

Kuparin, hopean ja palladiumin talteenotto piirilevyjätteestä

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Uusiutuvat luonnonvarat

ja elinympäristön kemia

Essi Korhonen

12.12.2017

Tiivistelmä

Tutkielmassa käsitellään rikkihapon käyttöä sähkö- ja elektroniikkaromuun kuuluvan piirilevyjätteen liuotuksessa ja rikkihappoon liuenneiden metallien talteenottoa erilaisin menetelmin. Sähkö- ja elektroniikkaromu on pian maailman suurimmaksi kasvava jätevirta, jolla on sekä ympäristöllisiä että taloudellisia vaikutuksia, jos romun sisältämiä metalleja ei saada kierrätettyä. Elektroniikkalaitteiden piirilevyt sisältävät noin 60 % metalleja, joiden talteenottamiseksi on lähiaikoina tehty paljon tutkimusta. Piirilevyjen sisältämiä arvokkaita metalleja ovat erityisesti kulta, hopea, palladium ja platina. Rikkihappo on yleisin teollisuudessa käytetty happoliuotin, joka liuottaa hyvin varsinkin kuparia. Rikkihappoliuotus kuuluu hydrometallurgisiin menetelmiin, jotka ovat taloudellisia verrattuna paljon käytettyihin pyrometallurgisiin menetelmiin. Rikkihaposta voidaan talteenottaa metalleja monenlaisilla menetelmillä kuten elektrolyysillä, metallisieppareilla, ioninvaihtajilla ja neste-nesteuutoilla.

Piirilevyjen sisältämien metallien talteenottamiseksi ollaan kehittämässä kolmivaiheista liuotusprosessia, jossa saataisiin tehokkaasti talteen piirilevyjen sisältämät metallit kuten kulta, hopea, palladium ja kupari. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa pyritään liuottamaan mahdollisimman paljon kuparista rikkihappoon, toisessa vaiheessa muun muassa hopea ja palladium typpihappoon ja viimeisessä vaiheessa kulta ja jäljelle jääneet metallit kuningasveteen. Tässä tutkimusprojektissa pyrittiin optimoimaan prosessin ensimmäinen vaihe eli rikkihappoliuotus. Lisäksi tutkittiin kuparin talteenottoa rikkihappoliuoksesta elektrolyytisesti sekä hopean ja palladiumin talteenottoa metallisieppareiden avulla.

Esipuhe

Pro gradu – tutkielma ja erikoistyö on tehty Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella vuoden 2017 kesälukukauden ja syyslukukauden aikana. Erikoistyö on osa Uusiutuvien luonnonvarojen ja elinympäristön kemian osaston projektia ”Sähkö- ja elektroniikkaromusta raaka-aineeksi”, jossa tutkitaan sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätystä hydrometallurgisin keinoin. Projektissa tutkitaan piirilevyjen liuottamista kolmivaiheisella liotussarjalla, ja liuotuksen jälkeistä metallien talteenottoa kolmesta eri happotaustasta. Aiheekseni valikoitui liuotuksen ensimmäisen vaiheen, rikkihappoliuotuksen, tutkiminen ja rikkihappoon liukenevien metallien talteenotto. Työn ohjaajana toimi dosentti Ari Väisänen.

Materiaali kirjalliseen osaan on kerätty pääosin hakukoneilla Google, Google Scholar ja Scifinder. Käytettyjä hakusanoja olivat muun muassa *hydrometallurgy*, *electronic waste*, *sulfuric acid leaching*, *metal scavenger* ja *metal recovery*.

Haluan kiittää ohjaajaani Ari Väisästä mielenkiintoisesta aiheesta ja hyvästä ohjauksesta. Kiitos Elina Hautakankaalle, joka on auttanut käytännön asioissa laboratoriotyöskentelyssä. Kiitos koko Team Väisäselle ja erityisesti SERRA-projektissa kanssani työskennelleille Joonalle Rajahalmeelle, Sanna Kankaalle, Juuso Järviselle ja Anni Manniselle. Sannalle erityiskiitos vertaistuesta kirjoitusprosessin aikana. Kiitos Jannelle ja kaikille läheisilleni, jotka olette tukeneet minua gradun ja erikoistyön tekemisessä.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo.....	iii
Käytetyt lyhenteet.....	v
KIRJALLINEN OSA	
1 Johdanto	1
2 Elektroniikkajäte	3
2.1 Määritelmä.....	3
2.2 Elektroniikkajätteen koostumus.....	5
2.2.1 Metallit	6
2.2.2 Muovit	8
2.2.3 Myrkylliset aineet.....	9
2.3 Piirilevyt	9
3 Piirilevyjen kierrättäminen.....	11
3.1 Esikäsittely	11
3.2 Ei-metallisen jakeen käsittely	13
3.2.1 Fysikaaliset prosessit	13
3.2.2 Kemiaaliset prosessit.....	14
3.3 Metallijakeen käsittely	15
3.3.1 Talteenotettavien metallien valinta	15
3.3.2 Pyrometallurgia	15
3.3.3 Hydrometallurgia.....	16
3.3.4 Biometallurgia	18
4 Rikkihappo	18
4.1 Rikkihapon ominaisuuksia	18
4.2 Rikkihapon valmistusprosessi ja käyttö teollisuudessa	19
5 Piirilevyjen rikkihappoliuotus.....	21
5.1 Piirilevyjen liuottaminen rikkihapolla ja vetyperoksidilla.....	21
5.2 Rikkihappoliuotus verrattuna muihin happoliuotuksiin	22
5.3 Rikkihappoliuotukseen vaikuttavat tekijät.....	23
5.3.1 Rikkihapon konsentraatio	25
5.3.2 Vetyperoksidi	27
5.3.3 Kiinteä-nestesuhde	28
5.3.4 Partikkelikoko.....	28
5.3.5 Lämpötila	30
5.3.6 Kontaktiaika ja sekoitusnopeus	31

6	Metallien talteenotto rikkihaposta	32
6.1	Elektrolyyttinen talteenotto	33
6.1.1	Elektrolyysin perusperiaate	33
6.1.2	Metallien talteenotto rikkihaposta elektrolyyttisesti.....	35
6.2	Metallisiepparit	38
6.2.1	Silia <i>MetS</i> -metallisiepparit	39
6.2.2	Smopex-metallisiepparit.....	41
6.3	Ioninvaihto	42
6.3.1	Ioninvaihdon perusperiaate	42
6.3.2	Kationiset ioninvaihtajat.....	43
6.3.3	Anioniset ioninvaihtajat	44
6.3.4	Ioninvaihto rikkihappotaustassa.....	45
6.4	Neste-nesteuutot.....	47
6.4.1	Neste-nesteuuttojen perusperiaate.....	47
6.4.2	Esimerkkejä neste-nesteuuton käytöstä rikkihappotaustassa.....	48
6.5	Sementointi.....	50
KOKEELLINEN OSA		
7	Tutkimusmateriaali, reagenssit ja laitteistot.....	51
8	Rikkihappoliuotus.....	55
8.1	Lämpötilan vaikutus.....	55
8.2	Kiinteä-nestesuhteen vaikutus	59
8.3	Vetyperoksidin vaikutus.....	61
8.4	Rikkihapon konsentraation pienentäminen	63
8.5	Liutussarjat ja rikkihappoon liukenevien metallien osuus metallien kokonaispitoisuuksista	66
9	Kuparin elektrolyysi.....	69
10	Hopean ja palladiumin talteenotto Silia <i>MetS</i> -metallisieppareilla.....	72
11	Yhteenvedo.....	76
12	Kirjallisuus.....	79

Käytetyt lyhenteet

ABS	Akryylinitriilibutadieenistyreeni
AR	Kuningasvesi, HNO ₃ :HCl 1:3
HIPS	Polystyreeni
IX	<i>Ion exchange</i> ioninvaihto
m-%	Massaprosentti
m/V %	Massan suhde tilavuuteen (%)
PBB	Polybromattu bifenoli
PBDE	Polybromattu difenyylietteri
PCB	<i>Printed circuit board</i> piirilevy
rpm	<i>Revolutions per minute</i> kierrosta minuutissa
SER	Sähkö- ja elektroniikkaromu
TBP	Tributyylifosfaatti
til-%	Tilavuusprosentti
WEEE	<i>Waste of electronic and electric equipment</i> Sähkö- ja elektroniikkaromu

KIRJALLINEN OSA

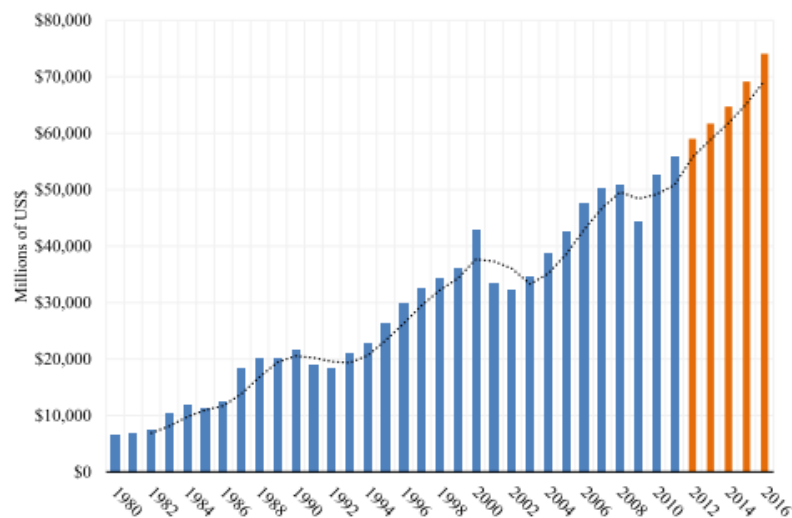
1 Johdanto

Kiertotalouden ideana on käyttää resursseja kestäväällä tavalla eli luomalla tuotteiden elinkaarista mahdollisimman pitkiä ja suljettuja. Tämä mahdollistetaan tuotteilla, jotka valmistetaan resurssitehokkaasti, säilyttävät arvonsa käytön aikana, ja jotka voidaan kierrättää uudelleen resursseiksi. Kaikki lähtee liikkeelle tuotesuunnittelusta, jolloin suunnitellaan tuotteen koko elinkaari valmistuksesta markkinoille ja käytön jälkeiseksi sekundäärimateriaaliksi, tuottaen mahdollisimman vähän jätettä. Kiertotaloudesta saadut hyödyt ovat sekä ympäristöllisiä että taloudellisia. Euroopan komissio julkaisi vuonna 2015 kiertotalouspaketin, joka toimeenpannaan vuosina 2016 ja 2017. Suunnitelman mukaan raakamateriaaleista, tuotteista ja jätteistä pyritään saamaan mahdollisimman suuri hyöty vähentäen samalla energiankulutusta ja kasvihuonekaasupäästöjä. EU:n tavoitteena on esimerkiksi pystyä kierrättämään 65 % kunnallisjätteestä ja 75 % pakkausmateriaaleista vuoteen 2030 mennessä.^{1,2}

