyden (eng pulp density) ja glysiinin pitoisuuden. Käytetyn kiinteän materiaalin kultapitoisuus oli 1800 mg kg⁻¹. Optimointia tehdessä he huomasivat, että merkittävin tekijä kullan talteenotossa oli lietetiheys, jonka kasvattaminen heikensi kullan talteenottoa. Pienemmillä lietetiheyksillä bakteeri pystyi ottamaan kullan paremmin talteen. Bakteerin talteenottokykyä perusteltiin bakteerin rajallisella kyvyllä valmistaa syanidia. Toiseksi merkittävin tekijä kullan talteenotossa

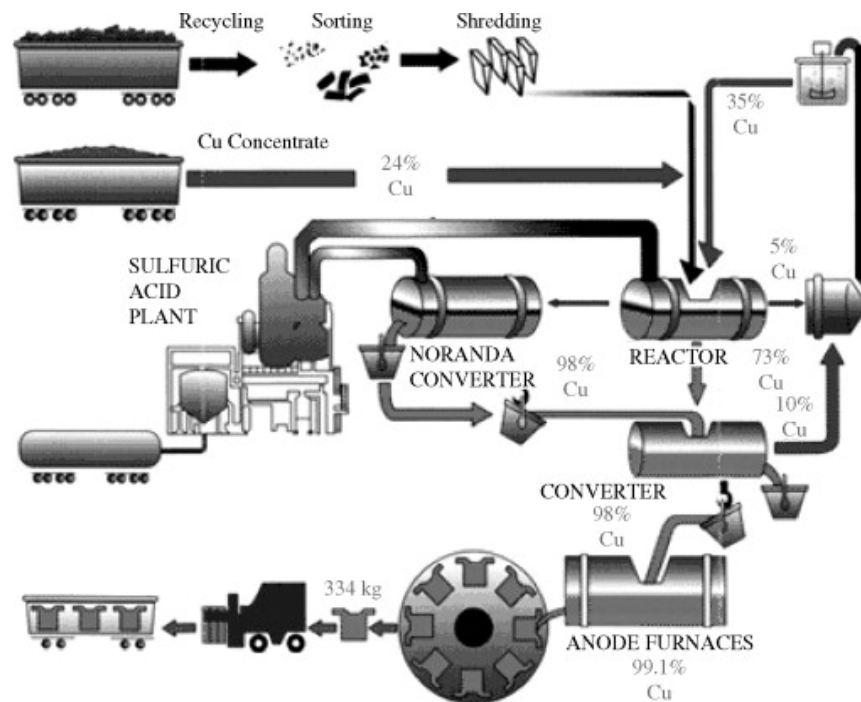
oli pH. Paras saanto saavutettiin pH:ssa 10. Alemmissa pH:ssa syanidi-ioni alkoi muuttua kaasumaiseksi vetysyanidiksi, joka ei enää reagoi kullan kanssa. Kolmanneksi he huomasivat myös, että glysiinipitoisuuden kasvaessa kullan talteenottaminen oli tehokkainta. Heidän mallin perusteella optimaaliset olot kuparin ja kullan talteenotolle *Bacillus megaterium* bakteerilla oli pH 10, Liuoksen lietetiheys $8,13 \text{ g l}^{-1}$ ja glysiinipitoisuus 10 g l^{-1} . Bakteerin avulla kultaa saatiin palautettua 3,6 % saannolla (65 mg kg^{-1} alkuperäisestä 1800 mg kg^{-1} pitoisuudesta), mikä on äärimmäisen heikko saanto muihin tässä tutkielmassa esitettyihin menetelmiin verrattuna.⁵⁵

Kullan talteenottamisessa biosorbenteilla saannot ovat olleet selkeästi parempia kuin bakteerien käytöllä. Biopohjaisten modifioitujen ioninvaihtajien talteenottokyvyt ovat olleet selkeästi parempia kuin puhtaiden biosorbenttien kuten esimerkiksi levien. Bakteerien kullan talteenottokyky on selkeästi heikompi kuin biosorbenteilla.^{54,55}

3.4 Pyrometallurgia

Pyrometallurgia on perinteinen menetelmä kaivosteollisuudessa ja sitä on myös käytetty sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksessäkin. Pyrometallurgiassa metallit pyritään erottelemaan ja puhdistamaan niiden erilaisilla lämpökäsittelyillä. Metallien sulaessa korkeissa lämpötiloissa, esimerkiksi kulta $1064 \text{ }^\circ\text{C}$, prosessi vaatii paljon energiaa pysyäkseen toiminnassa, mikä tekee siitä erittäin kalliin ylläpidettäväksi. Vuonna 2016 yli 70 % käsitellystä sähkö- ja elektroniikkaromusta käsiteltiin pyrometallurgisesti. Kierrätysmenetelmä on kehitetty vuonna 1997 Berliinin yliopistossa ja sitä käytetään muun muassa Ruotsissa Rönnskårin sulattamossa. Ruotsissa Rönnskårin sulattamossa sähkö- ja elektroniikkaromua käsitellään yhtäaikaaisesti kuparipitoisen kierrätysmateriaalin kanssa. Monesti pyrometallurgisilla menetelmillä pystytään talteenottamaan kuparia. Pyrometallurgisia tekniikoita on patentoitu etenkin kuparin prosessoinnissa.^{4,56,57}

Pyrometallurgiassa on muutamia perusvaiheita, joiden avulla pystytään valmistamaan alkuainemetalleja. Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittelyssä pyrometallurgisesti käsitellään piirilevymurskaa, koska se sisältää suurimmat pitoisuudet metalleja, joita halutaan kierrättää. Ensimmäisenä vaiheena on yleensä kalsinointi (Eng calcination), jonka avulla pyritään hajottamaan raaka-ainetta ja samalla saadaan haihtumaan helposti haihtuvia yhdisteitä, esimerkiksi orgaanisia yhdisteitä. Pasuttamisessa (Eng roasting) raaka-aine reagoi hapen kanssa korkeissa lämpötiloissa. Vaihetta kutsutaan sulattamiseksi (Eng smelting), jos metalli muuttuu pasuttamisen yhteydessä nestemäiseksi. Metallin ollessa nestemäisessä olomuodossa siitä on helpompi erotella epäpuhtauksista. Joidenkin metallien sulattamiseksi joudutaan käyttämään sulatetta (Eng flux). Prosessissa jäljelle jäävää jäteliuosta, joka sisältää sulateaineita ja raaka-aineen jämiä, kutsutaan kuonaksi (Eng slag).⁵⁶



Kuva 5. Norandan Quebecin sulattamon prosessikaavio.²²

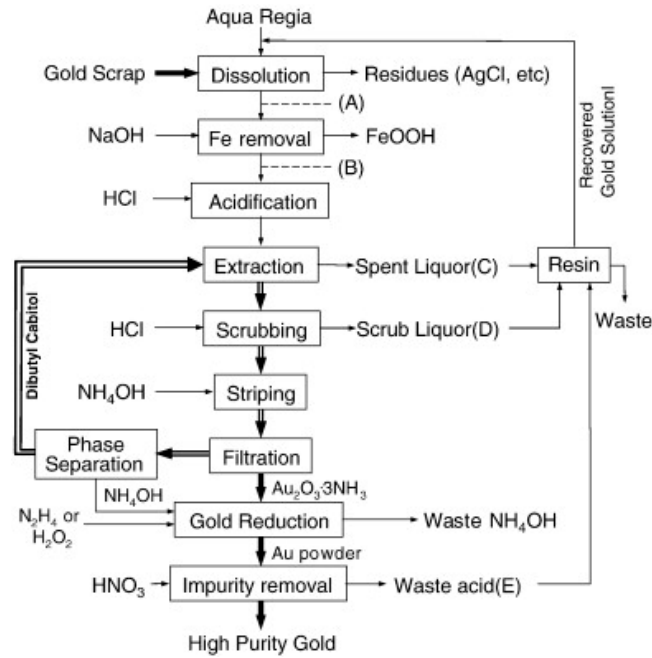
Norandan Kanadan Quebecin kuvan 5 mukaisessa sulattamossa kierrätetään joka vuosi noin 100 000 tonnia sähkö- ja elektroniikkaromua ja sen pääasiallisena kierrätyskohteena on kupari. Samalla sulattamolla käsitellään myös kuparimalmia. Prosessissa käsiteltävä materiaali upotetaan sulametallialtaaseen, jonka lämpötila on

1250 °C. Käsiteltävää materiaalia sekoitetaan sulatusvaiheessa happipitoisella (jopa 39 % happea) ilmalla. Prosessin energiakustannuksia pienennetään polttamalla muovia ja muita palavia materiaaleja. Hapetusvyöhykkeellä epäpuhtauksia, kuten rautaa, lyijyä ja sinkkiä, hapettuu oksideiksi ja poistuu prosessista silikapohjaisen kuonan mukana. Talteenotettu kuona jäädytetään ja siitä kierrätetään vielä metalleja. Eroteltu kuparimateriaali siirretään jalostusvaiheeseen (Eng converter), jossa kuparista käsitellään entistä puhtaampaa. Raakakupari johdetaan anodiuneihin (Eng anode furnace), missä kuparin puhtaus on 99,1 % ja epäpuhtautena on jäljellä jalometalleja, kuten kultaa, hopeaa, platinaa ja palladiumia. Tehtaan yhteydessä on myös rikkihappotehdas, jossa käytetään raaka-aineena käsiteltävästä materiaalista vapautuvaa rikkidioksidia.²²

3.5 Esimerkki prosesseja

Kirjallisuudessa on esitetty monia erilaisia prosesseja kullan talteenottoon. Prosessit sisältävät yleensä mekaanista käsittelyä, pyrometallurgiaa sekä hydrometallurgiaa. Monet esitetyistä prosesseista, etenkin hydrometallurgiaa sisältävät, on testattu laboratoriotasolla, mutta suuremmassa mittakaavassa niitä ei ole testattu. Mekaanisen erottelun jälkeen valtaosa piirilevyjätteestä käsitellään nykyään erilaisin pyrometallurgisin prosessein. Erilaiset hydrometallurgiset prosessit ovat herättäneet kiinnostusta piirilevyjätteen käsittelyssä.^{4,20}

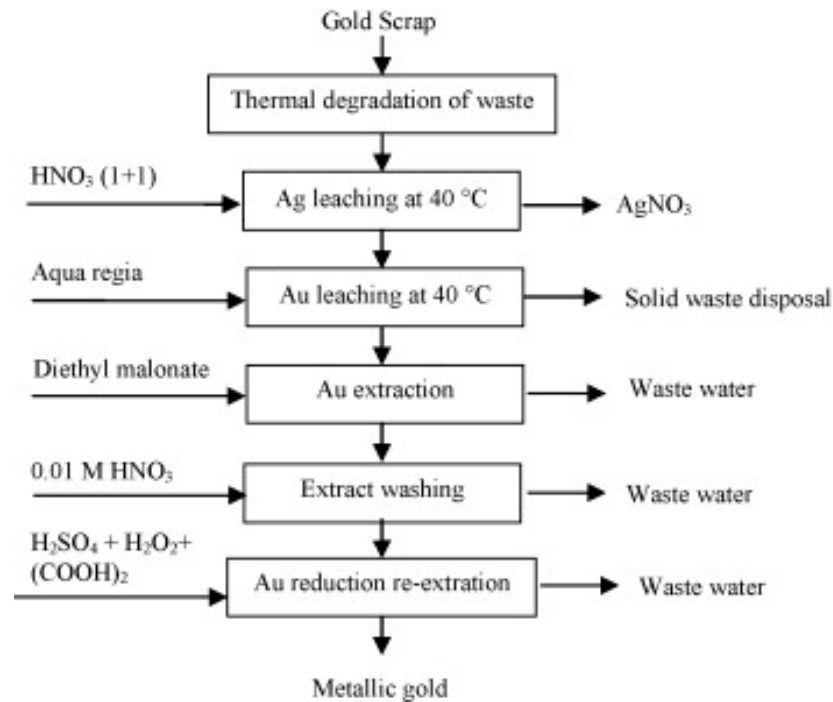
Jungin *et al.* esittämässä prosessissa, joka on esitetty kuvassa 6, kullan talteenotossa käytettiin dibutyylidikarbitolin neste/nesteuuttoja. Heidän prosessissaan oli viisi pääkohtaa, joiden avulla he saivat > 99,9998 % puhdasta kultaa. Ensimmäisessä vaiheessa kulta liuotettiin kuningasveteen kultapitoisesta jätteestä. Ensimmäisessä vaiheessa he saostivat raudan nostamalla liuoksen pH:n yli 3,0. Liuos tehtiin uudelleen happamaksi raudan poiston jälkeen lisäämällä vetykloridia. Toisessa vaiheessa kulta uutettiin dibutyylidikarbitolilla, jonka jälkeen kultapitoinen uuttofaasi pestiin suolahapolla. Kolmannessa vaiheessa dibutyylidikarbitoliliuokselle suoritettiin takaisin uutto ammoniumhydroksidilla.³²