Sähkö- ja elektroniikkaromu (SER, englanniksi *Waste of electric -electronic equipment, WEEE*) on yksi nopeimmin kasvavista jätevirroista maailmassa. On arvioitu, että vuosittain syntyy noin 45 miljoonaa tonnia sähkö- ja elektroniikkajätettä.³ Elektroniikkalaitteiden nopea kehitys ja lyhyt käyttöikä aiheuttavat niistä syntyvän jätteen määrän kasvavan vuosittain jopa 3-5 %. Laitteet sisältävät suuren määrän sekä arvokkaita metalleja että haitallisia yhdisteitä, joten tarve kehittää uusia käsittelymenetelmiä on suuri. Tähän mennessä suurin osa sähkö- ja elektroniikkaromusta on päätynyt kaatopaikoille tai kuljetettu kehittyviin maihin, kuten Kiinaan, Intiaan tai Ghanaan, jossa romua käsitellään puutteellisesti ja vaaraa sekä ympäristölle että terveydelle aiheuttaen. Esimerkiksi Kiinassa on havaittu veren lyijyjarvojen nousua lapsilla, jotka asuvat

elektroniikkajätettä kierrättävässä kaupungissa.⁴⁻⁶

Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden sisältämät piirilevyt sisältävät noin 70 % metalleja, joiden kierrättäminen toisi sekä suuren taloudellisen hyödyn että vähentäisi ympäristön kuormittumista raskasmetalleilla ja muilla myrkyllisillä aineilla. Monien metallien osuus piirilevyissä voi olla jopa suurempi kuin niiden osuus malmeissa. Piirilevyjen tuotanto jatkaa koko ajan kasvamistaan (kuva 1), ja teknologian kehitys muuttaa koko ajan elektroniikkalaitteiden ja piirilevyjen materiaalisältöä. Piirilevyjen kierrätystä erilaisin menetelmin, kuten pyrometallurgisesti ja hydrometallurgisesti, on tutkittu paljon. Rikkihappo on yleisin teollisuudessa käytetty happo, joka soveltuu metallien, varsinkin kuparin, liuottamiseen piirilevyistä. Liuottamisen jälkeen metallit täytyy vielä erottaa toisistaan mahdollisimman puhtaina käyttäen erilaisia selektiivisiä erotusmenetelmiä. Esimerkiksi kuparin elektrolyyttinen talteenotto on yleisesti käytetty menetelmä. Kiertotalouden ajattelutapaan sähkö- ja elektroniikkajätteen kierrättämiseen ja metallien talteenottoon käytettävien prosessienkin tulisi olla kiertotaloutta kannattavia eli aineiden tulisi kiertää prosessissa tuottaen mahdollisimman vähän käyttökelpotonta jätettä.



Kuva 1: Piirilevyjen maailmanlaajuisen tuotannon kasvu vuosina 1980 – 2010 ja ennuste vuosille 2012 – 2016.⁷

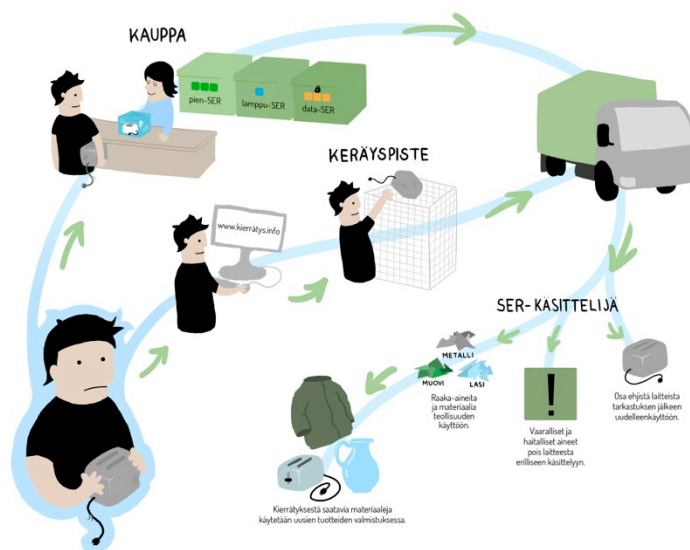
2 Elektroniikkajäte

2.1 Määritelmä

Euroopan unionin antaman direktiivin 2012/19/EU *Sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta*⁸ tavoitteena on edistää jätteiden uudelleenkäyttöä, keräämistä ja kierrätystä, ja näin vähentää kaatopaikoille päätyvän sähkö- ja elektroniikkaromun määrää. Direktiivin mukaa sähkö- ja elektroniikkalaitteilla tarkoitetaan ”laitteita, jotka tarvitsevat sähkövirtaa tai sähkömagneettisia kenttiä toimiakseen kunnolla, sekä laitteita, joita käytetään kyseisten virtojen ja kenttien tuottamiseen, siirtämiseen ja mittaamiseen, ja jotka on suunniteltu käytettäväksi enintään 1000 voltin vaihtojännitteellä ja enintään 1500 voltin tasajännitteellä”. Sähkö- ja elektroniikkalaiteromulla tarkoitetaan ennalta mainitun määritelmän mukaisesti ”sähkö- ja elektroniikkalaitteita, jotka ovat jätettä, mukaan lukien kaikki komponentit, osakokoonpanot ja kulutusosat, jotka ovat osa tuotetta silloin, kun se poistetaan käytöstä.”. Direktiivi määrittelee 10 SER-kategoriaa, jotka on esitetty taulukossa 1. Direktiivin mukaan kunkin EU:n jäsenvaltion on huolehdittava, että mahdollisimman suuri osa SER:sta päätyy asianmukaisesti keräyksiin ja siten kierrätyslaitoksiin kaatopaikkojen sijaan. Suomessa käytetyt sähkö- ja elektroniikkalaitteet saa palauttaa ilmaiseksi kierrätyspisteisiin tai romua vastaanottaviin kauppoihin (kuva 2).

Taulukko 1: EU-direktiiviin 2012/19/EU kuuluvat sähkö- ja elektroniikkalaitteiden luokat sekä esimerkkejä luokkiin kuuluvista laitteista⁸

Nro.	Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden luokat	Esimerkkejä luokkaan kuuluvista laitteista
1	Suuret kodinkoneet	Jääkaapit, sähköliedet
2	Pienet kodinkoneet	Pölynimurit, leivänpaahtimet, kellot
3	Tieto- ja teletekniset laitteet	Tietokoneet, puhelimet, laskimet
4	Kuluttajaelektroniikka ja aurinkosähköpaneelit	Radiot, televisiot, soittimet
5	Valaistuslaitteet	Loisteputkivalaisimet lukuun ottamatta kotitalouksien valaisimia
6	Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (lukuun ottamatta suuria kiinteitä teollisuuden työkoneita)	Porat, ruohonleikkurit
7	Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet	sähköjunat, videopelit, urheilutietokoneet
8	Lääkinnälliset laitteet (lukuun ottamatta siirteitä ja infektoituvia tuotteita)	Sädehoitolaitteet, analysaattorit, pakastimet
9	Tarkkailu- ja valvontalaitteet	Paloilmaisimet, termostaatit
10	Automaatit	Raha-automaatit, erilaiset tuoteautomaatit

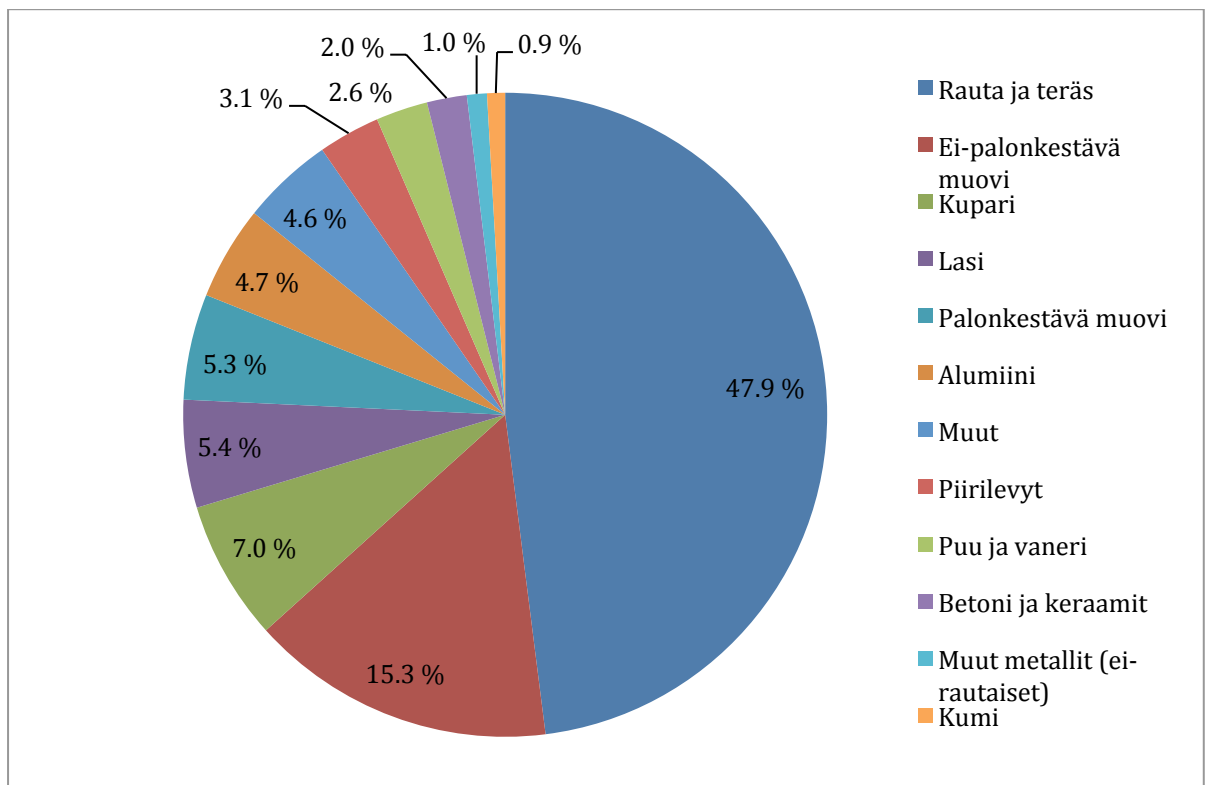


Kuva 2: SER-kiertokulku.⁹

2.2 Elektroniikkajätteen koostumus

30 % sähkö- ja elektroniikkaromusta koostuu kodinkoneista, kuten pesukoneista, kuivaajista, pölynimureista ja leivänpaahtimista. Jääkaapit muodostavat 20 % SER:sta. Loput romusta koostuu tietokoneista, puhelimista ja tulostimista (15 %), DVD-soittimista, äänentoistolaitteista ja radioista (15 %), televisioista (10 %) ja näytöistä (10 %).¹⁰