Kuva 6. Jung *et al.* esittämä kullan talteenotto prosessi piirilevyjätteen kulta- ja hopea- ja pronssi- ja nikkelin eristämiseksi, jossa käytetään neste/nesteuuttoja.³²

Jung *et al.* epäilivät, että välituotteena syntyvä kultayhdiste on räjähtävä. Neljännessä vaiheessa ”räjähtävä kulta” pelkistettiin kullaksi käyttäen hydratsiinia tai vetyperoksidia. Kullan pelkistyessä muodostuu kiinteää kultaa. Viidennessä vaiheessa kulta pestiin vielä typpihapolla, jotta kullasta saataisiin mahdollisimman puhdasta. Prosessissa jäteluokset käsiteltiin ioninvaihtajien avulla, jonka jälkeen talteen otettu kultaliuos palautetaan prosessiin. Loput liuoksista katsottiin ioninvaihtajakäsittelyn jälkeen jätteeksi. Prosessin tutkimisessa käytettiin jätettä, jolla oli erittäin suuri kultapitoisuus n 60 -75 % verrattuna piirilevyjätteen sisältämään kultapitoisuuteen (taulukko 3).³²

Chmielewski *et al.* esittivät seitsemänvaiheisen prosessin kullan talteenotolle korujätteestä kuvan 7. Ensimmäisessä vaiheessa jäte käsiteltiin termisesti, jonka jälkeen hopea liuotettiin typpihappoon. Seuraavaksi kulta liuotettiin jätteestä kuningasveden avulla. Kultapitoiselle liuokselle suoritettiin neste/nesteuutto dietyylimalonaatilla. Kulta siirtyi orgaaniseen faasiin, jota pestiin 0,01 mol l⁻¹ typpihapolla. Ja lopulta kulta pelkistettiin konsentroidun rikkihapon, vetyperoksidin sekä oksaalihapon seoksella. Tuotteena saatiin 99,99 % puhdasta kultaa noin 97 % saannolla.³⁰



Kuva 7. Chmielewski et al. esittämä prosessi kultapitoiselle jätteelle.³⁰

4 Kullan analysointi piirilevyistä

Piirilevyjen analysointi on tärkeä vaihe prosessin, jonka avulla seurataan metallien liikkumista eri vaiheissa. Lisäksi analysoinnilla pystytään varmistamaan prosessiin menevän ja lähtevän jätteen metallipitoisuudet. Sähkö- ja elektroniikkaromun analysointiin on käytetty monia eri menetelmiä muun muassa nestefaasissa oleville näytteille atomiabsorbtiiospektroskopiaa (AAS), induktiivisesti kytketty plasma optista emissiospektroskopiaa (ICP-OES) sekä kiinteille näytteille röntgen fluoresenssia (XRF). Selkeästi käytetyin menetelmä piirilevyjen pitoisuuksien analysointiin on atomispektroskopia.^{31,32}

Piirilevyjen analysointi on kuitenkin vaikeaa, koska se sisältää hyvin suuria ja erilaisia pitoisuuksia metalleja (taulukko 3) esimerkiksi kuparia noin 12,5 % ja kultaa noin 0,3 % piirilevyissä. Lisäksi analysointimenetelmän valintaan vaikuttavat sähkö ja elektroniikkaromun käsittelymenetelmät. Tämän seurauksena näytteet voivat olla joko

nestemäisiä tai kiinteitä. Nestemäiset näytteet voivat vielä olla orgaanisessa- tai vesifaasissa riippuen käsittelytavasta. Lisäksi prosessin tuotteen, kunnan, puhtauden määrittäminen voidaan suorittaa eri tavoin joko kiinteästä tai nestefaasista uudelleen liuotuksen jälkeen. Orgaanisen faasin analysointi pystytään suorittamaan myös epäsuorasti mittaamalla näyteliuoksien pitoisuudet ennen uuttoa ja sen jälkeen.

4.1 ICP-OES

Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometria (ICP-OES) on menetelmä, missä analyytit atomisoidaan/ionisoidaan ja viritetään plasman avulla ja viritystilan purkautumisen emissiosignaalin avulla pystytään määrittämään alkuaineen pitoisuus näytteessä. ICP-OES-spektrometrissa käytetään myös nimitystä induktiivisesti kytketty plasma atomiemissio spektrometria (ICP-AES), mutta sitä käytetään huomattavasti harvinaisemmin. Plasmaa käytettiin ensimmäisen kerran atomien virittämiseen 1960-luvulla. Kuitenkin vasta 1990-luvulla ICP-OES-laitteistot löivät kunnolla läpi ja niistä tuli yleisiä työkaluja moderneihin laboratorioihin. ICP-OES-spektrometreja käytettiin aluksi metallurgiassa, mutta sen käyttö erityisesti ympäristönäytteiden analysoinnissa on yleistynyt merkittävästi. ICP-OES-spektrometreilla pystytään määrittämään noin 70 alkuainetta erilaisista näytetaustoista. Myös epämetalleja pystytään mittaamaan ICP-OES:n avulla. Yleisin näytetausta mittaauksissa on nestemäiset näytteet, jotka ovat vesifaasissa. Tehokkaan työjuhdan ICP-OES-laitteistosta tekee sen mahdollistama alkuaineiden simultaanimittaus. ICP-OES on suhteellinen menetelmä, jossa näytteet analysoidaan kalibrointisuoran avulla.⁵⁸

4.1.1 Laitteisto

ICP-OES-spektrometri koostuu näytteen syötöstä, plasmasta ja optisesta laitteistosta. Kuvassa 8 on esitetty PerkinElmer optima 8300 ICP-OES-laitteisto. Näytteen syötössä

näytteestä muodostetaan mahdollisimman pieniä pisaroita, jotka johdetaan aerosolina plasmaan. Näytteensyöttö koostuu peristalttisesta pumpusta, sumuttimesta ja sumutinkammioista. Peristalttisen pumpun tarkoituksena on vahvistaa näytteensyöttöä sumutinkammioon.



Kuva 8. PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES-laitteisto.

Pneumaattiset sumuttimet ovat yleisesti käytettyjä. Pneumaattisissa sumuttimissa pisarat luodaan kantajakaasun aiheuttamalla paineella. Pneumaattisia sumuttimia ovat muun muassa konsentroiva sumutin ja CemGone. Konsentroivalla sumuttimella saavutetaan suurin herkkyys, kun taas CemGone-sumuttimet kestävät paremmin korkeita suolapitoisuuksia. Ultraäänisumuttimet ovat toinen tapa muodostaa aerosoli, jossa sumu muodostetaan tiputtamalla pisaroita tasolle, joka tärisee ultraäänitaajuudella, muodostaen aerosolia.⁵⁸

Sumutinkammio on osa näytteensyöttöä, kun analysoidaan nestemäisiä näytteitä. Sumutinkammion tärkein tehtävä on poistaa suurimmat pisarat muodostuneesta aerosolista, jotta ne eivät päädy plasmaan. Sumutinkammion geometrian ja kantokaasun virtausnopeuden avulla pystytään vaikuttamaan plasmaan päätyvien pisaroiden kokoon. Yleisimpiä sumutinkammioita ovat Scott ja sykloninen sumutinkammio. Kuvassa 9 on

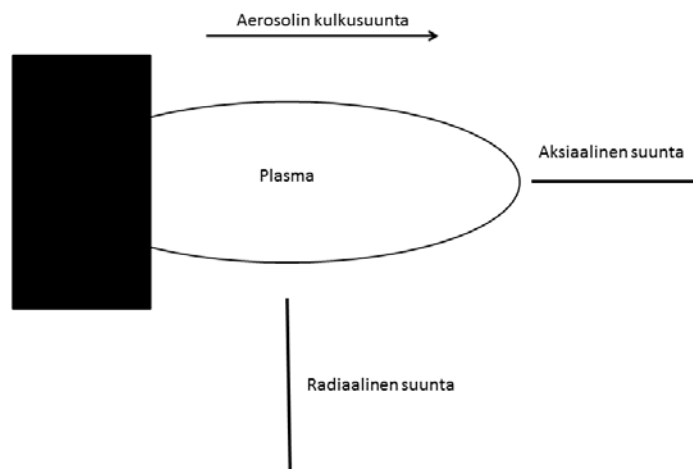
esitetty sykloninen sumutinkammio, johon on kytketty GemCone-sumutin. Sumutinkammioita valmistetaan esimerkiksi lasista, kvartsista ja rytonista. Näytteen tausta ja sen käsittely määrittää sumutinkammion materiaalin, esimerkiksi rytonista valmistettua sumutinkammiota käytetään vetyfluoridia sisältävien näytteiden kanssa. Syklonisessa sumutinkammiossa keskipakovoiman avulla erotetaan aerosoliin päätyvät pisarat jätteeseen päätyvistä pisaroista. Aerosoli pyörii sumuttimen seinämää pitkin, jolloin se päätyy sumuttimelle, kun taas jäteliuos pumpataan pois sumutinkammion pohjasta. Scott sumutinkammiot muodostuvat kahdesta putkesta, joista ulompi putkista on paksumpi ja sen toinen pää on kovera. Aerosoli sumutetaan kohti koveraa päätä, jossa siitä erottuu plasmaan menevät pisarat.⁵⁸



Kuva 9. GemCone-sumutin ja sykloninen sumutinkammio kytkettynä ICP-OES laitteistoon.

ICP-OES-menetelmässä plasma virittää analyytin. Plasma muodostetaan kaasun ja magneettikentän avulla. Syntynyt plasma on ionisoitunutta kaasua, jonka lämpötila on noin 5000–10 000 K välissä mittauskohdasta riippuen. Plasman sisältämät ionit törmäävät neutraaleihin atomeihin/yhdisteisiin, jolloin neutraalit yhdisteet/atomit saavat

varauksen törmäyksen vaikutuksesta. Plasma pystytään muodostamaan eri jalokaasujen avulla, mutta yleisin käytettävä kaasu on argon. Kaasun valintaan vaikuttavat hinta sekä niiden ionisaatioenergia. Kaasun ionisaatioenergia määrittää teoreettisen korkeimman viritystilan energian, joka pystytään virittämään. Esimerkiksi argonilla ionisaatioenergia on 15,68 eV, jonka avulla pystytään virittämään teoreettisesti kaikki tilat joiden energia on alle ionisaatioenergian. Plasman emissiosignaaleja pystytään analysoimaan kahdesta suunnasta, joko aksiaalisesti tai radiaalisesti kuvan 10 mukaisesti.⁵⁸



Kuva 10. Plasman aksiaalinen ja radiaalinen katselusuunta. Kuvassa näyte kulkee vasemmalta oikealle.

Radiaalinen mittaussuunta oli suosittu 1990-luvulle asti, koska siihen asti plasma muodostettiin pystysuuntaan, jolloin radiaalinen suunta oli helpompi toteuttaa. Aksiaalinen katselusuunta esiteltiin samanaikaisesti, kuin vaakaplasmalaitteistot. Kuvasta 10 nähdään, että havainnoissa aksiaalisesta suunnasta näytteen emissiota pystytään keräämään pidemmältä ajalta verrattuna radiaaliseen suuntaan. Tämän seurauksena aksiaalisen suunnan toteamisrajat ovat alhaisempia kuin radiaalisesta suunnasta. Toisaalta pidempi havainnointiaika vahvistaa myös häiriöiden vaikutusta mittauksessa. Radiaalisessa havainnointisuunnassa etuna on suurempi dynaaminen mittausalue sekä siinä on vähemmän spektraalisia ja ei-spektraalisia häiriöitä.⁵⁸

ICP–OES:n optiikka mahdollistaa useiden alkuaineiden yhtäaikaisen mittaamisen. Plasmasta lähtevä emissiosignaalista pystytään erottamaan analyyttien emissiosignaalit optiikan avulla, jonka jälkeen ne detektoidaan detektorilla. Optiikassa käytetään erilaisia linsskejä, peilejä ja prismoja erottamaan analyyttien aallonpituudet toisistaan. Echellen optiikkaa käytetään yleisesti simultaanilaitteissa. Sen etuna on todella hyvä resoluutio. Echellen optiikassa polttoväli on lyhyt, minkä seurauksena laitteista pystytään rakentamaan kompaktin kokoisia laitteita.⁵⁸

4.1.2 Häiriöt

ICP–OES–menetelmällä häiriöt jakautuvat spektraalisiin ja ei–spektraalisiin häiriöihin. Spektraaliset häiriöt ovat todella yleisiä häiriön aiheuttajia, koska plasma pystyy virittämään analyytit useille eri atomi- ja ioniviritystiloille. Häiriö syntyy, jos kaksi emissiosignaalia on niin lähekkäin toisiaan tai päällekkäin siten, että niitä ei pystytä erottamaan. Spektraalisten häiriöiden korjaamiseen on kuitenkin useita mahdollisuuksia. Laitteenvalmistajat tarjoavat laitteissansa yleensä useita eri mittausaallonpituuksia alkuaineille, jolloin häiriötä voidaan ehkäistä vaihtamalla häiriöttömään aallonpituuteen.⁵⁸

4.1.2.1 Spektraalihäiriöt

Spektraalisia häiriöitä pystytään mahdollisesti estämään matrix matching menetelmällä, missä kalibraatioliuoksien taustamatriisi pyritään tekemään samanlaiseksi kuin näytteiden tausta. Matrix matching menetelmää käytetään usein ei–spektraalisten häiriöiden korjaamiseen, mutta se voi toimia myös spektraalisille häiriöille, joissa häiriön aiheuttavan alkuaineen pitoisuus pysyy samana kaikissa liuoksissa. Inter-element correction on menetelmä, missä poistetaan spektraalista häiriötä, jossa sekä analyytin, että häiritsevän alkuaineen emissioviivat ovat päällekkäin.⁵⁸

Inter-element correction menetelmässä käytetään häiritsevän alkuaineen häiriötä aiheuttavaa sekä häiriöttömän aallonpituuden intensiteetin suhdetta, jonka avulla määritetään häiriötä aiheuttavan alkuaineen vaikutus analyytin ja häiriön kokonaisintensiteettiin. Analyytin intensiteetti saadaan vähentämällä kokonaisintensiteetistä häiriön synnyttämä intensiteetti. Korjausmenetelmä on melko vanha ja sitä kannattaa käyttää varoen, koska se on herkkä plasman muutoksille. Plasman olosuhteiden muuttuessa, esimerkiksi suolapitoisuuden muutoksen takia, korjaus johtaa todennäköisesti väärin tuloksiin.⁵⁸

Systemaattisten spektraalisten häiriöiden poistamiseen käytetään erilaisia kemometrisia malleja. Kemometriset mallit perustuvat matemaattisiin ja tilastollisiin menetelmiin, joita määritetään erilaisilla ohjelmistoilla. Kemometriaa käytetään esimerkiksi PerkinElmerin laitteissa multi-component spectral fitting menetelmässä. Menetelmässä käytetään puhtaita liuoksia taustasta, analyytistä ja häiriötä aiheuttavasta alkuaineesta. Näiden liuosten intensiteettien perusteella luodaan malli, joka korjaa häiriötä. Analyytin ja häiriöalkuaineen liuoksien pitoisuuksien on oltava suurempia kuin näytteissä, jotta korjaus toimii. Kemometriaan perustuvat mallit voivat olla toimivia näytematriiseissa, joissa aiheutuva häiriö on systemaattista.⁵⁸

4.1.2.2 Matriisihäiriöt

Ei-spektraaliset häiriöt ovat häiriöitä jotka voivat johtua näytteen kemiallisista tai fysikaalisista ominaisuuksista, esimerkiksi näytteen viskositeetista, tiheydestä ja pintajännityksestä. Myös ionisoituminen voi aiheuttaa häiriötä. Lisäksi ei-spektraalisia häiriöitä voi aiheuttaa itse mittauslaite ja sen näytteesyöttö. Ei-Spektraalisia häiriöitä pystytään korjaamaan monin eri tavoin esimerkiksi matrix matching menetelmän avulla.⁵⁸

Ei-spektraalisia häiriöitä voidaan ehkäistä käyttämällä sisäistä standardia. Sisäisessä standardissa näytteeseen ja standardeihin lisätään tunnettu määrä (yhtä suuri kaikissa näytteissä ja standardeissa) alkuainetta, jota ei ole näytteessä. Laitteen ohjelmisto vertaa kalibraatioliuosten sisäisten sisäisen standardin atomiemission intensiteetin suhdetta näytteen sisäisen standardin emissiointensiteettiin, minkä avulla laite korjaa analyyttien intensiteettiä. Sisäisen standardin valinnassa tulee huomioida, ettei se aiheuta spektraalisia häiriöitä analyteille, jonka lisäksi sisäisen standardin emissioviivan energia tulisi olla lähellä analyyttien emissioviivojen energiaa. Lisäksi sisäisen standardin tulee olla erittäin puhdasta ja liukoinen standardiluoksiin. Sisäisen standardin avulla pystytään korjaamaan esimerkiksi muutoksia näytteensyötössä. Sisäisen standardin avulla mittausta tarkkuutta ja toistettavuutta pystytään parantamaan.⁵⁸

Ei-spektraalisia häiriöitä pystytään myös korvaamaan standardilisäys menetelmällä, joka korjausmenetelmänä ei ole käytännöllinen simultaanimitauksissa, koska standardilisäyksessä lisätään tunnettu määrä analyyttia näytteisiin. Ionisaatiopuskureita voidaan myös käyttää, jotta pystyttäisiin mittaamaan herkästi ionisoituvien analyyttien atomiemissioviivoja. Tämä menetelmä on kuitenkin käytännöllisempi atomi absorption puolella.⁵⁸

4.1.3 Soveltuvuus SER:n analysointiin

ICP-OES:n avulla näytteistä pystytään analysoimaan alkuaineet samanaikaisesti, mikä tekee siitä erittäin käytettävän mittauslaitteiston. Sen mittaustarkkuus riittää hyvin kullaan analysointiin SER:sta sen korkean kultapitoisuuden johdosta (taulukko 3). ICP-OES:n osalta ainut huono puoli on sen korkeampi hankintahinta verrattuna atomiabsorptiolaitteisiin. Lisäksi sen käyttökustannukset ovat korkeammat, koska plasman muodostamiseen vaaditaan jalokaasua, yleensä argonia. Menetelmän edut ovat silti selkeästi suurempia kuin heikot puolet. Lisäksi ICP-OES on käytetty uudemmissa artikkeleissa kullaan analysointiin piirilevyistä, sekä erilaisista ioninvaihtajista.^{16,47,55,58,59}

Toimivin yhdistelmä SER:n analysointiin ICP–OES–laitteella on CemGone–sumutin ja sykloninen sumutinkammio, koska sen avulla saavutetaan hyvä herkkyys ja samalla laite kestää paremmin suuria suolapitoisuuksia tukkeutumatta. Parhaan herkkyyden mittauksella antaa aksiaalinen mittaussuunta. Kirjallisuudessa kullalle on käytetty mittausaallonpituuksina 242,795 nm ja 267,595 nm. Aallonpituutta 242,795 nm on käytetty yleisemmin esimerkiksi analysoidessa kultaa esimerkiksi puhdistetusta hopeasta, hopea-kupariseoksesta ja korukullasta.⁵⁸

4.2 Liekki atomiabsorptiospektroskopia (FAAS)

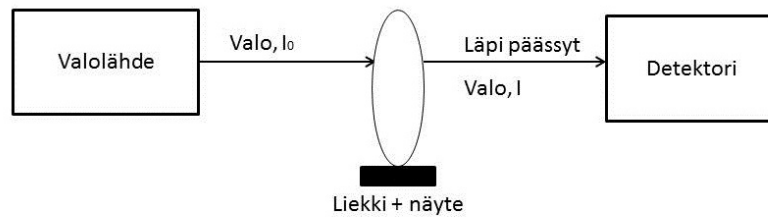
Myös atomiabsorptiospektroskopia on laajalti käytetty menetelmä nestemäisten näytteiden analysoinnissa. Atomiabsorptiota on käytetty jo yli 40 vuotta kaupallisessa käytössä rutiinianalyysien suorittamiseen. Atomiabsorptiota käytetään edelleenkin laajalti teollisuudessa. Atomiabsorptiospektroskopiaa on käytetty useissa tutkimuksissa, joissa on tutkittu kullan pitoisuuksia erilaisista sähkö- ja elektroniikkaromun vesifaasin näytteistä.^{32,33,50,60} Atomiabsorptiolaitteistoilla on mahdollista mitata muutamia alkuaineita kerralla, mutta usein mitataan vain yhtä alkuainetta kerrallaan. Tämä johtuu atomiabsorptiolaitteissa käytössä olevasta optiikan suorasta geometriasta. Atomiabsorptiolla pystytään mittamaan pääasiassa metalleja (>60 alkuainetta). Atomiabsorptiota käyttäviä laitteistoja ovat liekki- ja grafiittiunimenetelmät.⁶¹

4.2.1 Laitteisto

Atomiabsorptio menetelmänä perustuu atomien virittämiseen valolla perustilalta viritystilalle. Kuvan 11 mukaisella mittausjärjestelyllä pystytään mittaamaan liekkiin/näytteeseen absorpoituneen valon aiheuttama intensiteettihäviö. Absorpoitunut valo määritellään alkuperäisen intensiteetin ja läpi päässeän valon intensiteettien suhteen logaritmina. Yhtälön (12) Lambert–Beerin lain mukaisesti absorbanssi A on taas suoraan verrannollinen liekissä olevan alkuaineen pitoisuuden c kanssa

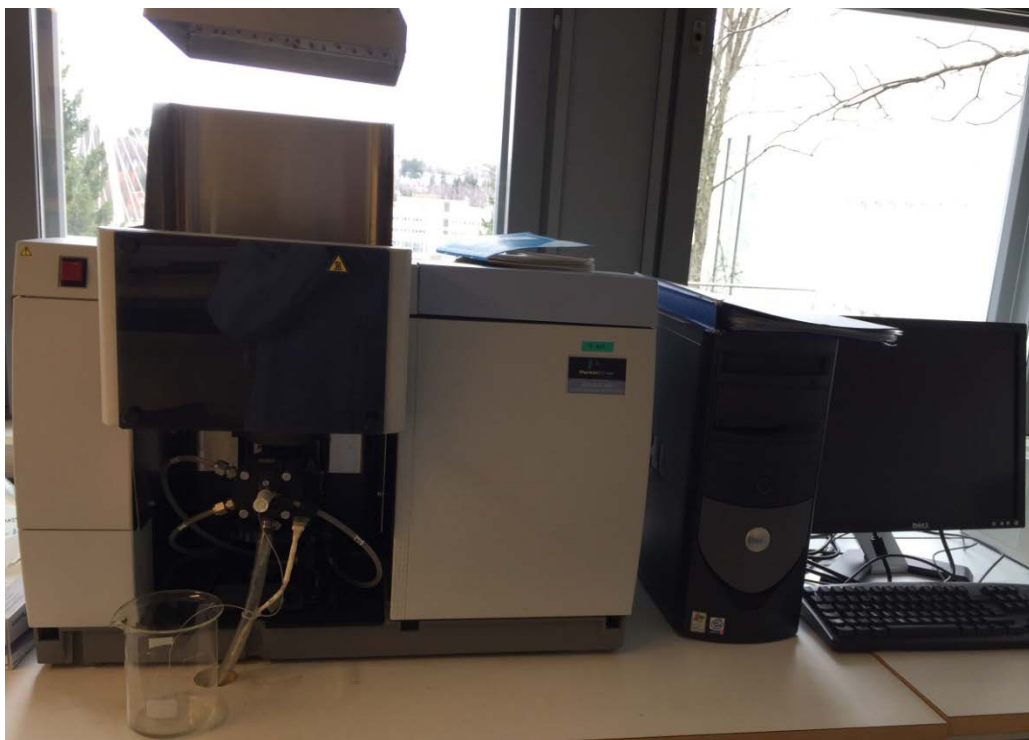
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon b c. \quad (12)$$

Yhtälössä (12) b valon kulkemaa matkaa näytteessä, ja ε kuvaa molaarista absorptiokerrointa. AAS-menetelmissä toteamisrajat ovat yleensä mg l^{-1} luokkaa ja lineaarinen mittausalueen suuruus luokkaa 10^2 .^{61,62}



Kuva 11. Liekkiatomiabsorptiolaitteiston mittausjärjestely.

FAAS-laitteisto koostuu neljästä pääkomponentista valon lähteestä, näytteen atomisointi osasta (näytteen syöttö + liekki), monokromaattorista ja detektorista. Kuvassa 12 on esitetty PerkinElmerin AAnalyst 400 atomiabsorptiospektrometri. Nestemäinen näyte imetään polttimoon, jossa siitä muodostetaan hienojakoinen aerosoli, joka päättyy liekkiin. Noin 2–5 % imetystä näytteestä päättyy liekkiin. Liekki muodostetaan polttoainekaasun ja hapettavan kaasun avulla. Polttoainekaasuna käytetään usein asetyleeniä ja hapettavana kaasuna voidaan käyttää esimerkiksi ilmaa tai typpioksiduulia. Kaasujen suhteita tai kaasuja vaihtamalla pystytään muuttamaan liekin lämpötilaa välillä 2000–3500 °C. Liekissä yhdisteet hajoavat muodostaen perustilalla olevia atomeja ja ioneja. Atomiabsorptiomenetelmissä valon lähteenä käytetään nykyään yleensä onttokatodilamppua. Onttokatodilampun avulla pystytään muodostamaan kapeamman levyistä valoa kuin monokromaattorin avulla. Monokromaattorin tehtävänä on säädellä liekkiin/detektorille pääsevän valon kaistan leveyttä. Detektorilla taas mitataan intensiteettiä, joka pääsee liekistä läpi.^{61,62}



Kuva 12. PerkinElmer AAnalyst 400 atomiabsorptiospektrometri.