SER:n sisältämät materiaalit on lajiteltu kuvassa 3. SER sisältää pääosin metalleja, muoveja ja keraameja. Metalleista ja metalliseoksista elektroniikkaromussa on eniten rautaa, terästä ja kuparia.¹¹ Osa materiaaleista on myös myrkyllisiä. Sähkö- ja elektroniikkalaitteissa käytetään ainakin 57 eri alkuainetta, epämetalleja, puolimetalleja ja metalleja.¹⁰



Kuva 3: Elektroniikkajätteen koostumus (m-%).¹¹

2.2.1 Metallit

Morf *et al.*¹² määrittivät pienten sähkö- ja elektroniikkalaitteiden metallipitoisuuksia (Taulukko 2). Tutkimuksessa käytetyt laitteet olivat 48 % tietokoneita, 37 % video- ja äänentoistolaitteita ja 15 % pieniä kodinkoneita. Eniten laitteet sisälsivät rautaa (360000 mg/kg). Myös alumiinia, kuparia ja nikkeliä on paljon sähkö- ja elektroniikkalaitteissa.

Taulukko 2: Pienikokoisen sähkö- ja elektroniikkalaiteromun alkuainepitoisuuksia¹²

Alkuaine	Keskiarvopitoisuus ja keskihajonta (mg/kg)
Alumiini	49000 ± 4000
Antimoni	1700 ± 200
Lyijy	2900 ± 500
Kadmium	180 ± 50
Kromi	9900 ± 1700
Rauta	360000 ± 10000
Kupari	41000 ± 3000
Nikkeli	10300 ± 1600
Elohopea	0,68 ± 0,22
Sinkki	5100 ± 800
Tina	2400 ± 100
Kloori	9600 ± 1400
Fosfori	360 ± 220

Cucchiella *et al.*⁴ mukaan 56 % puhelimien kierrätyksen tuotosta tulee kullasta. Palladiumista saadaan 15 %, platinasta ja koboltista 7 %, hopeasta 5 % ja muoveista ja kuparista 3 % tuotosta. Televisioiden LED- tai LCD-näyttöjen kierrättämisen tuotosta 42 % saadaan kuparista, 36 % kullasta, 10 % palladiumista, 7 % muoveista, 3 % tinasta ja 2 % hopeasta. Taulukossa 3 on esitetty Reuter *et al.*¹³ kokoelma piirilevyjen, puhelimien, DVD-soittimien

ja laskinten sisältämistä metallien arvo-osuuksista. Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden moninaisuudesta huolimatta voidaan sanoa, että noin puolet laitteiden arvosta saadaan niiden sisältämästä kullasta. Kuitenkin arvottomampienkin metallien ja materiaalien kierrättäminen on hyödyllistä, jos niitä on laitteissa suurina määrinä. On arvioitu, että kokonaisuudessaan sähkö- ja elektroniikkaromun kierrättämisestä saatavat tuotot voivat olla jopa 3,67 biljoonaa euroa. Kannattavimpia laitteita kierrättää ovat älypuhelimet, LCD- ja LED-tv:t sekä katodisädeputki- ja LCD-näytöt.⁴ Taulukkoon 4 on koottu tämänhetkisiä markkinahintoja metalleille. Hinnoista havaitaan, että arvokkaimpia metalleja ovat kulta, palladium ja platina.

Taulukko 3: Metallien arvo-osuuksia eri laitteissa¹³

Laite	Rauta	Alumiini	Kupari	Hopea	Kulta	Palladium
Piirilevy	0 %	13 %	13 %	5 %	69 %	12 %
Puhelin	0 %	0 %	6 %	11 %	71 %	11 %
DVD-soitin	15 %	3 %	30 %	5 %	42 %	5 %
Laskin	1 %	4 %	10 %	6 %	76 %	3 %

Taulukko 4: Metallien markkinahinnat. Tulokset on muutettu 7.11.2017 päivän valuuttakurssin mukaan yksiköstä USD/ozt yksikköön €/kg^{14,15}

Alkuaine	Arvo (€/kg)
Alumiini	2,27
Hopea	427,14
Kulta	35401,87
Kupari	7,26
Lyijy	2,59
Nikkeli	13,18
Palladium	27761,31
Platina	25635,00
Sinkki	3,42
Tina	20,67

2.2.2 Muovit

Muoveja käytetään elektroniikkalaitteissa eristävyytensä, vahvuutensa, kestävyytensä ja joustavuutensa vuoksi. Niitä käytetään sekä laitteiden ulkokuorissa että sisällä elektroniikassa. Muovien kierrättämisen ongelmana on niiden tunnistaminen ja lajittelu, sillä eri polymeerejä käytetään eri käyttötarkoituksiin, ja uudelleen käyttöä varten ne tulisi erotella mahdollisimman puhtaina. Sähkö- ja elektroniikkalaitteet sisältävät monenlaisia muoveja, kuten eristäviä polyetyyleeniä ja polyvinyyliä, ja iskunkestäviä akryylinitriilibutadieenistyreeniä (ABS) ja polystyreeniä (HIPS). Yleisimpiä muovihartseja elektroniikkalaitteissa ovat kertamuovit, kuten bakeliitti ja epoksihartsi, sekä kestumuovit polyetyyleeni ja nylon.¹⁶

2.2.3 Myrkylliset aineet

SER voi sisältää jopa 1000 erilaista ainetta, joista useat ovat myrkyllisiä. Myrkyllisiä aineita sisältäviä komponentteja ovat esimerkiksi piirilevyt, kaapelit, elohopeakytkimet, patterit, kondensaattorit, sensorit ja liittimet. EU on direktiivillä 2011/65/EU tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa rajoittanut myrkyllisten aineiden, kuten lyijyn, elohopean, arseenin, kadmiumin, seleenin ja kromi(VI):n käyttöä.¹⁷ Kaatopaikkojen lyijystä jopa 40 % on peräisin kuluttajaelektronikkajätteestä. Lyijyä on käytetty piirilevyjen juotoksissa sekä televisioiden katodisädeputkissa, mutta nykyään tinalyijyjuotosten lyijy pyritään korvaamaan esimerkiksi hopealla ja kuparilla. Elohopeaa on käytetty termostaateissa ja sensoreissa. Kytkimet, liittimet ja piirilevyt sisältävät kadmiumia, ja kuudenarvoista kromia löytyy korroosiota estävistä metallipinnoitteista. Polybromattuja bifenoleja (PBB) ja difenyyliettereitä (PBDE) löytyy liittimien, piirilevyjen ja muovikuorien palonestoaineista.¹⁶

2.3 Piirilevyt

Lähes kaikki elektroniset laitteet sisältävät piirilevyjä (eng. *printed circuit board, PCB*). Sähkö- ja elektroniikkaromusta noin 3 massaprosenttia on piirilevyjä (kuva 3). Piirilevyjen tarkoitus on tukea mekaanisesti ja yhdistää sähköisesti laitteiden elektronisia komponentteja. Piirilevyt voidaan jakaa korkealaatuisiin, keskilaatuisiin ja matalalaatuisiin (eng. *high grade, medium grade, low grade*) piirilevyihin. Korkealaatuisia piirilevyjä käytetään esimerkiksi tietokoneiden keskusyksiköissä ja älypuhelimissa, keskilaatuisia tietokoneissa ja kannettavissa tietokoneissa, ja matalalaatuisia televisioissa, näytöissä ja tulostimissa. Piirilevyjä on kolmenlaisia: yksipuolisia, kaksipuolisia tai monikerroksisia. Levyt voivat olla jäykkiä, joustavia tai niiden yhdistelmiä. Piirilevyt koostuvat eristävästä alustasta,

alustan päälle tai sisälle kiinnitetyistä sähköä johtavista virtapiireistä, ja niihin liitetyistä komponenteista. Alustan materiaali voi olla esimerkiksi palonkestävää lasikuiduilla vahvistettua epoksihartsia FR4 tai paperilla vahvistettua fenolihartsia FR2. Sähköä johtavat piirit valmistetaan useimmiten kuparista, jonka suojaamiseen käytetään nikkeliä, hopeaa, tinaa, tina-lyijyseosta tai kultaa. Piirilevyihin yhdistettäviä komponentteja ovat muun muassa sirut, liittimet ja kondensaattorit. Piirilevyjen metallipitoisuudet vaihtelevat, koska erilaisten komponenttien metallipitoisuudet vaihtelevat.¹⁸

Piirilevyt koostuvat polymeereistä, keraameista ja metalleista. Polymeerit ovat muoveja, joita käytetään piirilevyjen suojaamiseen. Keraameista piirilevyissä käytetään eniten silikaa ja alumiinioksidia. Metallit sisältävät sekä myrkyllisiä että arvokkaita metalleja.¹⁸ Koska elektroniikkalaitteet kehittyvät koko ajan monimutkaisemmiksi ja pienemmiksi, muuttuvat myös piirilevyt ja niiden sisältämät materiaalit. Yamane *et al.*¹⁹ tutkivat puhelinten ja tietokoneiden piirilevyjen koostumusta. Puhelimien piirilevyt ovat monikerroksisia ja niiden sisältämä kupari on hartsikerrosten välissä. Tietokoneiden piirilevyt koostuvat yhdestä kerroksesta. Puhelimien piirilevyt sisälsivät 63 m-% metalleja, 24 m-% keraameja ja 13 m-% polymeerejä. Tietokoneiden piirilevyt sisälsivät 45 m-% metalleja, 28 m-% keraameja ja 27 m-% polymeerejä.¹⁹

Piirilevyjen kierrättäminen on kannattavaa ja taloudellista varsinkin suuren metallijakeen vuoksi. Suuren arvokkaiden metallien ja kuparin määrän vuoksi piirilevyt ovat hyvä sekundäärimateriaalin lähde. Esimerkiksi jalometalleja, kuten kultaa ja hopeaa, voi piirilevyissä olla suurempina pitoisuuksina kuin primäärilähteissä. Perusmetalleja käytetään piirilevyissä niiden sähkönjohtavuuden takia. Perusmetalleista kuparilla on paras johtokyky, ja kuparia käytetään piirilevyissä metalleista eniten. Kun arvioidaan piirilevyjen kuparipitoisuudeksi keskimäärin 33 %, sisältää 1000 kg piirilevyjä 330 kg kuparia. Yamane *et al.*¹⁹ määrittivät puhelinten piirilevyjen kuparipitoisuudeksi 34,5 m-% ja tietokoneiden piirilevyjen pitoisuudeksi 20 m-%. Arvokkaita metalleja piirilevyissä saattaa olla alle 1 m-%, mutta ne luovat silti suurimman osan

piirilevyjen kierrätysarvosta. Kulta ja hopeaa käytetään ohuina kerroksina estämässä hapettumista. Taulukkoon 5 on koottu eri laitteissa käytettyjen piirilevyjen metallipitoisuuksia. Eri laitteiden välillä on selkeästi pieniä eroja metallikoostumuksessa.¹⁹

Taulukko 5: Puhelimien ja tietokoneiden piirilevyjen metallien massaosuuksia

	Pitoisuus tietokoneiden piirilevyissä (m-%) ¹⁹	Pitoisuus puhelimien piirilevyissä (m-%) ¹⁹	Pitoisuus tulostimien piirilevyissä (m-%) ²⁰
Alumiini	0,26	5,7	7,06
Hopea	0,21	0,16	0,01
Kulta	0	0,13	0,007
Kupari	34,49	20,19	19,19
Lyijy	1,87	5,53	1,01
Nikkeli	2,63	0,43	5,35
Rauta	10,57	7,33	3,56
Sinkki	5,92	4,48	0,73
Tina	3,39	8,83	2,03

3 Piirilevyjen kierrättäminen

3.1 Esikäsittely

Piirilevyjen kierrättämisen ensimmäisessä vaiheessa erilaiset komponentit erotetaan toisistaan purkamalla piirilevyt. Varsinkin haitallisten ja myrkyllisten komponenttien erottaminen kierrätykseen menevästä materiaalista on tehtävä tarkoin riskien minimoimiseksi. Piirilevyihin tina-lyijyjuotoksilla liitetyt osat irrotetaan sulattamalla juotos. Purkamisprosessi voi olla manuaalinen, automaattinen tai puoliautomaattinen. Useimmiten elektroniikkajätteen

käsittelylaitoksissa purkaminen tehdään manuaalisesti, vaikkakin Li *et al.*²¹ mukaan automaattinen purkamisprosessi voi olla taloudellisempi kuin manuaalinen.^{5,21}

Vaarallisten komponenttien erottelun jälkeen ei-metalliset ja metalliset osat erotellaan toisistaan erilaisilla murskausmenetelmillä. Osat ovat kiinnitetty toisiinsa kiinnikkeillä, nidoksilla, hitsaamalla tai päällystämällä, joten niiden irrottaminen on varsin helppoa ja vähän energiaa vievää. Ei-metalliset osat, kuten hartsit, keraamit ja muovit, erotetaan erilaisilla murskaimilla, leikkaajilla ja jauhimilla. Piirilevyjen murskaamisessa partikkelikoko määräytyy suoritettavan jatkokäsittelyn mukaan. Fysikaaliset erottelumenetelmät ja hydrometallurgia vaativat pienemmän partikkelikoon kuin pyrometallurgia. Zhang *et al.*²² tutkivat partikkelien erotusprosessia ja havaitsivat, että alle 3 mm partikkelikoossa ferromagneettiset partikkelit ja kupari saatiin kokonaan erilleen muoveista, ja alumiini erottuu jo suuremmissa fraktioissa.^{5,22}

Yoo *et al.*²⁰ tutkivat tulostimien piirilevyjen mekaanista käsittelyä ja fraktioiden sisältöä. He jauhoivat, lajittelivat koon mukaan ja erottelivat sekä massan että magneettisuuden perusteella piirilevymurskan, jotta metallijae saataisiin puhdistettua ei-metallisesta materiaalista. Piirilevyt pienennettiin myllyllä, jonka vasaran nopeus oli 35 iskua minuutissa ja murskausaika oli 60 minuuttia. Käsittelyn jälkeen piirilevymurskan partikkelikoko oli alle 5 mm ja se jaoteltiin erikokoisiin fraktioihin seulalla. Ei-metallisten komponenttien osuus kasvoi, kun partikkelikoko pieneni. Noin 80 % ei-metallisista komponenteista oli alle 1,2 mm kokoisia. Metallikomponentit jakautuivat varsin tasaisesti kaikkien kokofraktioiden kesken. Eniten metalleja oli suuremmissa kokofraktioissa, koska murskain ei pysty jauhamaan kovia metallikomponentteja yhtä hyvin kuin hauraita keraameja tai lasikuituvahvisteisia epoksihartseja.

3.2 Ei-metallisen jakeen käsittely

Piirilevyistä eroteltuja orgaanisia materiaaleja, kuten polymeerejä, voidaan käyttää lämpöenergian lähteenä kierrätyslaitoksissa. Orgaanisten materiaalien ja varsinkin muovien kierrättämiseen muihin käyttötarkoituksiin on kuitenkin lisääntynyt.⁵ Laitteiden ulkokuorissa käytetyistä muoveista täytyy ensimmäisenä poistaa maalit ja pinnoitteet, jotka voivat vaikuttaa muovien ominaisuuksiin uudelleenkäytössä.¹⁶ Ei-metallinen jae voidaan käsitellä fysikaalisilla tai kemiallisilla menetelmillä.

3.2.1 Fysikaaliset prosessit

Fysikaalisten kierrätysprosessien tarkoituksena on ottaa talteen ei-metalliset materiaalit hukkaamatta yhtään arvokkaasta metallimateriaalista. Komponenttien erotuksen tehokkuus riippuu käsiteltävien partikkeleiden koosta, muodosta ja kokojakaumasta, joten esikäsitteilyn tulee olla mahdollisimman hyvin tehty. Partikkelit voidaan erottaa toisistaan esimerkiksi muodon, tiheyden, sähkönjohtavuuden tai magneettisuuden perusteella. Fysikaalisten prosessien suurimpana ongelmana on metallijakeen epäpuhtaus, sillä hienoimpia orgaanisia partikkeleita ei välttämättä saada erotettua metallimateriaalin seasta, jolloin muodostuu erittäin hankalasti käsiteltävä epäpuhtas metallijae.⁵

Yoo *et al.*²⁰ erottivat murskatuista piirilevyistä metalliset ja ei-metalliset fraktiot karkeasti massaeroihin perustuvalla sik-sak -lajittelijalla (eng. *a zig-zag classifier*), jossa ilmavirran nopeuksia muuttamalla saadaan erikokoiset partikkelit liikkeelle. Pienin partikkelifraktio, < 0,6 mm, puhallettiin nopeudella 1,4 m/s ja suurin fraktio 2,5 – 5,0 mm nopeudella 3,5 m/s. Murskaa syötettiin lajittelijaan nopeudella 100 g/min. Koska metalli ovat painavampia kuin ei-metalliset komponentit, ne jäivät niin sanottuun raskaaseen fraktioon, kun ei-metalliset kulkeutuivat ilmavirran mukana pois. Mitä suurempi partikkelikoko oli, sitä suurempi osa raskaasta

fraktiosta oli metalleja. Kokonaisuudessaan 95 % metallikomponenteista siirtyi raskaaseen fraktioon.