4.2.2 Häiriöt

AAS–menetelmissä esiintyvät häiriöt ovat spektraalisia, kemiallisia, fysikaalisia tai ionisaatiohäiriöitä. Spektraalisissa häiriöissä analyytin signaaliin vaikuttaa kasvattavasti tai pienentävästi jokin näytteessä oleva alkuaine tai yhdiste. Spektraalihäiriöitä ehkäistään käyttämällä onttokatodilamppuja, joista tulee kapeampaa valoa kuin tavallisista lamputa. Toinen tapa ehkäistä spektraalihäiriöitä on vaihtaa aallonpituutta, jota mitataan. Kemiallisissa häiriöissä analyytti reagoi jonkin yhdisteen kanssa siten, että se estää analyytin atomisoitumisen liekissä. Kemiallisia häiriöitä poistetaan käyttämällä vapautusaineita (Eng releasing agent), joiden avulla analyytin atomisoitumista parannetaan. Ionisaatiohäiriöt ovat häiriöitä, joissa analyytti ionisoituu atomisoitumisen sijasta. FAAS–menetelmässä etenkin alkalimetallit ionisoituvat melko alhaisissa lämpötiloissa. Ionisaatiohäiriötä voidaan poistaa käyttämällä ionisaatiopuskureita, jotka ionisoituvat ennen analyyttia. Lisäksi on fysikaalisia häiriöitä, jotka johtuvat näytteen ja kalibraatioliuosten erilaisista fysikaalisista ominaisuuksista, kuten tiheydestä, viskositeetista ja pintajännityksestä, joiden

seurauksena näyte sumuttuu eri tavalla aiheuttaen virhettä. Fysikaalisia häiriöitä pystytään ehkäisemään valmistamalla kalibraatioliuokset ja näytteet mahdollisimman samalla tavalla (esimerkiksi käsittely ja tausta).^{61,62}

4.2.3 Soveltuvuus SER:n analysointiin

FAAS–menetelmää on käytetty varsin vähän analysoidessa kultaa näytteistä. Monissa näytteissä, esimerkiksi vesinäytteissä, kultapitoisuudet ovat niin pieniä, että ne tarvitsevat jopa ng l^{-1} tason havaitsemisrajoja, jotka ovat vaikeita tai jopa mahdottomia saavuttaa FAAS–menetelmällä. Piirilevyjen analysoinnissa kulta pitoisuudet (noin 1 mg/g) ovat korkeita verrattuna esimerkiksi merivesinäytteisiin (noin $3 \mu\text{g l}^{-1}$). Tutkimuksissa kullalle mittausaallonpituutena on käytetty $242,2 \text{ nm}$ ⁶³ ja $242,8 \text{ nm}$ ⁴⁹ riippuen laitteesta ja sen valmistajasta.^{63,64}

FAAS–menetelmän selkeänä etuna ovat laitteiden halpa hinta ja pienet käyttökustannukset. Lisäksi sillä päästään riittävälle tarkkuustasolle (mg l^{-1}) useiden metallien osalta, kun tutkitaan piirilevyjäätettä. Heikkoutena AAS–laiteissa on se, että niiden avulla pystytään usein mittaamaan vain yhtä alkuainetta, jolloin näytteen analysointiin kuluva aika on selkeästi suurempi kuin esimerkiksi ICP–OES–menetelmällä. Lisäksi AAS–menetelmillä on selkeästi suppeampi mittausalue, jonka seurauksena näytteistä voidaan joutua tekemään laimennoksia useammin.

5 Kokeellinen osa

5.1 Reagenssit ja näytteet

Pa-Ri Materia Oy toimitti keväällä 2016 useita erilaisia näytteitä, joiden metallipitoisuudet analysoitiin kevään 2016 miniprojektien aikana. Näytepussi C valittiin työn näytteeksi sen suurimman kultapitoisuuden takia. Näyte sisälsi käytöstä poistuneiden matkapuhelimien kuvan 13 mukaista piirilevymurskaa.



Kuva 13. Näytepussin C murskattua piirilevymateriaalia ennen termistä käsittelyä.

Näytteiden käsittelyssä, uuttojen suorituksissa sekä itse valmistetuissa perusliuksissa käytettiin taulukon 8 mukaisia reagensseja. Kalibraatioliuksien valmistuksessa käytettiin PerkinElmerin Atomic Spectroscopy Standard 1000 mg l⁻¹ perusliuksisia (Al, Au, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ja Sn). Boorin osalta kalibraatioliuksissa käytettiin aiemmin valmistettua 5000 mg l⁻¹ (28,60 g H₃BO₃ 1000 ml:aan ultrapuhdasta vettä) olevaa

perusliuosta. Lisäksi hopealle valmistettiin kalibraatioliuokset itse valmistetusta 500 mg l⁻¹ (0,7977 g hopeanitraattia liuotettiin 1000 ml 1 % HNO₃-liuosta) hopeaperusliuoksesta sen liuoksen huonon säilyvyyden takia.

Taulukko 8. Kokeellisessa osassa käytetyt reagenssit, niiden valmistajat sekä puhtausasteet

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus
Typpihappo	Sigma-Aldrich	≥ 65 % (ACS Reagent)
Vetykloridi	Sigma-Algrich	≥ 37 % (ISO Reag)
Dibutyylikarbitoli	Aldrich	≥ 99 %
Metyyli-isobutyyliketoni	Merck	≥ 99 %
L(+)-Askorbiinihappo	Sigma-Aldrich	HPLC (≥ 99,5 %)
L(+)-Askorbiinihappo	Riedel-de Haën	≥ 99,7 %
Kalsiumoksaatti monohydraatti	Acros organics	99 + %
Hopeanitraatti	Sigma-Aldrich	≥ 99,8 %

Työn aikana käytettiin ultrapuhdasta vettä, joka valmistettiin Elga Purelab Ultra laitteella, jonka avulla veden resistanssiksi saatiin 18,2 MΩ cm⁻¹.

5.2 Näytteen käsittely

Näytteitä käsiteltiin yleisesti samanlaisella prosessilla, jossa ensimmäisessä vaiheessa näytteet käsiteltiin termisesti ja liuotettiin kaksivaiheisesti. Liuotuksien jälkeen suoritettiin neste/nesteuutot ja pesu-uutot, joiden jälkeen näytteet pelkistettiin. Pelkistetty liuos ja saostuma suodatettiin pelkistuksen jälkeen. Saostuma käsiteltiin termisesti, jonka jälkeen se liuotettiin uudelleen analysointia varten. Näytteiden käsittelyssä käytetyt laitteistot on esitetty taulukossa 9. Kaikista näytteen käsittelyn vaiheista otettiin näytteet, joista valmistettiin sopivat laimennokset mittauksia varten.

Mittaukset suoritettiin PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES-laitteistolla, johon oli kytkettyä Gemcone-sumutin ja sykloninen sumutinkammio.

Taulukko 9. Näytteen käsittelyssä käytetyt laitteet, niiden valmistajat ja mallit

Laite	Valmistaja	Malli	
Vaaka	RADWAG	AS220/c/2	Punnitusalue: 0,01–220 g
Uuni	Carbolite	CWF1300	Lämpötila-alue: 20–1300 °C
Ultraäänihaude	TEOPAL	BANDELIN SONOREX	Ultraäänitaajuus: 35 kHz

5.2.1 Näytteen liuotus

Näytteiden tarkat massat punnittiin upokkaisiin, jonka jälkeen näytteet käsiteltiin termisesti 4 tunnin ajan 950 °C lämpötilassa. Termisen käsittelyn jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä huoneenlämpöön yön yli. Jäähtyneet näytteet käsiteltiin kaksivaiheisella liuotuksella, jossa ensimmäisessä vaiheessa näyte liuotettiin 4 mol l⁻¹ typpihappoon 1 g/ 20 ml näyte/happo-suhteella ultraääniavusteisesti 6·3 minuuttia 60 °C, jossa näytteiden annettiin seistä 60 °C hauteessa 10 minuutin ajan kolmen ultraäänikäsitteilykerran jälkeen. Liuotuksen jälkeen typpihappoliuos dekantoitiin suodatinpaperin läpi (Whatman 41). Liukenematon jäännös liuotettiin 7/3 (v/v-happo/vesisuhde) laimennettuun kuningasveteen 1 g/ 10 ml näyte/happo-suhteella ultraääniavusteisesti 6·3 minuuttia 60 °C, jossa näytteiden annettiin seistä 60 °C hauteessa 10 minuutin ajan kolmen ultraäänikäsitteilykerran jälkeen. Taulukossa 10 on esitetty työn eri vaiheissa käytetyt laimennetut hapot, niiden valmistus sekä käyttötarkoitukset. Näytteet suodatettiin liuotuksien jälkeen. Sekä typpihappo, että kuningasvesinäytteet säilytettiin muovipulloissa uuttojen suorittamiseen asti.

Taulukko 10. Työssä käytettyjen happojen laimennokset sekä happojen käyttötarkoitukset.

Happo	Pipetoitu väkevän hapon määrä (ml)	Laimennetun hapon lopullinen tilavuus (ml)	Käyttötarkoitus
4 mol l ⁻¹ HNO ₃	29	100	Liuos, orgaanisen faasin pesu
7/3 kuningasvesi	HNO ₃ 9 ml HCl 27 ml	50	Liuos
1 mol l ⁻¹ HCl	21	250	Orgaanisen faasin pesu
2,5 mol l ⁻¹ HCl	4,170	20	Orgaanisen faasin pesu
4 mol l ⁻¹ HCl	6,670	20	Orgaanisen faasin pesu
1 mol l ⁻¹ HNO ₃	1,430	20	Orgaanisen faasin pesu
2,5 mol l ⁻¹ HNO ₃	3,575	20	Orgaanisen faasin pesu

5.2.2 Neste/nesteuutot

Liuetuista kuningasvesinäytteistä valmistettiin puolisynteettiset näytteet lisäämällä 1-4 ml PerkinElmerin Atomic Spectroscopy Standard kultaperusliuosta (1000 mg l⁻¹) 10 ml:aan kuningasvesiliuosta. Valmistetut näytteet uutettiin 3-5 ml orgaanista liuotinta (dibutyylkarbitoli tai metyyli-isobutyylketoni). Orgaanista faasia käsiteltiin 1-2 kertaa 10 ml 1 mol l⁻¹ vetykloridilla, jolla saatiin poistettua epäpuhtauksia orgaanisesta faasista. Loppuvaiheessa työtä suoritettiin myös uutot suoraan liuotetulle kuningasvesinäytteille, joiden tilavuus oli 45 ml. Orgaanisena faasina käytettiin dibutyylkarbitolia, jolla suoritettiin 3-10 ml uutot. Orgaanisen faasin pesut suoritettiin 1-2 kertaa 1 mol l⁻¹ vetykloridilla tilavuuden ollessa 20 ml.

5.2.3 Kullan pelkistäminen ja uudelleen liuottaminen

Kullan pelkistämässä testattiin kolmea eri menetelmää. Ensimmäisessä menetelmässä liuotinta lämmitettiin ja annettiin seistä. Toisessa menetelmässä orgaaniseen faasiin lisättiin ylimäärä kaliumoksalattia liuotettuna pieneen määrään vettä, jonka jälkeen näytteiden annettiin seistä yön yli. Viimeisessä menetelmässä orgaaninen faasi yhdistettiin 10 ml 5 m-% askorbiinihappoa (valmistus 5 g L(+)-askorbiinihappoa liuotettiin 100 ml ultrapuhdasta vettä) ja liuosta lämmitettiin tunnin ajan 60 °C vesihauteessa samalla sekoittaen. Saostunut kulta suodatettiin sekä askorbiinihappo ja liuotin erotettiin toisistaan erotussuppilolla. Saostuma ja suodatinpaperi hiillettiin ja käsiteltiin termisesti (1000 °C 2 tuntia), jonka jälkeen jäännös liuotettiin 4 ml kuningasvettä ja laimennettiin 20 ml.

5.3 Piirilevymurskan analysointi ja tulosten esittäminen

Työssä näytteistä valmistetut laimennokset analysoitiin PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES laitteella, jossa käytettiin syklonista sumutinkammiota ja Gemcone-sumutinta. Taulukossa 11 on esitetty kaikissa mittauksissa käytetyt laiteparametrit. Mitattujen näytteiden välissä laitteen puhtaus varmistettiin käyttämällä 20 % kuningasvettä laitteen huuhteluun suurien metallipitoisuuksien vuoksi.

Taulukko 11. ICP-OES-mittauksissa käytetyt laiteparametrit

Parametri	Arvo
RF-Teho	1500 W
Ar-kaasun virtausnopeus	8 l min ⁻¹
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,60 l min ⁻¹
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l min ⁻¹
Näytteen syöttönopeus	1,5 ml min ⁻¹

Piirilevyjen analysoinnissa käytettiin alkuvaiheessa semikvantitatiivista analyysia näytteiden heterogeenisuuden takia. Kalibraatiot suoritettiin nollan ja taulukon 12 multistandardien 2-5 avulla.