Metallijae käsiteltiin vielä magneettisten ja ei-magneettisten metallien erottelemiseksi. Erottamiseen käytettiin ensin käsimagneettia ja lopuksi voimakkaampaa magneettierottelijaa. Ferromagneettisesta raudasta ja nikkelistä jäi 3-20 % ei-magneettiseen fraktioon, sillä osa raudasta ja nikkelistä oli murskassa seoksina, ja siksi paramagneettisia tai diamagneettisia. Suurin osa paramagneettisista ja diamagneettisista metalleista, kuten tinasta, kuparista ja lyijystä, jäi ei-magneettiseen fraktioon. Alumiini oli poikkeus, sillä fraktiosta > 5,0 mm noin 60 % alumiinista siirtyi magneettiseen fraktioon. Lopuksi ei-magneettisesta fraktiosta erotettiin siihen jääneet ferromagneettiset metallit magneettierottelijalla. Magneettierottelijan käyttö laski raudan ja nikkelin puhtausastetta, sillä hieman muita metalleja siirtyi magneettiseen fraktioon. Kuparista 92 % jäi ei-magneettiseen fraktioon.²⁰

3.2.2 Kemialliset prosessit

Metallien puhdistaminen muista materiaaleista tapahtuu usein lämpötilavasteisilla kemiallisilla prosesseilla, kuten pyrolyysillä. Pyrolyysissä muovit poltetaan öljyiksi, kaasuiksi ja tervaksi, jolloin metallit ja keraamit saadaan helposti eroteltua. Pyrolyysi tapahtuu hapettomissa oloissa tai jonkun inertin kaasun läsnä ollessa lämpötila-alueella 400 -700 °C. Hall *et al.*²³ mukaan piirilevyjen pyrolyysissä muodostuu 22,7 m-% öljyä, 4,7 m-% kaasuja ja 86,9 % kuparirikasta jäännöstä. Vapautuvilla kaasuilla on suuri lämpöarvo, ja öljyt voidaan käyttää kemianteollisuuden raakamateriaaleina. Pyrolyysin haittana on siitä vapautuvat dioksiiniprekursorit, kuten dibenzofuraanit.²³

Piirilevyjen polttaminen ja kaasuunuttaminen (eng. *gasification*) tehdään hapen, ilman tai höyryn läsnä ollessa korkeissa lämpötiloissa. Vapautuvien kaasujen

koostumus on pyrolyysissä ja polttamisessa samanlainen, mutta kiinteän jäännöksen koostumus vaihtelee, sillä hapekkaissa olosuhteissa poltettaessa metalli hapettuvat ja osa muoveista palaa pois. Pyrolyysissä metallit, kuten kupari ja tina, muodostavat seoksia.²³

3.3 Metallijakeen käsittely

3.3.1 Talteenotettavien metallien valinta

Piirilevyjen kierrätyksen päätavoitteena on saada valikoituja, arvokkaimpia metalleja talteenotettua. Kaikkia metalleja ei ole taloudellisesti ja teknisesti kannattavaa erotella toisistaan. Talteenoton kannattavuuden arviointiin on luotu useita yhtälöitä, jotka arvioivat kannattavuutta esimerkiksi metallin talteenottoprosentin, määrän ja primäärimetallin vuosittaisen kulutuksen perusteella. MEMRECS -lähestymistapa arvioi kannattavuutta metallien massan, ympäristövaikutuksen ja luonnonvarojen kannalta. Kulta luo suurimman osan piirilevyjen arvosta. Muita taloudellisesti kannattavia talteenotettavia metalleja ovat hopea, palladium, kupari, tina ja nikkeli.²⁴

3.3.2 Pyrometallurgia

Pyrometallurgia on perinteinen piirilevyjen käsittelytapa, mutta yksittäisten metallien erottaminen sen avulla on hyvin hankalaa. Pyrometallurgisiin menetelmiin kuuluvat esimerkiksi poltto, sulatus erilaisissa uuneissa tai masuunissa, sintraus ja pasutus. Pyrometallurgisten menetelmien suurin hyöty on se, että niillä pystytään käsittelemään kaikenlaista romua. Pyrometallurgisten

menetelmien huonoja puolia ovat saastuttaminen ja suuri energiankulutus.²⁵

Esimerkiksi Noranda-prosessissa Kanadassa kierrätetään noin 100000 tonnia elektroniikkaa vuosittain. SER sulatetaan lämpötilassa 1250 °C superladatun ilman (eng. *supercharged air*) toimiessa hapettimena. Superladattu ilma sisältää jopa 39 % happea. Energiankulutusta säädelään polttamalla romusta saatuja muoveja ja muita palavia materiaaleja. Romun sisältämät epäpuhtaudet, kuten rauta, lyijy ja sinkki muuttuvat sulattamon hapettavissa oloissa oksideiksi silikapohjaiseen kuona-aineeseen. Kuparimatta ja sen sisältämät arvokkaat metallit kuljetetaan muuntimille, jossa kupari rikastetaan. Nestemäinen kupari puhdistetaan anodille, jonne saadaan 99,1 % puhdasta kuparia. Loput 0,9 % materiaalista on epäpuhtauksia, joka sisältää arvokkaat metallit, kuten kullan, hopean, palladiumin ja platinan, sekä muita talteenotettavia metalleja, kuten nikkeliä, seleeniä ja telluuria.²⁵

3.3.3 Hydrometallurgia

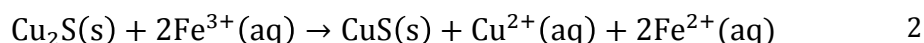
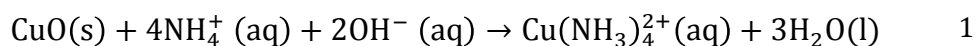
Pyrometallurgisiin menetelmiin verrattuna metalleja saadaan eroteltua selektiivisemmin hydrometallurgisin menetelmin. Metallit esiintyvät useimmiten puhtaina metalleina tai seoksina, joiden liuottaminen onnistuu parhaiten hapettavissa olosuhteissa. Hydrometallurgiset prosessit ovat myös helpommin hallittavia ja ympäristöystävällisempiä kuin pyrometallurgiset prosessit. Perusmetallien ja jalometallien selektiivinen erottelu mahdollistaa taloudellisen hyödyn myös piirilevyissä suurina määrinä esiintyvien perusmetallien talteenotosta, ja helpottaa arvokkaiden jalometallien erottelua, kun perusmetallit voidaan ensin poistaa kiinteästä piirilevymurskasta.^{5,26}

Hydrometallurgia tarkoittaa malmien, konsentraattien ja muiden metalleja sisältävien materiaalien liuottamista vesiliuoksiin. Hydrometallurgisiin menetelmiin kuuluu myös vaiheet, joissa metalleja sisältävä liuos käsitellään

metallien puhdistamiseksi ja talteenottamiseksi. Useimmiten teollisessa mittakaavassa metallien talteenoton jälkeen liuotin puhdistetaan ja käytetään uudelleen prosessissa.²⁷

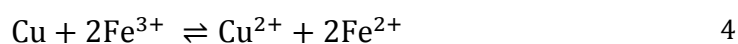
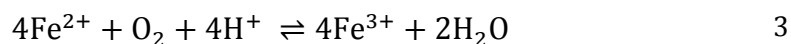
Hydrometallurgiassa liuottimina voidaan käyttää vettä, happoja, emäksiä, kompleksoivia liuoksia ja hapettavia liuoksia. Teollisessa mittakaavassa laimea rikkihappo on suosituin liuotin, sillä se on taloudellista ja helposti kierrätettävää. Muut hapot, kuten vetykloridi ja typpihappo, ovat kalliimpia ja syövyttävämpiä kuin rikkihappo. Kuitenkin niitä joudutaan käyttämään liuottamisessa, sillä kaikki metallit eivät liukene hyvin rikkihappoon. Esimerkiksi tina liukenee parhaiten vetykloridiin tai kuningasveteen. Arvokkaat metallit kuten kulta, hopea, palladium ja platina ovat epäreaktiivisiä ja vaativat liuottimelta korkean hapetuspotentiaalin. Kulta liukenee hyvin kuningasveteen, mutta kuningasveden syövyttävyyden vuoksi kullan liuottamista muun muassa syanidiin, tioureaan ja tiosulfaattiin on tutkittu.^{5,25,27,28}

Kuparin talteenottoon käytetään useimmiten rikkihappo- tai ammoniakki-liuotusta. Kuparin kompleksoiva liuotus ammoniakilla muodostaa amiinikomplekseja $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ja $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (yhtälö 1).²⁹ Kuparia voidaan liuottaa myös hapettavilla prosesseilla, jolloin kuparisulfideja CuS ja Cu_2S hapetetaan rauta(III)sulfaatilla tai rauta(III)kloridilla (yhtälö 2).²⁷



3.3.4 Biometallurgia

Erilaisten bakteerien ja sienten käyttöön perustuva biometallurgia on lähivuosina otettu pyro- ja hydrometallurgisten menetelmien rinnalle kullin ja kuparin talteenottomenetelmänä. Biometallurgiaa on tutkittu pyro- ja hydrometallurgiaa taloudellisempänä, ympäristöystävällisempänä, energiatehokkaampana ja kontrolloitavampana vaihtoehtona.²⁵ Biometallurgisissa menetelmissä bakteerit voivat toimia epäsuorasti esimerkiksi hapettamalla rauta(II)-ioneja rauta(III)-ioneiksi, jotka sitten hapettavat metallisen kuparin (yhtälöt 3 ja 4).³⁰ Metalleja voidaan myös erottaa hydrometallurgisen käsittelyn jälkeen liuottimesta biosorption avulla, jolloin mikro-organismien pinnalla olevat varautuneet ryhmät vuorovaikuttavat metalli-ionien välillä.³¹



4 Rikkihappo

4.1 Rikkihapon ominaisuuksia

Puhdas rikkihappo (H_2SO_4) on proottinen liuotin. Itseionisoituvana liuottimena se luovuttaa liuokseen protoneita. Liuottaessaan rikkihappo muodostaa vetysidoksia liuotettavaan molekyyliin. Rikkihapon ominaisuuksia on esitetty taulukossa 6. Rikkihappo on huoneenlämmössä väritön neste, ja se pysyy nesteenä laajalla lämpötila-alueella, mikä tekee siitä laajalti käytetyn liuottimen. Se on

termisesti erittäin stabiili ja se hajoaa rikkitrioksidiksi vain hyvin korkeissa lämpötiloissa. Rikkihapon huonoja puolia ovat korkea viskositeetti (27 kertaa veden viskositeetti lämpötilassa 25 °C) ja suuri höyrytymisvakio, jotka johtuvat molekyylin sisäisistä vetysidoksista. Tämän vuoksi rikkihappoa on hankala haihduttaa reaktioseoksista.^{32,33}

Taulukko 6: Rikkihapon ominaisuuksia^{32,33}

Ominaisuus	Arvo
Sulamispiste	10,4 °C
Kiehumispiste	279,6 °C
Tiheys nesteenä	1,84 g/cm ³
Suhteellinen permittiivisyys	110 (lämpötilassa 292 K)
Itseionisoitumisvakio	2,7 x 10 ⁻⁴ (lämpötilassa 298 K)

Rikkihappoon voidaan liuottaa vain yhdisteitä, jotka ovat ionisia ja pystyvät korvaamaan osan suuresta vetysidosten määrästä. Vesiliuoksessa H₂SO₄ toimii vahvana haponä. Laimea rikkihapon vesiliuos (tyypillisesti 2 mol/l) neutraloi emäksiä ja reagoi elektropositiivisten metallien kanssa vapauttaen vetykaasua H₂ ja metallikarbonaattien kanssa vapauttaen hiilidioksidia CO₂. Sulfaattisuoloja käytetään kaupallisesti paljon, muun muassa lannoitteena ((NH₄)₂SO₄), sienimyrkkyinä (CuSO₄) ja laksatiiveina (MgSO₄·7 H₂O).³³