Taulukko 12. Työssä käytetyt PerkinElmerin valmistamat multistandardit, niissä olevat alkuaineet sekä pitoisuudet

	Alkuaineet	Pitoisuus (mg l ⁻¹)
Multistandardi 2	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb,	10
Multistandardi 3	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn	10
Multistandardi 4	Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te	10
Multistandardi 5	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr	10

Työn edetessä mitattavien alkuaineiden määrää vähennettiin taulukon 13 alkuaineisiin mittausajan optimoimiseksi. Työn loppuvaiheessa taulukon 13 mukaiset alkuaineet mitattiin kvantitatiivisesti. Kvantitatiivisten mittausten kalibraatiot tehtiin nollan ja kolmen kalibraatioliuoksen avulla. Taulukon 13 korrelaatiokertoimen R-arvon perusteella kaikkien muiden alkuaineiden paitsi hopean osalta kalibraatiot onnistuivat hyvin. Hopea ei ollut työn kannalta kovin merkittävä mitattava alkuaine, joten tyydyimme huonoon kalibraatioon ja käsitelimme tuloksia suuntaa antavina, jotka ilmaisevat hopean suhteelliset osuudet eri liuoksissa.

Taulukko 13. Mitatut alkuaineet sekä niiden käytetyt mittausaallonpituudet, mittaussuunnat, kalibraatioalueet sekä toteamis- ja määritysrajat

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Mittaus-suunta	R	LOD (mg l ⁻¹)	LOQ (mg l ⁻¹)	Kalibraatio-alue (mg l ⁻¹)
Alumiini	396,153	Radiaalinen	1,00000	0,21	0,71	1 - 150
Boori	249,677	Aksiaalinen	1,00000	0,02	0,06	0,1 - 10
Hopea	328,068	Aksiaalinen	0,98093	2,11	7,04	0,1 - 10
Kromi	267,716	Aksiaalinen	1,00000	0,12	0,41	0,4 - 40
Kulta	267,595	Aksiaalinen	0,99999	0,79	2,63	1,5 - 150
Kupari	327,393	Aksiaalinen	0,99999	0,53	1,76	1,5 - 150
Lyijy	220,353	Aksiaalinen	0,99999	0,04	0,13	0,1 - 10
Nikkeli	231,607	Aksiaalinen	0,99998	0,70	2,32	1 - 100
Rauta	238,204	Radiaalinen	0,99997	4,31	14,37	5 - 500
Tina	189,927	Aksiaalinen	0,99999	0,19	0,63	0,5 - 50

Työssä määritetyt pitoisuudet esitettiin keskiarvona \bar{x} yhtälön (13) mukaisesti ja mittausepävarmuus esitettiin standardipoikkeamana s yhtälön (14) mukaisesti

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (13)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (14)$$

Yhtälöissä (13) ja (14) x_i esittää yksittäistä mittaustulosta ja n esittää rinnakkaisten näytteiden määrää. Lisäksi työssä määritettiin saantoprosentit kullan siirtymiselle orgaaniseen faasiin sekä pelkistetyn kullan saantoprosentti yhtälöiden (15) ja (16) mukaisesti

$$\text{kullan siirtymisprosentti} = \frac{c_{\text{näyte}} - c_{\text{uutettu}}}{c_{\text{näyte}}} \cdot 100 \% \quad (15)$$

$$kullan\ saantoprosentti = \frac{m_{pelkistynyt\ kulta}}{m_{kulta\ näytteessä}} \cdot 100\ \%. \quad (16)$$

Yhtälössä (15) $c_{näyte}$ on näyteliuoksen kultapitoisuus ennen uuttoa ja $c_{uutettu}$ on näyteliuoksen kultapitoisuus uuttojen jälkeen. Kullan saantoprosentti jouduttiin laskemaan näytteissä olleen kullan massan kautta, koska näytteiden tilavuudet muuttuivat uuttojen eri vaiheissa. Yhtälön (16) $m_{pelkistynyt\ kulta}$ on uudelleen liuotetun kullan massa liuoksessa ja $m_{kulta\ näytteessä}$ on kullan massa näyteliuoksessa ennen uuttoa.

5.4 Tulokset

5.4.1 Liuotus

Alkuvaiheessa liuotetuista liuoksista analysoitiin kaikki taulukon 12 alkuaineet. Semikvantitatiivisten mittausten perusteella vähennettiin mitattavien alkuaineiden määrää taulukon 13 alkuaineisiin, koska niiden pitoisuudet liuoksissa olivat merkittäviä sekä niiden markkina-arvot olivat prosessin kannalta tärkeitä tai ne olivat ympäristölle haitallisia. Lisäksi mitattavien alkuaineiden määrän vähentäminen nopeutti selkeästi mittauksia. Taulukossa 14 on esitetty metallien liuenneet pitoisuudet liuotuksen molemmissa vaiheissa 14 rinnakkaisnäytteellä. Taulukon 14 arvioidut kokonaispitoisuudet on laskettu typpihappo- ja kuningasvesiliuotusten tarkkojen keskiarvopitoisuuksien summana, jonka takia arvioitujen kokonaispitoisuuksien summa ei vastaa typpihappo- ja kuningasvesiliuotuksien pyöristettyjen keskiarvojen summaa.

Taulukko 14. Tutkittavien alkuaineiden pitoisuudet piirilevymurskassa 4 mol l⁻¹ typpihappoliuotuksessa, 7/3 kuningasvesiliuotuksessa sekä kaksivaiheisen liuotuksen arvioidut kokonaispitoisuudet laskettuna molempien liuotuksien tarkkojen keskiarvojen summana. Rinnakkaisten mittausten määrä oli 14

Alkuaine	4 M typpihappo (mg kg ⁻¹)	7/3 kuningasvesi (mg kg ⁻¹)	Arvioitu kokonais- pitoisuus (mg kg ⁻¹)
Alumiini	7 000 ± 3 000	10 000 ± 5 000	16 000
Boori	2 000 ± 1 000	900 ± 400	3 100
Hopea	500 ± 400	230 ± 70	700
Kromi	10 ± 30	1 000 ± 2 000	1 200
Kulta	6 ± 4	500 ± 500	550
Kupari	210 000 ± 80 000	65 000 ± 13 000	280 000
Lyijy	1 700 ± 700	800 ± 800	2 500
Nikkeli	6 000 ± 4 000	12 000 ± 8 000	18 000
Rauta	1 200 ± 1 000	14 000 ± 12 000	15 000
Tina	500 ± 500	1000 ± 400	1 500

Taulukon 14 tulosten perusteella pääteltiin, että lähes kaikki tutkittava kulta liukeni kuningasvesiliuotuksessa. Lisäksi typpihappoliuotuksen avulla pystyttiin vähentämään merkittävästi liukenevan kuparin määrää liuotuksen toisessa vaiheessa. Lisäksi typpihappoliuokseen liukeni merkittäviä määriä alumiinia, booria, hopeaa, lyijyä ja nikkeliä.

5.4.2 Neste/nesteutot

Neste/nesteuttoa testattiin alkuvaiheesta alkaen kuningasvesiliuoksille. Orgaanisina faaseina testattiin kirjallisuuden perusteella dibutyylkarbitolia ja metyyliisobutyliketonia.^{6,30,32} Neste/nesteutoissa kiinnostuksen kohteena oli kullan siirtyminen orgaaniseen faasiin sekä muiden mahdollisten häiritsevien alkuaineiden siirtyminen kullan kanssa samaan faasiin. Näytteille suoritettiin kolme kertaa neste/nesteuttoa epäorgaanisen ja orgaanisen faasin suhteella 2.2–2.4:1

(11–12 ml: 5 ml), jolloin orgaanisen faasin kokonaistilavuudeksi tuli 15 ml. Siirtymät orgaaniseen faasiin määritettiin epäsuorasti mittaamalla ensin näyteliuos ja uutettu liuos, jonka jälkeen siirtyvyys laskettiin yhtälön (15) mukaisesti. Taulukossa 15 on esitetty tutkittavien alkuaineiden siirtyvyys orgaanisiin faaseihin.

Taulukko 15. Tutkittavien metallien prosentuaalinen siirtyminen orgaanisiin faaseihin dibutyylidikarbitoliin ($n = 8$) ja metyyli-isobutyylidiketoniin ($n = 7$). Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä tarkoitti sitä, että siirtyvyyden perusteella ei siirtynyt orgaaniseen faasiin, mutta muissa vaiheissa havaittiin pieniä pitoisuuksia

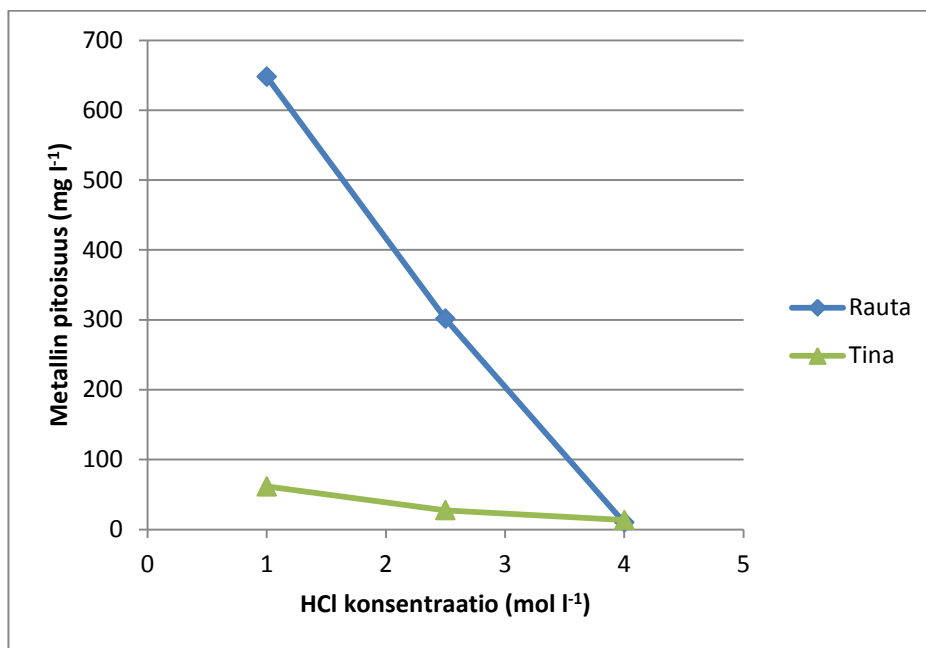
Alkuaine	Dibutyylidikarbitoli (%)	Metyyli-isobutyylidiketoni (%)
Alumiini	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä
Boori	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä
Hopea	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä
Kromi	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä
Kulta	$99,5 \pm 1,3$	100
Kupari	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä
Lyijy	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä
Nikkeli	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä	Ei siirtynyt tai siirtyi pieniä määriä
Rauta	$99,89 \pm 0,13$	$99,7 \pm 0,4$
Tina	$99,6 \pm 0,5$	87 ± 2

Taulukon 15 perusteella molempiin orgaanisiin faaseihin siirtyi vain kultaa, rautaa ja tinaa. Ainoastaan tinaa siirtyi merkittävästi enemmän dibutyylidikarbitoliin. Suurin ero liuotinten välillä oli kuitenkin mittaustilanteessa. Metyyli-isobutyylidiketonin vaikutuksesta ICP-OES:n liekki sammui helposti käytettävillä laimennoksilla, kun taas dibutyylidikarbitolilla samaa ongelmaa ei havaittu.

Taulukon 15 perusteella kulta siirtyi molempiin orgaanisiin faaseihin lähes täydellisesti kuningasvesiliuoksesta. Tulosten perusteella molemmat orgaaniset faasit sopivat hyvin kullan neste/nesteuuttoihin, mutta suurimmat erot orgaanisten faasien välillä syntyivät mittausteknisistä syistä.

5.4.3 Orgaanisen faasin pesut

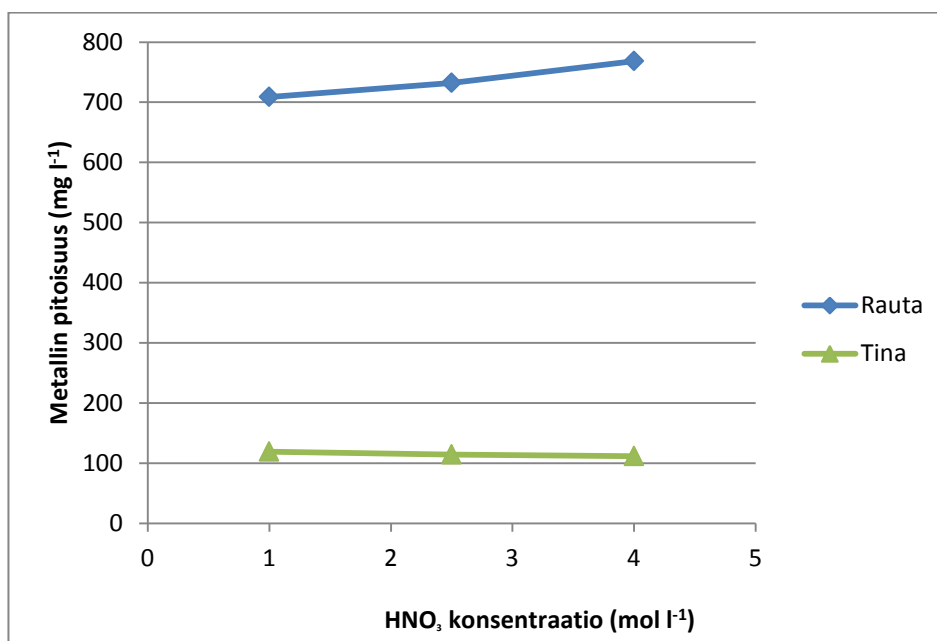
Taulukon 15 perusteella havaittiin, että orgaaniseen faasiin siirtyi suuria pitoisuuksia rautaa ja tinaa, joiden ajateltiin aiheuttavan ongelmia pelkistysvaiheessa ja mahdollisessa teollisessa prosessissa metalleja saattaisi kertyä orgaaniseen faasiin niin paljon, että kullan siirtyminen heikkenee. Lisäksi pesujen avulla pystyttiin poistamaan orgaaniseen faasiin jäänyt kuningasvesiliuos. Orgaanisen faasin pesemiseen testattiin taulukon 10 mukaisia 1; 2,5 ja 4 mol l⁻¹ typpihappoa ja vetykloridia. Pesuliuosten ja orgaanisen faasin tilavuussuhteena työssä käytettiin 1:1. Kuvissa 14 ja 15 on esitetty tinan ja raudan siirtyminen dibutyylidikarbitolista testattuihin pesuliuoksiin. Pesut tehtiin myös metyyli-isobutyyliketoniin, mutta mittauksien aikana plasma sammui useita kertoja uutoissa käytetyn orgaanisen faasin vaikutuksesta, joten mittauksista ei saatu luotettavia tuloksia. Lisäksi dibutyylidikarbitoli oli toimiva pelkistysvaiheessa ja sen toimivuus pystyttiin toteamaan selkeästi varmemmin. Raudan ja tinan lisäksi pesuliuoksiin siirtyi pieniä pitoisuuksia (pesuliuoksessa ollut pitoisuus pienempi kuin 3 mg l⁻¹) muitakin tutkittavia metalleja. Kullan pitoisuus kaikissa pesuliuoksissa oli alle 0,5 mg l⁻¹.



Kuva 14. Raudan ja tinan pitoisuudet vetykloridissa hapon konsentraation funktiona.

Orgaaninen faasi, johon pesu suoritettiin oli dibutyylidikarbitoli.

Kuvasta 14 nähtiin, että raudan ja tinan siirtynyt pitoisuus pieneni radikaalisti vetykloridin konsentraation kasvaessa. Optimaalisin vetykloridin pesuliuos oli kuvan 14 perusteella 1 mol l^{-1} vetykloridi. Vetykloridiin siirtyi myös pieniä määriä muita tutkittavia metalleja, mutta konsentraation muuttaminen ei vaikuttanut niiden siirtyvyyteen. Typpihapon ollessa pesuliuoksena rautaa ja tinaa siirtyy hivenen enemmän pesuliuokseen kuvan 15 perusteella. Typpihapon tapauksessa raudan ja tinan siirtyminen paranee hivenen typpihapon konsentraation kasvaessa. Myös typpihapon tapauksessa muitakin tutkittavia metalleja siirtyi pesuliuokseen, mutta konsentraation muuttamisella ei ollut merkittävää vaikutusta metallien siirtymiseen.



Kuva 15. Raudan ja tinan pitoisuudet typpihapossa hapon konsentraation funktiona. Orgaaninen faasi, johon pesu suoritettiin oli dibutyylkarbitoli.

Orgaanisen faasin pesuliuokseksi päädyttiin valitsemaan 1 mol l^{-1} vetykloridi, koska sen pitoisuutta kasvattamalla pystyttiin muokkaamaan raudan ja tinan siirtymistä. Lisäksi siirtyneiden pitoisuuksien ero 1 mol l^{-1} vetykloridilla ja typpihapolla oli pieni. Työssä testattiin myös pesukertojen vaikutusta siirtyneen kullan, raudan ja tinan määrään orgaanisessa faasissa sekä pelkistetyn kullan puhtauteen. Pesukertojen vaikutus metallien siirtymiseen pesufaasiin on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Pesukertojen vaikutus kullan, raudan ja tina siirtymiseen pesuliuoksiin prosentuaalisina osuuksina orgaanisen faasin pitoisuuksiin nähden (n = 4). Happona pesussa käytettiin 1 mol l^{-1} vetykloridia

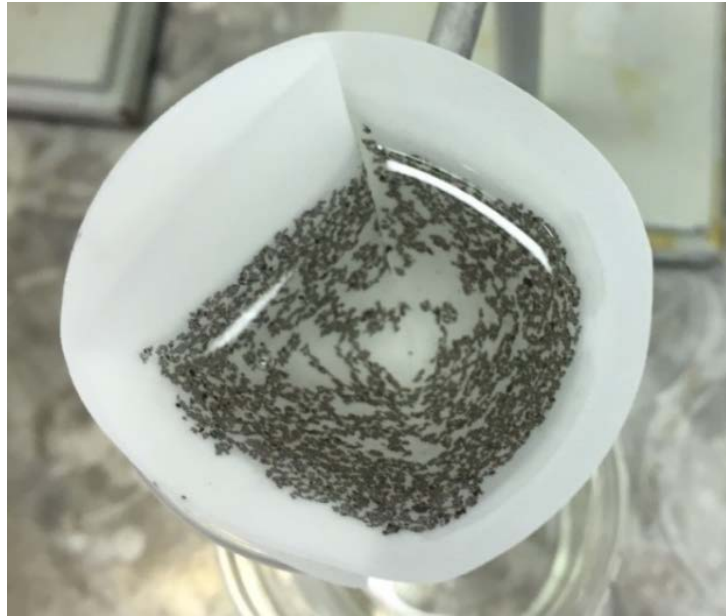
Alkuaine	1 pesu (%)	2 pesua (%)
Kulta	$0,07 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,08$
Rauta	86 ± 3	90 ± 5
Tina	34 ± 2	60 ± 6

Muiden tutkittavien metallien pitoisuuksien määrittämisessä ongelmia aiheutti uutetuista liuoksista poistuneen taustan, pääasiassa raudan, vaikutus mittaustuloksiin, jolloin uutettujen liuoksien metallipitoisuudet olivat joissakin tapauksissa suurempia kuin ennen uuttoa. Tällöin orgaanisessa faasissa ei mittauksien mukaan olisi pitänyt olla näitä metalleja, mutta silti pesuliuoksiin oli siirtynyt pieniä mitattavia määriä metalleja. Taulukon 16 perusteella havaittiin, että pesukertojen kasvaessa kullasta siirtyy hivenen enemmän pesuliuoksiin. Raudan osalta tuloksissa ei ole suurta eroa, mutta tinaa siirtyy kahdella pesulla noin 25 prosenttiyksikköä enemmän pesuliuoksiin kuin yhdellä pesulla.

5.4.4 Pelkistys ja uudelleen liuotus

Kullan pelkistämistesteissä orgaanisena faasina käytettiin dibutyylkarbitolia. Kullan pelkistämiseen orgaanisesta faasista testattiin kolmea menetelmää, ensimmäisessä menetelmässä kullan annettiin pelkistyä itsestään/ lämmityksen vaikutuksesta, toisessa menetelmässä kaliumoksalattia liuotettiin pieneen määrään ultrapuhdasta vettä, joka yhdistettiin orgaanisen faasin kanssa, ja kolmannessa menetelmässä 5 m-% L(+)-askorbiinihappoa lisättiin orgaaniseen faasiin, jonka jälkeen seosta lämmitettiin ja sekoitettiin. Kulta pelkistyi heikosti lämmityksen ja seisomisen vaikutuksesta.

Kullan saantoprosentit olivat muutaman prosentin luokkaa riippumatta lämmityksen ajasta ja sen jälkeisestä seisomisajasta. Kaliumoksalaaatin lisäämisellä kullan saantoprosentit olivat myös muutaman prosentin luokkaa, jonka lisäksi kaliumin lisääminen systeemiin aiheuttaisi ongelmia mahdollisessa prosessikierrossa.



Kuva 16. Pelkistetty kulta suodattumassa ennen termistä käsittelyä ja uudelleen liuotusta.

Kolmannessa menetelmässä 5 m-% askorbiinihappolisäyksen jälkeen reaktioastiassa havaittiin sekoittamisen jälkeen muutoksia liuoksen värissä, joka muuttui tumman harmaaksi. Lisäksi astiaan rupesi muodostumaan tummahkoa saostumaa. Seosta sekoitettiin ja lämmitettiin 60 °C hauteella pelkistymisen tehostamiseksi. Kuvassa 16 on esitetty pelkistyksessä muodostunut kultapitoinen saostuma.

Taulukossa 17 on esitetty neljän rinnakkaisnäytteen pelkistetyn saostuman koostumus. Rinnakkaisnäytteet on käsitelty samalla tavalla, paitsi parittomien rinnakkaisnäytteiden vetykloridipesujen määrä oli yksi, kun taas parillisten rinnakkaisten näytteiden vetykloridipesujen määrä oli kaksi kappaletta.

Taulukko 17. Neljän rinnakkaisen uudelleen liuotetun näytteen koostumukset, näytteiden kokonaismassa ja kullan puhtausprosentit. Parittomissa rinnakkaisnäytteissä vetykloridipesujen määrä oli yksi ja parillisissa pesujen määrä oli kaksi

Alkuaine	C29T.1 (mg)	C29T.2 (mg)	C29T.3 (mg)	C29T.4 (mg)	Keskiarvo (mg)
Au	1,846	1,795	1,764	1,700	1,78 ± 0,06
Ag	0,003	0,000	0,001	0,001	0,0015 ± 0,0011
Al	0,003	0,003	0,004	0,003	0,0031 ± 0,0004
B	0,003	0,007	0,007	0,003	0,005 ± 0,003
Cr	0,000	0,001	0,000	0,001	0,0006 ± 0,0004
Cu	0,013	0,012	0,009	0,018	0,013 ± 0,004
Fe	0,015	0,008	0,014	0,012	0,012 ± 0,003
Ni	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0008 ± 0,0004
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn	0,005	0,008	0,006	0,009	0,007 ± 0,002
m tot	1,888	1,833	1,806	1,749	1,82 ± 0,05
Kullan puhtaus %	97,74	97,88	97,66	97,23	97,6 ± 0,3

Taulukon 17 perusteella nähtiin, että kullan puhtaus oli hyvällä tasolla noin 98 % luokkaa. Lisäksi kaikkien neljän rinnakkaisnäytteen puhtaudet olivat hyvin lähellä toisiaan, joten suoritettavat uutot olivat hyvin toistettavia kullan puhtauden osalta. Taulukon 17 tuloksista havaittiin, että suurimmat epäpuhtaudet uudelleen liuotetuissa näytteissä olivat alumiini (0,2 %), kupari (0,7 %), rauta (0,7 %) ja tina (0,4 %). Raudan ja tinan määrää epäpuhtautena pystyttäneen vielä säätämään taulukon 16 pesuja optimoimalla, jolloin kullan puhtautta saadaan vieläkin parannettua. Lämmityksen ja sekoituksen ajan vaikutusta pelkistykseen saantoihin ja puhtauksiin testattiin kahdella ajalla. Lämmitysaikoina käytettiin 60 ja 240 minuuttia.

Taulukko 18. Pelkistysajan vaikutus kullan puhtauteen, saantoon sekä epäpuhtauksiin

Näyte	Pelkistysaika (min)	Kullan puhtaus %	Kullan saanto %	Epäpuhtaudet
C30T.1	60	97,83	81,80	Cu (1,2 %), Fe (0,7 %)
C30T.2	60	96,34	67,63	Cu (1,2 %), Fe (1,4 %)
C30T.3	240	98,27	60,95	Cu (0,9 %), Fe (0,5 %), B, Sn (0,2 %)
C30T.4	240	98,77	53,30	Cu (0,7 %), Sn (0,4 %), B (0,1 %)

Taulukon 18 tulosten mukaan pidempi pelkistysaika nosti hivenen kullan puhtautta, mutta samalla kullan saanto laski selkeästi. Pelkistysajan pidentyessä saostuneessa kullassa epäpuhtautena oli myös tinaa, jota ei lyhyemmällä pelkistysajalla havaittu. Lämmitys aiheutti askorbiinihapon haihtumista näyte seoksesta ja 240 minuutin pelkistyksessä lähes kaikki askorbiinihappo oli haihtunut reaktioseoksesta. Optimaaliseksi lämmitysajaksi päädyttiin valitsemaan 60 minuuttia, koska sen saanto oli parempi ja se oli paljon nopeampi toteuttaa kuin 240 minuutin pelkistys. Kuvassa 17 on prosessissa pelkistettyä kultaa upokkaassa termisen käsittelyn jälkeen.



Kuva 17. Pelkistetty kultaa suodatinpaperin hiiltämisen ja termisen käsittelyn jälkeen.

Kulta pelkistettiin liuoksesta, johon oli liuotettu 4,5 g piirilevymurskaa 45 ml 7/3 kuningasvettä.