4.2 Rikkihapon valmistusprosessi ja käyttö teollisuudessa

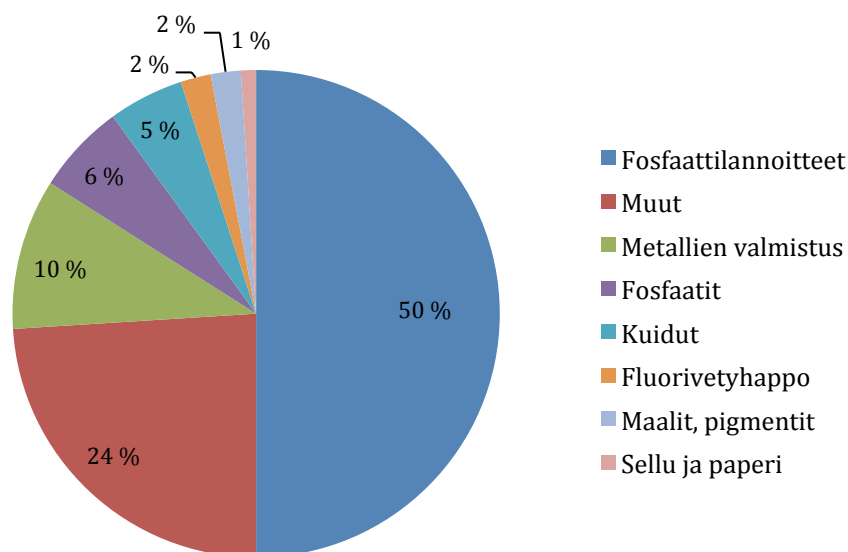
Nykyään rikkihappoa valmistetaan rikkidioksidista (SO₂) useimmiten metalliteollisuuden sivutuotteena. Metalliteollisuuden pasutus- ja sulatusprosessit vapauttavat kaasuja, jotka sisältävät paljon rikkidioksidia, ja vapautuvasta rikkidioksidista valmistetaan rikkihappoa pääosin ympäristöllisistä syistä. Aiemmin rikkihappoa on tehty valmistamalla rikistä tai pyriitistä rikkidioksidia. Rikkidioksidia saadaan myös käytetyn, epäpuhtaan rikkihapon

regeneroitumisprosessista. Rikkihapon valmistaminen on nykyään hyvin kehittyntä, ja rikkidioksidia saadaan joissakin laitoksissa muutettua rikkihapoksi 99,8 % saannolla.³²

Rikkihappo on yksi laajimmin käytetyistä teollisuuskemikaaleista, sillä se on taloudellista ja helpommin käsiteltävää kuin muut hapot. Rikkihappoa ja vetykloridia on vertailtu taulukossa 7. Suurin osa rikkihapon käyttökohteista on kuitenkin epäsuoria, sillä sitä käytetään enemmän reagenssina kuin raaka-aineena. Epäsuoria käyttökohteita ovat muun muassa fosfaattiteollisuus, joka on suurin rikkihapon kuluttaja, sekä käyttö orgaanisten ja petrokemiallisten prosessien happamana taustana dehydraatioreaktioissa. Suoria käyttökohteita ovat esimerkiksi orgaaninen sulfonaatio, jonka avulla valmistetaan rikkiä sisältäviä pesuaineita ja muita orgaanisia kemikaaleja, sekä lyijyakut. Kuvassa 4 on lajiteltu suurimmat teolliset käyttökohteet rikkihapolle.^{32,34}

Taulukko 7: Rikkihapon ja vetykloridin vertailua³⁵

Rikkihappo	Vetykloridi
Sulfidien luonnollinen liuottaja	Vahva liuottaja. Protoniaktiivisuus kasvaa kloridikonsentraation kasvaessa.
Hyvin matala höyrynpaine	Korkea höyrynpaine, vaatii suljetun systeemin
Sulfaatti-ionit voidaan helposti erottaa liuoksesta saostamalla	Metallien erotus liuoksesta uuttamalla perustuu stabiilien ionikompleksien muodostumiseen
Heikosti syövyttävä	Erittäin syövyttävä
Käytetään useiden metallien elektrolyytissä puhdistamisessa teollisuudessa. Elektrolyysi vapauttaa happea.	Elektrolyyttistä erottamista ei tehdä kloorikompleksien ja kloorikaasun muodostumisen vuoksi.



Kuva 4: Rikkihapon käyttökohteet teollisuudessa.³⁶

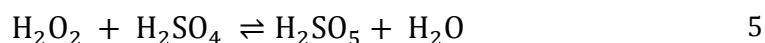
5 Piirilevyjen rikkihappoliuotus

5.1 Piirilevyjen liuottaminen rikkihapolla ja vetyperoksidilla

Rikkihappoliuotuksissa käytetään usein hapetinta tehostamassa liuotusta. Yleisimmät hapettimet ovat ilma ja vetyperoksidi. Ilma on taloudellinen hapetin, mutta sen käyttö liuotuksessa on hankalammin kontrolloitavaa kuin vetyperoksidin. Vetyperoksidi on kalliimpaa kuin ilma eikä se uusiudu, mutta se on tehokkaampi hapetin. Kuparin liuotuksessa vetyperoksidista vapautuva happi voi reagoida metallisen kuparin kanssa muodostaen kuparioksidia, joka voi jatkaa reagoitua rikkihapon kanssa muodostaen kuparisulfaattia. Näin rikkihappo ja vetyperoksidi toimivat yhdessä aktiivisina reagensseina.³⁷

Rikkihappo hapettuu vetyperoksidin tai sähkövirran vaikutuksesta

diperoksisirikkihapoksi $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ja epästabiiliksi monoperoksisirikkihapoksi H_2SO_5 (Yhtälö 5).



Yhtälö 6 kuvaa kokonaisreaktiota kuparin liukenemiselle rikkihapo- ja vetyperoksidiliuotuksessa. Kun 10 grammaa piirilevyjätettä sisältää noin 2,53 grammaa metallista kuparia, tarvitaan teoreettisesti 3,98 grammaa väkevää rikkihappoa ja 3,1 ml 30 m-% vetyperoksidia liuottamaan kupari kokonaan.³⁷



Vetyperoksidi saattaa kuitenkin hajota liuoksessa yhtälön 7 mukaan vedeksi ja hapeksi, jos liuokseen kohdistetaan liian suuri lämpötila tai sekoitusnopeus.³⁸



5.2 Rikkihappoliuotus verrattuna muihin happoliuotuksiin

Kaikki metallit eivät liukene hyvin rikkihappoon. Arvokkaat metallit, kuten kulta, platina ja palladium liukenevat paremmin esimerkiksi kuningasveteen. Oh *et al.*³⁹ liuottivat piirilevyt ensin rikkihappoon, jonka jälkeen rikkihappoliuotuksesta jäljelle jääneestä kiinteästä piirilevymurskasta liuotettiin kulta ja hopea ammoniumtiosulfaatin, kuparisulfaatin ja ammoniumhydroksidin seokseen. Jäljelle jäänyt lyijy liuotettiin vielä 2 mol/ natriumkloridiin ja palladium 50 % kuningasveteen. Piirilevyistä saadun hyödyn maksimoimiseksi voi olla

kannattavaa tehdä useita liuotuksia eri hapoilla tai happoseoksilla, jos tavoitteena on saada talteen useita metalleja.

Kumar *et al.*³⁸ havaitsivat, että typpihappo liuotti paremmin kuparia ja muita metalleja kuin rikkihappo ja vetyperoksidi. 3 mol/l typpihappo liuotti 96 % kuparista (21,12 g/l) 5 tunnin aikana lämpötilassa 90 °C, kun taas 1,2 mol/l rikkihappo ja 10 til-% vetyperoksidia liuottivat 75,5 % kuparista (16,66 g/l) 4 tunnissa ja lämpötilassa 50 °C. Liunneen raudan määrä oli molemmissa hapoissa sama, mutta muut metallit (lyijy, alumiini ja kalsium) liukenivat paremmin typpihappoon. Tutkijoiden mielestä rikkihapon ja vetyperoksidin yhdistelmä saattaa kuitenkin osoittautua paremmaksi vaihtoehdoksi suuremmassa mittakaavassa typpihapon syövyttävyyden vuoksi.

5.3 Rikkihappoliuotukseen vaikuttavat tekijät

Jha *et al.*⁴⁰ tutkivat liuotusolosuhteiden ja piirilevyjen esikäsittelyn vaikutusta kuparin rikkihappoliuotukseen. Murskatut piirilevyt liuotettiin 10 baarin paineessa ja 90 °C lämpötilassa rikkihappoon kiinteä-nestesuhteen ollessa 100 g/l. 1 mol/l ja 4 mol/l rikkihappokonsentraatioilla tehdyissä liuotuksissa kuparista saatiin liuotettua hyvin vähän, 0,12 % ja 0,46 %. Kuparin huono liukoisuus johtuu artikkelin mukaan piirilevyjen monimutkaisesta rakenteesta, jossa metallit, epoksihartsit ja muovit muodostavat tiiviin rakenteen, eikä rikkihappo pysty liuottamaan kuparia pintaa syvemältä. Tämän vuoksi parempia liuotustuloksia tavoiteltiin käsittelemällä piirilevyt orgaanisella turvotusaineella, jolloin murskan kerrokset pystyttiin erottamaan ja rikkihappo pääsi liuottamaan metallit paremmin. Rikkihapon lisäksi liuotuksessa käytettiin vetyperoksidia. Orgaanisella turvotusaineella käsitellyt piirilevyt liuotettiin 20 baarin paineessa, 150 °C lämpötilassa, 30 g/l kiinteä-nestesuhteella ja vetyperoksidin konsentraatioilla 5, 10 ja 15 %. Muuttamalla liuotuksen olosuhteet saatiin käsitellyistä piirilevyistä

liuotettua kuparia 97,01 % vetyperoksidin konsentraatioilla 15 %.