5.4.5 Kullan liikkuvuus prosessissa

Kullan talteenoton kannalta oli tärkeää tietää, kuinka kulta liikkui eri vaiheissa sekä missä kultaa mahdollisesti poistui kierrosta. Taulukossa 19 on esitetty kullan määrät eri uuton vaiheissa. Ensimmäisessä vaiheessa kulta onnistuttiin liuottamaan lähes kokonaan piirilevymurskasta 7/3 kuningasveteen. Toisessa vaiheessa kulta oli uuttunut täysin orgaaniseen faasiin, josta poistettiin muun muassa rautaa ja tinaa pesujen avulla (katso tarkemmin taulukko 16). Kullan siirtyminen orgaanisesta faasista vetykloridipesuliuoksiin ja askorbiinihappoliuokseen oli vähäistä, alle 0,5 % luokkaa.

Taulukko 19. Neljässä rinnakkaisnäytteessä kullan liikkuminen uuttojen eri vaiheissa sekä uuttojen saantoprosentti

Liuos	C29T.1 (mg)	C29T.2 (mg)	C29T.3 (mg)	C29T.4 (mg)	keskiarvo (mg)
Näyteliuos	2,424	2,643	2,672	2,6098	2,59 ± 0,12
Uutettu näyteliuos	0,000	0,000	0,003	0,003	0,002 ± 0,002
1. HCl pesu	0,000	0,001	0,002	0,002	0,001 ± 0,001
2. HCl pesu	-	0,005	-	0,005	0,005
askorbiinihappo- liuos	0,000	0,002	0,002	0,002	0,001 ± 0,001
uudelleen liuotettu näyte	1,846	1,795	1,764	1,700	1,78 ± 0,06
saanto %	76,15	67,91	66,01	65,15	69 ± 5

Pelkistysvaiheessa kulta onnistuttiin pelkistämään 5 m- % askorbiinihapon, lämmityksen ja sekoituksen avulla saaden puhtausasteeltaan noin 98 % kultaa. Kokonaisuudessaan prosessissa kullan saannoksi saatiin noin 70 %. Kullasta noin 30 % jäi vielä orgaaniseen faasiin, joka onnistuttaneen poistamaan seuraavissa uutoissa, joissa käytetään samaa orgaanista faasia uudelleen.

5.4.6 Uutto prosessi ja sen toistettavuus

Uuttojen toistettavuus oli työn kannalta tärkeä tekijä, mikäli kyseistä menetelmää halutaan laajentaa teolliseen mittakaavaan. Prosessin toistettavuutta seurattiin koko työn ajan kaikkien määritettyjen metallien osalta. Tärkeimpänä tekijänä prosessin toistettavuudessa oli kullan puhtaus ja saanto. Taulukossa 20 on esitetty kahdesta eri puolisynteettisestä kuningasvesiliuoksesta tehtyjen rinnakkaisnäytteiden puhtaudet, saannot sekä epäpuhtaudet koko prosessin osalta.

Taulukko 20. Kahden näytteen uutto prosessin neljän rinnakkaisuuton kullan puhtaus, saanto ja epäpuhtaudet. C29T näytteissä lisätyn kullan määrä oli 2 ml ja C31T näytteissä lisätyn kullan määrä oli 4 ml

Näyte	Kullan puhtaus %	Kullan saanto %	Epäpuhtaudet
C29T.1	97,74	76,15	Ag (0,2 %), Al (0,2 %), Cu (0,7 %), Fe (0,8 %), Sn (0,3 %)
C29T.2	97,88	67,91	Al (0,2 %), B (0,4 %) Cu (0,6 %), Fe (0,4 %), Sn (0,4 %)
C29T.3	97,66	66,01	Al (0,2 %), B (0,4 %), Cu (0,5 %), Fe(0,8 %), Sn (0,3 %)
C29T.4	97,23	65,15	Al (0,2 %), B (0,2 %) Cu (1,0 %), Fe (0,7 %), Sn (0,5 %)
C31T.1	98,81	71,80	Cu (0,8 %)
C31T.2	99,01	64,92	Cu (0,6 %)
C31T.3	71,61	62,61	Cr (5,0 %), Cu (0,5 %), Fe (19,2 %), Ni (3,4 %)
C31T.4	98,53	49,87	Cu (0,9 %)
Keskiarvo	95 ± 10	66 ± 8	

Taulukon 20 tulosten perusteella kullan puhtaus vaihtelee pääsääntöisesti 97–99 % välillä ollen hyvin stabiili. Keskiarvotuloksista ja niiden virheistä havaittiin, että C31T.3 vaikutti laskevasti puhtauden ja saannon keskiarvotulokseen sekä nosti selkeästi keskihajontoja. Myös epäpuhtaudet ovat samoja eri rinnakkaisnäytteissä, joka viittaisi, että prosessi on hyvin toistettavissa. Hyvään toistettavuuteen viittasi myös se, että puolisynteettisiin näytteisiin oli lisätty eri tilavuus kultaperusliuosta, joka ei vaikuttanut puhtauteen tai saantoihin merkittävästi. Kullan saannon osalta vaihtelu on hivenen suurempaa saantojen vaihdellessa 49–76 % välissä. Kullan pelkistämisen vaihtelua pystytään vähentämään optimoimalla pelkistysajan, lämpötilaa ja askorbiinihappoliuoksen pitoisuutta.

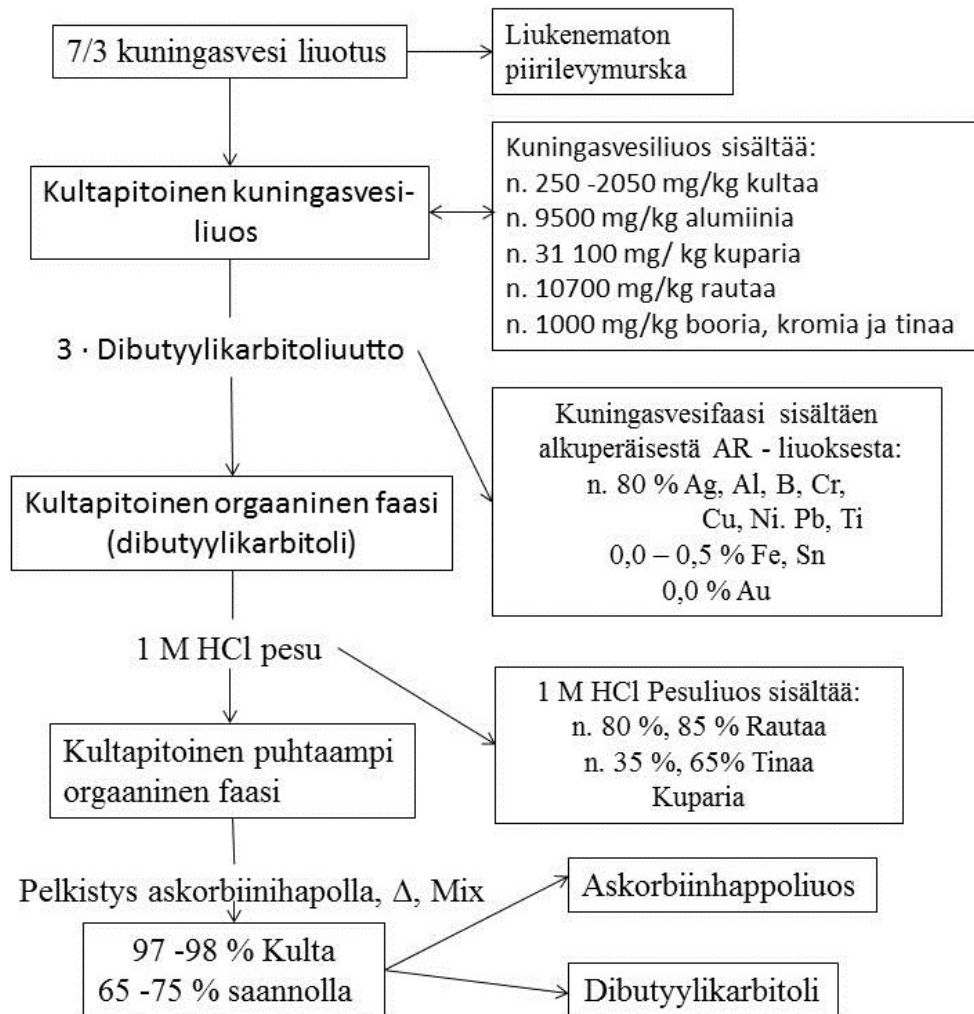
Loppuvaiheessa työtä prosessia testattiin varsinaisilla kuningasvesinäyteliuoksilla, jotka valmistettiin liuottamalla piirilevymurskaa kaksivaiheisesti kuten kappaleessa 5.2.1 Näytteen liuotus, tilavuuden ollessa 45 ml. Taulukossa 21 on esitetty varsinaisten näytteiden prosessista saadut tulokset. Varsinaisten näytteiden uutoissa ja pelkistyksissä kullan puhtaudet nousivat yli 99 % ja epäpuhtauksina uudelleen liuotetuissa näytteissä esiintyi tinaa ja kuparia. Kullan pelkistysajan saannot olivat noin 60 % luokkaa ollen hivenen matalampia kuin taulukon 20 puolisynteettisten näytteiden saantojen kanssa.

Taulukko 21. Prosessin toimivuuden testaamisessa saadut kullan puhtaudet, saannot ja epäpuhtaudet varsinaisista näytteistä

Näyte	Kullan puhtaus %	Kullan saanto %	Epäpuhtaudet
C34T	99,49	62,33	Sn (0,3 %), Cu (0,2 %)
C35T	99,30	58,17	Cu (0,5 %), Sn (0,2 %), B (0,1 %)

Varsinaisten kuningasvesinäytteiden kohdalla havaittiin, että uutovaiheessa kultaa pystyttiin konsentroimaan ilman kullan häviämistä prosessin kierrosta. Konsentroidin helpottaa uuttoa seuraavien vaiheiden toteutusta. Taulukoiden 20 ja 21 tulosten perusteella havaittiin, että suurin vaihtelu prosessissa tapahtuu kullan saannoissa. Saannot vaihtelivat työn aikana 50–80 % välillä, kun taas esimerkiksi kullan puhtaudet vaihtelivat 95,0–99,5 % välillä. Tärkeintä prosessin kannalta kuitenkin on, että kaikki

kulta pystyttiin siirtämään orgaaniseen faasiin, josta kultaa pystytään ottamaan edelleen talteen. Kuvassa 18 on esitetty vielä työssä kehitetyn uuttoprosessin kaavio ja metallien liikkuminen uuttoprosessin eri vaiheissa.



Kuva 18. Pro gradu työssä kehitetyn uuttoprosessin kaavio. Kuvassa alkuperäinen AR-liuos vastaa kuningasvesinäyteliuosta ennen uuton suorittamista.

Kultapitoinen 7/3 (v/v) kuningasvesiliuos käsiteltiin kuvan 18 mukaisesti. Kuningasveteen liukeni lähes kaikki kulta ja rauta. Lisäksi kuningasvesiliuokseen liukeni kuparia, alumiinia, booria ja tinaa. Kultapitoinen kuningasvesiliuos uutettiin kolme kertaa dibutyylikarbitolilla, johon saatiin siirtymään kokonaan kulta, lähes kokonaan rauta ja tina sekä pieniä määriä kuparia, nikkeliä ja lyijyä. Orgaaninen faasi

pestiin kahdesti 1 mol l⁻¹ vetykloridilla, johon rauta siirtyi noin 80–85 %, noin puolet tinasta ja pieniä määriä kuparia. Kulta pelkistettiin suoraan orgaanisesta faasista askorbiinihapon avulla liuosta lämmittämällä 60 °C hauteella sekä sekoittamalla tunnin ajan. Pelkistuksen avulla kultaa saatiin otettua talteen noin 65–75 % saannolla kullan puhtauden ollessa 97,0–99,5 %.

6 Yhteenveto

Kirjallisuuskatsauksen perusteella sähkö- ja elektroniikkaromu on nopeimmin kasvava yksittäinen jätefraktio, jonka kierrätysmenetelmät ovat vielä heikolla tasolla. Useissa tapauksissa piirilevyjäte kierrätetään pyrometallurgisesti, jolloin arvokkaat metallit esiintyvät yleensä kuparin epäpuhtautena. Sähkö- ja elektroniikkaromun piirilevyt sisältävät rahallisesti merkittävän määrän jalometalleja ja harvinaisia maametalleja, joka tekee etenkin piirilevyjen kierrätyksestä mielenkiintoisen kaupallisen mahdollisuuden. Kirjallisuudessa on esitetty monia potentiaalisia menetelmiä kullan talteenottoon ja puhdistukseen, joita on tutkittu etenkin kaivosteollisuuden puolella, mutta sittemmin niiden toimivuutta on testattu myös kullan talteenottoon piirilevymurskasta. Kokemukseen perustuen kullan talteenottoon menetelmäksi valittiin happoliuotukset ja neste/nesteuutot, joiden avulla lähdettiin kehittämään kullan talteenottomenetelmää piirilevymurskasta. Kirjallisuudessa yleisimmin piirilevymurska liuotettiin ja analysointimenetelminä käytettiin AAS- tai ICP-OES-menetelmää.