Kuten Jha *et al.*⁴⁰ tutkimuksessa todettiin, metallien liuottamiseen vaikuttavat monenlaiset tekijät: esimerkiksi rikkihapon konsentraatio, lisähapettimen käyttö, liuotuksen lämpötila ja kontaktiaika, liuotettavan aineen partikkelikoko ja sekoitusnopeus. Parhaiden liuotustulosten saamiseksi ovat olosuhteet optimoitava tutkimalla eri tekijöiden vaikutusta liukenemiseen. Koska eri metalleilla on erilaisia ominaisuuksia, ne myös liukenevat erilailla eri olosuhteissa. Taulukkoon 8 on koottu useissa tutkimuksissa tehtyjen rikkihappoliuotusten optimaaliset olosuhteet ja saadut tulokset.

Taulukko 8: Parhaimmiksi havaittuja olosuhteita kuparin liuottamiseen rikkihapolla

Tutkimus	H ₂ SO ₄ (mol/l)	H ₂ O ₂ : H ₂ SO ₄	Kiinteä- nestesuhde (g/l)	T (°C)	t (h)	Sekoitusnopeus (rpm)	Tulokset
Jha <i>et al.</i> ⁴⁰	6	-	100	90	1,25	Ei ilmoitettu	0,69 % Cu
Yang <i>et al.</i> ³⁷	1,5	1:10	100	23	3	Ei ilmoitettu	92,02 % Cu
Oh <i>et al.</i> ³⁹	2	1:10	10	85	12	150	yli 95 % Cu, Zn, Fe, Ni ja Al
Birloaga <i>et al.</i> ⁴¹	2	1:5	100	30	3	200	76,12 % Cu
Kumar <i>et al.</i> ³⁸	1,2	1:10	100	50	4	500	75,7 % Cu
Behnamfard <i>et al.</i> ²⁸	2	2,5:10	96	25	3	200	85,76 % Cu
Kamberović <i>et al.</i> ⁴²	1,5 - 2	1:25	150 -200	70	10	300	Ei ilmoitettu

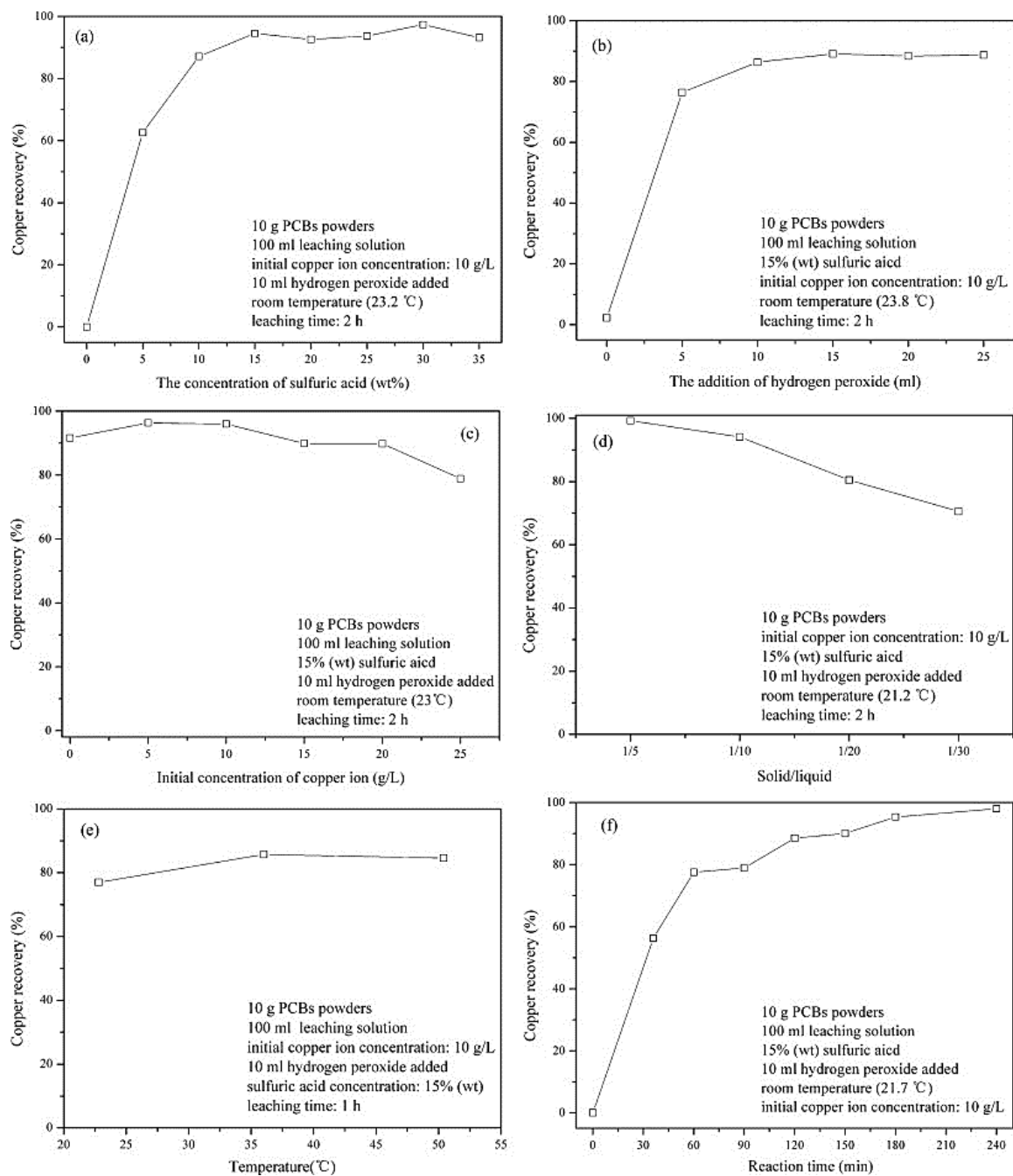
5.3.1 Rikkihapon konsentraatio

Veglio *et al.*⁴³ eivät havainneet rikkihapon konsentraation vaihtelulla välillä 0,05 – 0,15 mol/l olevan merkittävää vaikutusta metallien liukenemiseen piirilevymurskasta. Kupari ja nikkeli liukenivat 94 – 99 prosenttisesti ja mangaanista liukeni 14 %. Lyijy ja tina eivät lienneet ollenkaan niiden huonon rikkihappoliukenevuuden vuoksi. Yang *et al.*³⁷ havaitsivat kuparin pitoisuuden kasvavan rikkihapon konsentraatioon 15 m-% eli 3,6 mol/l asti, jonka jälkeen kuparin liukenevuus pysyi vakiona (kuva 5).

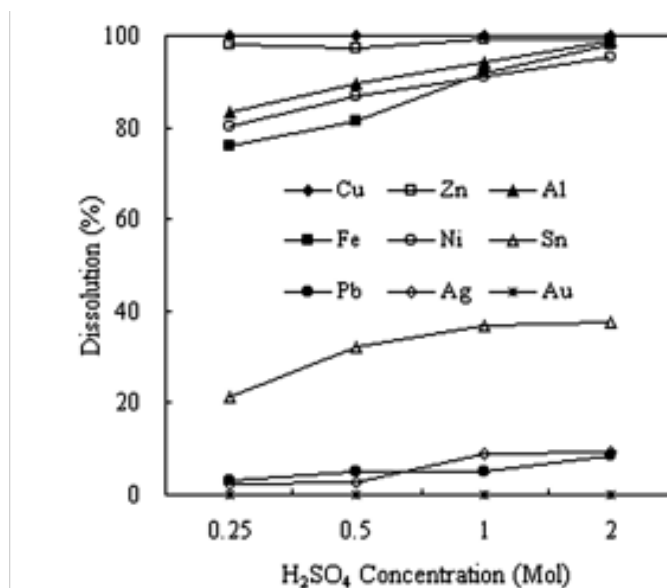
Oh *et al.*³⁹ liuottivat piirilevymurskaa 0,25 – 2 mol/l rikkihappoliuokseen. Kuvassa 6 nähdään rikkihapon konsentraation vaikutus metallien pitoisuuksiin. Metallien liukoisuus kasvaa rikkihapon konsentraation kasvaessa.

Kumar *et al.*³⁸ liuottivat piirilevyjä 0,8 – 1,2 mol/l rikkihappoon. Kun rikkihapon konsentraatio nostettiin arvosta 0,8 mol/l arvoon 1,0 mol/l, nousi kuparin saanto 34,2 prosentista 54,9 prosenttiin. Suuremmalla konsentraatiolla ei enää saavutettu vastaavanlaista vaikutusta saantoon, vaan kuparin liukenevuus kasvoi vain 5 %, kun konsentraatio nostettiin arvoon 1,2 mol/l.

Birloaga *et al.*⁴¹ tutkivat rikkihapon konsentraation vaikutusta varianssianalyysin avulla. Rikkihapon konsentraatioista 1, 1,5 ja 2 mol/l parhaiten metalleja liuotti 2 mol/l rikkihappo. Analyysin perusteella rikkihapon konsentraation kasvattamisella oli positiivinen vaikutus kuparin ja sinkin liukoisuuteen kahdessa näytteessä neljästä. Toisaalta rikkihapon konsentraation kasvattamisella oli negatiivinen vaikutus tinan ja raudan liukoisuudelle. Kun liuotus tehtiin rikkihapon konsentraatiolla 4 mol/l, eivät kuparin ja sinkin konsentraatiot liuoksessa enää kasvaneet, vaan olivat jopa pienempiä kuin 2 mol/l rikkihappoliuoksessa



Kuva 5: Rikkihapon konsentraation, vetyperoksidilisäyksen, kupari-ionien pitoisuuden, kiinteä-nestesuhteen, lämpötilan ja reaktioajan vaikutus kuparin liukenemiseen.³⁷



Kuva 6: Rikkihapon konsentraation vaikutus metallien liukenemiseen.³⁹

5.3.2 Vetyperoksidi

Yang *et al.*³⁷ havaitsivat vetyperoksidin määrän lisäämisen kasvattavan kuparin liukoisuutta vetyperoksidin määrään 10 ml/100 ml rikkihappoa asti (kuva 5). Oh *et al.*³⁹ tutkivat vetyperoksidin konsentraatioita 0,05 – 0,2 mol/l, joista parhaaksi havaittiin suurin konsentraatio, 0,2 mol/l. Birloaga *et al.*⁴¹ havaitsivat varianssianalyysillä, että vetyperoksidin tilavuudella on positiivinen vaikutus kuparin, sinkin ja raudan liukoisuudelle, mutta negatiivinen vaikutus tinan liukoisuudelle. Kun 100 millilitraan rikkihappoa lisättiin 10, 15 ja 20 ml 30 m-% vetyperoksidia, saatiin parhaat liuotustulokset 20 ml vetyperoksidilisäyksellä.