Työssä saatiin arvokasta tietoa kaksivaiheisen liuotuksen (typpihappo + kuningasvesi) toimivuudesta termisesti käsitellylle piirilevymurskalle, jonka avulla pystyttiin havaitsemaan metallien liukenemisen trendit eri liuotuksen vaiheissa. Kaksivaiheisen liuotuksen avulla pystyttiin vähentämään mahdollisten epäpuhtauksien määrää merkittävästi kuningasvesiliuoksesta, johon kulta liukeni. Lisäksi metallien liukenemisen tunteminen kaksivaiheisessa liuotuksessa auttoi suunnittelemaan myös muidenkin metallien talteenottoa. Kultapitoisen kuningasvesiliuoksen neste/nesteuuttojen osalta tärkein havainto oli dibutyylidikarbitolin täydellinen toimivuus

kullan uutoissa. Dibutylikarbitoliin uuttui myös lähes kokonaan rauta ja tina, jotka pystyttiin poistamaan orgaanisesta faasista kehitettyjen happopesujen avulla. Kulta onnistuttiin pelkistämään hyvin puhtaana, jopa yli 99 % puhtaudella, orgaanisesta faasista 5 m-% askorbiinihappoliuoksen avulla 60–70 % saannoilla liuotetun kullan määrästä.

Työn tarkoitus oli kehittää kullan talteenottomenetelmä piirilevymurskasta ja siinä onnistuttiin erinomaisesti saaden hyvin puhdasta kultaa melko hyvillä saannoilla. Lisäksi tulevaisuutta ajatellen prosessin todettiin olevan toimiva, koska siinä ei tarvittu esimerkiksi pH:n säätöä tai muiden reagenssien lisäämistä, jotka mahdollisesti vaikeuttaisivat mahdollisen teollisen prosessin toteuttamista. Kokonaisuudessaan prosessin jokaista vaihetta pystytään vielä optimoimaan kullan talteenoton tehokkuuden parantamiseksi sekä parantamaan etenkin orgaanisen faasin puhdistamista, joka edesauttaa orgaanisen faasin uudelleen käytettävyyttä.

7 Kirjallisuusluettelo

1. T. E. Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C. Hagelüken, B. K. Reck, S. F. Sibley ja G. Sonnemann, What Do We Know About Metal Recycling Rates?, *J. Ind. Ecol.*, **2011**, *15*, 355–366.
2. P. Tanskanen, Management and recycling of electronic waste, *Acta Mater.*, **2013**, *61*, 1001–1011.
3. R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann ja H. Böni, Global perspectives on e-waste, *Environ. Impact Assess. Rev.*, **2005**, *25*, 436–458.
4. M. Kaya, Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *Waste Manag.*, **2016**, *57*, 64–90.
5. F. Cucchiella, I. D’Adamo, S. C. Lenny Koh ja P. Rosa, Recycling of WEEEs:

- An economic assessment of present and future e-waste streams, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, *51*, 263–272.
6. D. F. C. Morris ja M. A. Khan, Application of solvent extraction to the refining of precious metals—III 1 Part II—Separation Sci., 1967, 2, 635., *Talanta*, **1968**, *15*, 1301–1305.
 7. A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici ja H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Miner. Eng.*, **2012**, *25*, 28–37.
 8. F. Cucchiella, I. D’Adamo, P. Rosa ja S. Terzi, Automotive printed circuit boards recycling: an economic analysis, *J. Clean. Prod.*, **2016**, *121*, 130–141.
 9. M. P. O’Connor, J. B. Zimmerman, P. T. Anastas ja D. L. Plata, A Strategy for Material Supply Chain Sustainability: Enabling a Circular Economy in the Electronics Industry through Green Engineering, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 5879–5888.
 10. iameco D4R Laptop, <http://www.iameco.com/d4r/product-lifecycle/>, iameco (12.1.2017).
 11. M. Buchert, A. Manhart, D. Bleher ja D. Pingel, Recycling critical raw materials from waste electronic equipment, Öko-Institut e.V. 24.2.2012 raportti, 2012, 1–40.
 12. Mitä on SER?, <http://www.serkierratys.fi/fi/kuluttajille/mitae-on-ser>, SER-Kierratys (17.11.2016).
 13. Y. Kalmykova, J. Patrício, L. Rosado ja P. E. Berg, Out with the old, out with the new – The effect of transitions in TVs and monitors technology on consumption and WEEE generation in Sweden 1996–2014, *Waste Manag.*, **2015**, *46*, 511–522.
 14. S. Kulandaisamy, J. P. Rethinaraj, P. Adaikkalam, G. N. Srinivasan ja M. Raghavan, The aqueous recovery of gold from electronic scrap, *Jom*, **2003**, *55*, 35–38.
 15. H. M. Veit, C. C. Pereira ja A. M. Bernardes, Using mechanical processing in recycling printed wiring boards, *JOM - J. Miner. Met. Mater. Soc.*, **2002**, *54*, 45–47.

16. R. Cayumil, R. Khanna, R. Rajarao, P. S. Mukherjee ja V. Sahajwalla, Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste, *Waste Manag.*, **2016**, *57*, 121–130.
17. LME Non-ferrous metals, <https://www.lme.com/metals/non-ferrous/>, London Metal Exchange (8.6.2017).
18. Markets Currencies, <https://www.bloomberg.com/markets/currencies>, Bloomberg Markets (8.6.2017) .
19. Markets Precious and Industrial Metals, <https://www.bloomberg.com/markets/commodities/futures/metals>, Bloomberg Markets (8.6.2017) .
20. Y. Zhang, S. Liu, H. Xie, X. Zeng ja J. Li, Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards, *Procedia Environ. Sci.*, **2012**, *16*, 560–568.
21. P. Hadi, M. Xu, C. S. K. Lin, C.-W. Hui ja G. McKay, Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization, *J. Hazard. Mater.*, **2015**, *283*, 234–243.
22. J. Cui ja L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *158*, 228–256.
23. H. Chandler, *Metallurgy for the Non-metallurgist*, ASM International, Materials Park, OH, **1998**, 62.
24. J. O. Marsden ja C. I. House, *Chemistry of Gold Extraction*, Society of Mining Metallurgy & Exploration, Littleton, **2006**, vol. 2nd ed, 19–25.
25. W. M. Haynes ja D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry an physics: a ready-reference book of chemical an physical data*, CRC Press, Boca Raton, FL, 91st edition., **2010**, 3-28 -3-29, 3-168 -3-169, 3-366 -3-367, 3-406 -3-407, 4-15 -4-16, 4-146, 8-87 -8-110.
26. C. W. Corti ja R. J. Holliday, Commercial aspects of gold applications: From materials science to chemical science, *Gold Bull.*, **2004**, *37*, 20–26.
27. J. Cui ja E. Forsberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic

- equipment: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2003**, *99*, 243–263.
28. M. G. Aylmore ja D. M. Muir, Thiosulfate leaching of gold—A review, *Miner. Eng.*, **2001**, *14*, 135–174.
 29. U. Jadhav ja H. Hocheng, Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 14574.
 30. A. G. Chmielewski, T. S. Urbtiski ja W. Migdal, Separation technologies for metals recovery from industrial wastes, *Hydrometallurgy*, **1997**, *45*, 333–344.
 31. P. M. H. Petter, H. M. Veit ja A. M. Bernardes, Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones, *Waste Manag.*, **2014**, *34*, 475–482.
 32. B. H. Jung, Y. Y. Park, J. W. An, S. J. Kim, T. Tran ja M. J. Kim, Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di-N-butyl ether (dibutyl carbitol), *Hydrometallurgy*, **2009**, *95*, 262–266.
 33. R. Montero, A. Guevara ja E. la Torre, Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique, *J. Earth Sci. Eng.*, **2012**, *2*, 590–595.
 34. I. De La Calle, N. Cabaleiro, M. Costas, F. Pena, S. Gil, I. Lavilla ja C. Bendicho, Ultrasound-assisted extraction of gold and silver from environmental samples using different extractants followed by electrothermal-atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.*, **2011**, *97*, 93–100.
 35. I. V. Kubrakova, G. V. Myasoedova, T. V. Shumskaya, T. F. Kudinova, E. A. Zakharchenko ja O. B. Mokhodoeva, Determination of Trace Noble Metals in Natural Samples Using Hyphenated Methods, *Journal of Analytical Chemistry*, **2005**, *60*, 475–479.
 36. G. Hilson ja A. J. Monhemius, Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?, *J. Clean. Prod.*, **2006**, *14*, 1158–1167.
 37. P. P. Sheng ja T. H. Etsell, Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia., *Waste Manag. Res.*, **2007**, *25*, 380–383.
 38. S. Syed, Recovery of gold from secondary sources-A review, *Hydrometallurgy*,

- 2012**, 115–116, 30–51.
39. J. W. Hill ja T. A. Lear, Recovery of Gold from Electronic Scrap, *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 802.
 40. N. R. Das ja S. N. Bhattacharyya, Solvent extraction of gold, *Talanta*, **1976**, 23, 535–540.
 41. V. Lenher ja C. H. Kao, Studies on the Chemistry of Gold, *J. Phys. Chem.*, **1925**, 30, 126–129.
 42. I. V. Mironov, Some additional aspects of gold(III) extraction by dibutyl carbitol, *Hydrometallurgy*, **2013**, 133, 15–22.
 43. A. Diamantatos ja A. A. Verbeek, Method for the separation of platinum, palladium, rhodium, iridium and gold by solvent extraction, *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 91, 287–294.
 44. A. E. Hubert ja T. T. Chao, Determination of gold, indium, tellurium and thallium in the same sample digest of geological materials by atomic-absorption spectroscopy and two-step solvent extraction, *Talanta*, **1985**, 32, 568–570.
 45. N. Das ja S. N. Bhattacharyya, Separation of gold from lead-rich minerals for neutron-activation analysis, *Talanta*, **1974**, 21.
 46. R. Alén, *Kokoelma orgaanisia yhdisteitä ominaisuuudet ja käyttökohteet*, Raimo Alén ja Consalen Consulting, Helsinki, 1st edition., **2009**, 276,424.
 47. A. D. Dwivedi, S. P. Dubey, S. Hokkanen, R. N. Fallah ja M. Sillanpää, Recovery of gold from aqueous solutions by taurine modified cellulose: An adsorptive-reduction pathway, *Chem. Eng. J.*, **2014**, 255, 97–106.
 48. M. Iglesias, E. Anticó ja V. Salvadó, Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 381, 61–67.
 49. C. P. Gomes, M. F. Almeida ja J. M. Loureiro, Gold recovery with ion exchange used resins, *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, 24, 35–57.
 50. R. Fan, F. Xie, X. Guan, Q. Zhang ja Z. Luo, Selective adsorption and recovery of Au(III) from three kinds of acidic systems by persimmon residual based bio-

- sorbent: A method for gold recycling from e-wastes, *Bioresour. Technol.*, **2014**, *163*, 167–171.
51. A. C. Grosse, G. W. Dicoski, M. J. Shaw ja P. R. Haddad, Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review), *Hydrometallurgy*, **2003**, *69*, 1–21.
 52. D. M. Muir, A review of the selective leaching of gold from oxidised copper–gold ores with ammonia–cyanide and new insights for plant control and operation, *Miner. Eng.*, **2011**, *24*, 576–582.
 53. H. Zhang ja D. B. Dreisinger, The adsorption of gold and copper onto ion-exchange resins from ammoniacal thiosulfate solutions, *Hydrometallurgy*, **2002**, *66*, 67–76.
 54. N. Das, Recovery of precious metals through biosorption - A review, *Hydrometallurgy*, **2010**, *103*, 180–189.
 55. M. Arshadi, S. M. Mousavi ja P. Rasoulnia, Enhancement of simultaneous gold and copper recovery from discarded mobile phone PCBs using *Bacillus megaterium*: RSM based optimization of effective factors and evaluation of their interactions, *Waste Manag.*, **2016**, *57*, 158–167.
 56. J. T. Nivaldo, *Chemistry A Molecular Approach*, Pearson Education, Inc., New Jersey, 2nd editon, **2011**, 1028–1029.
 57. R. R. Moskalyk ja A. M. Alfantazi, Review of copper pyrometallurgical practice: Today and tomorrow, *Miner. Eng.*, **2003**, *16*, 893–919.
 58. J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry A Practical Guide*, Wiley-VCH, Weinheim, 1st edition., **2001**, 1–97.
 59. M. I. Jeffrey ja S. D. Brunt, The quantification of thiosulfate and polythionates in gold leach solutions and on anion exchange resins, *Hydrometallurgy*, **2007**, *89*, 52–60.
 60. A. Alzate, M. E. López ja C. Serna, Recovery of gold from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using ammonium persulfate, *Waste Manag.*, **2015**.
 61. A. Sanz-Medel ja R. Pereiro, in *Atomic Absorption Spectrometry: An*

Introduction, Momentum Press, New York, **2014**, 21–84.

62. D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*, W.H. Freeman and company, New York, **2010**, 396, 479–498.
63. E. Carasek, A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples., *Talanta*, **2000**, *51*, 173–8.
64. R. R. Barefoot ja J. C. Van Loon, Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold, *Talanta*, **1999**, *49*, 1–14.