Kumar *et al.*³⁸ tutkimuksessa kuparin saanto oli hyvin pieni 4,8 mol/l rikkihappoliuotuksella ilman vetyperoksidia. Lisäämällä hapettimeksi vetyperoksidia kuparin saanto kasvoi ja samalla pystyttiin käyttämään laimeampaa rikkihappoa. Kun 1,2 mol/l rikkihappoon lisättiin 4 – 16 tilavuusprosenttia vetyperoksidia, 4 til-% vetyperoksidilisäyksellä kuparin saanto oli 60 % ja 10 til-% lisäyksellä saanto kasvoi 76 prosenttiin. Tästä suuremmat

lisäykset eivät lisänneet kuparin liukoisuutta. Myöskään 16 til-% vetyperoksidilisäyksen ja suurempien rikkihappokonsentraatioiden käyttö ei olisi taloudellisesti kannattavaa hyötyyn nähden, sillä 1,5 mol/l rikkihapolla ja 15 til-% vetyperoksidilisäyksellä kuparin saannoksi saatiin 68,7 % ja 2,5 mol/l rikkihapolla 81,7 %.³⁸

5.3.3 Kiinteä-nestesuhde

Yang *et al.*³⁷ mukaan kiinteä-nestesuhdetta pienennettäessä kuparin liukoisuus rikkihappoon kasvaa (kuva 5). Mitä vähemmän liuotinta on suhteessa kiinteään aineeseen, sitä paremmin kupari liukenee, koska reaktiolämpötila ja massansiirtotehokkuus kasvavat. Kumar *et al.*³⁸ taas havaitsivat tutkimuksessaan, että kiinteä-nestesuhteella 25 g/l ja 100 g/l kuparin liukoisuudet neljän tunnin aikana olivat lähes yhtä suuret, 75,8 % ja 75,7 %, ja kun kokeiltiin suhdetta 125 g/l, kuparin liukoisuus laski 56,7 prosenttiin. Kuparin lisäksi piirilevyistä pieninä määrinä liuenneiden metallien lyijyn, alumiinin, raudan ja kalsiumin pitoisuudet kasvoivat kiinteä-nestesuhteeseen 125 g/l asti.

5.3.4 Partikkelikoko

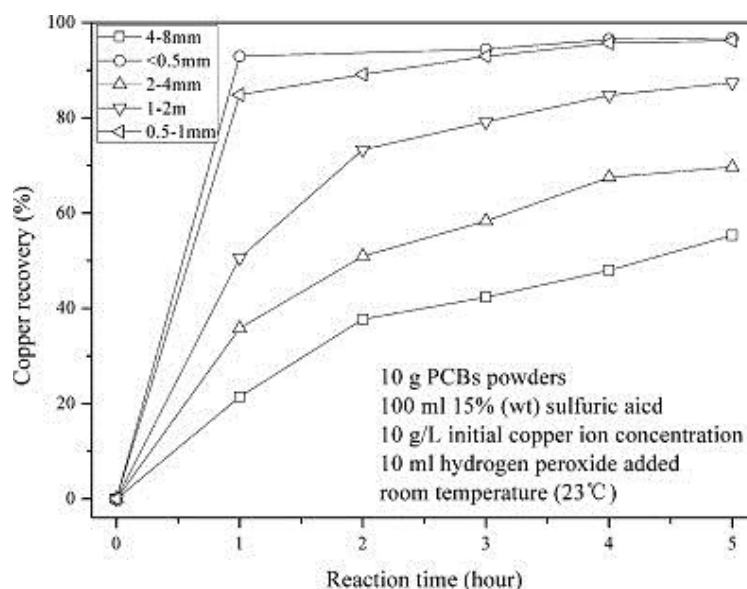
Kamberović *et al.*⁴⁴ määrittivät kuparin määrän erikokoisissa piirilevymurskafraktioissa. Fraktioiden koot olivat välillä < 0,100 mm ja 5,000 mm, joista fraktio 0,800 mm sisälsi eniten kuparia (26,34 m-%). Vähiten kuparia oli fraktiossa 0,250 mm (11,16 m-%). Veit *et al.*³⁴ murskasivat ja erottelivat kolme fraktiota: < 0,25 mm, 0,25 – 0,50 mm ja 0,50 – 1,00 mm. Kahdessa suurimman partikkelikoon fraktiossa kuparin määrä oli lähes sama (23,53 m-% ja 24,34 m-%), mutta pienimmän partikkelikoon fraktiossa kuparin määrä oli huomattavasti pienempi, vain 6,28 m-% (taulukko 9). Samoin nikkelin määrä fraktiossa < 0,25 mm oli huomattavasti pienempi kuin suuremman partikkelikoon fraktioissa.

Alumiinia taas oli pienimmän partikkelikoon fraktiossa kaksi kertaa enemmän kuin suuremmissa fraktioissa.

Taulukko 9: Murskattujen ja koon mukaan eroteltujen piirilevyfraktioiden metallikoostumus³⁴

	< 0,25 mm (m-%)	0,25 - 0,50 mm (m-%)	0,50 - 1,00 mm (m-%)
Kupari	6,28	23,53	24,34
Rauta	0,13	0,13	0,18
Alumiini	3,01	1,55	1,56
Nikkeli	0,05	0,2	0,2
Lyijy	0,35	0,95	1,35
Tina	2,51	2,5	2,51

Yang *et al.*³⁷ tutkivat partikkelikokofraktioiden < 0,5 mm, 0,5 mm – 1,0 mm, 1,0 – 2,0 mm, 2,0 – 4,0 mm ja 4,0 - 8,0 mm vaikutusta kuparin rikkihappoliuotukseen. Suurimmat fraktiot 1,0 – 2,0 mm, 2,0 – 4,0 mm ja 4,0 – 8,0 mm eivät lienneet kokonaan rikkihappoon. Partikkelikoon vaikutus kuparin liukoisuuteen 5 tunnin liuotuksen aikana huoneenlämmössä on esitetty kuvassa 7. Kuparin liukoisuus kasvaa sitä enemmän, mitä pienempi partikkelikoko on. Fraktiosta 4,0 – 8,0 mm kuparia saatiin liuotettua 55,35 %, fraktiosta 2,0 – 4,0 mm 69,69 % ja fraktiosta 1,0 – 2,0 mm 87,38 %. Pienimpien fraktioiden (< 0,5 mm ja 0,5 mm – 1,0 mm) välillä ei ollut suurta eroa, joten piirilevymurskan jauhaminen alle 0,5 mm kokoluokkaan ei ole kannattavaa energiankulutuksen vuoksi, vaan paras partikkelikoko kuparin liuottamiseen Yang *et al.*³⁷ mukaan on 0,5 - 1 mm.



Kuva 7: Partikkelikoon vaikutus kuparin liukoisuuteen rikkihappoon.³⁷

5.3.5 Lämpötila

Lämpötilavälillä 20 – 50 °C ei ole havaittu lämpötilan vaikuttavan suuresti kuparin liukoisuuteen (kuva 5). Liuotettaessa metalleja rikkihappoon ja vetyperoksidiin, lämpötilan nostaminen nopeuttaa reaktiota ja edistää vetyperoksidin hajoamista. Samalla kuitenkin liuenteen hapen määrä vähenee, joten metallien liukeneminen ei tehostu.³⁷

Birloaga *et al.*⁴¹ tekivät varianssianalyysin tutkiessaan lämpötilan vaikutusta rikkihappoliuotukseen, jossa käytetään myös vetyperoksidia. Lämpötilalla havaittiin olevan negatiivinen vaikutus kuparin, raudan ja sinkin liukoisuuteen, sillä vetyperoksidin arveltiin heikentyvän lämmön vaikutuksesta. Lämpötilalla oli kuitenkin positiivinen vaikutus tinan liukoisuuteen. Kun Veglio *et al.*⁴³ tutkivat rikkihappoliuotusta lämpötilavälillä 30 – 90 °C, lämpötilalla ei havaittu olevan suurta vaikutusta metallien, kuten kuparin ja nikkelin, liukenemiseen.

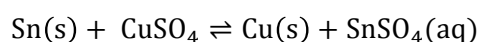
Kumar *et al.*³⁸ tutkivat lämpötilaa välillä 30 – 90 °C. Rikkihapon konsentraationa

käytettiin 0,5 mol/l, vetyperoksidin tilavuutena 4 til-%, kiinteä-nestesuhteena 100 g/l ja sekoitusnopeutena 500 rpm. Lämpötilan nosto 30 asteesta 50 asteeseen nosti liuotetun kuparin määrää 35,3 prosentista 45,8 prosenttiin. Kun lämpötila nostettiin yli 50 °C eli lämpötiloihin 70 °C ja 90 °C, kuparin saannot olivat 40 % ja 30 %. Kuparin liukenevuus nousi siis lämpötilaan 50 °C saakka, mutta alkoi korkeammissa lämpötiloissa laskea vetyperoksidin hajoamisen vuoksi.

5.3.6 Kontakiaika ja sekoitusnopeus

Kuvasta 5 voidaan päätellä, että optimaalinen liuotusaika kuparille on enintään 3 tuntia, kun rikkihapon konsentraatio on 1,53 mol/l, vetyperoksidin lisäys 10 %, kiinteä-nestesuhde 10 g/100 ml ja liuotus tehdään huoneenlämmössä. 3 tunnin liuotuksen jälkeen kuparin konsentraation nousu ei ole enää merkittävää.³⁷ Metallien erilaisten ominaisuuksien vuoksi ne myös vaativat erilaiset olosuhteet optimaaliseen liukenemiseen. Esimerkiksi 2 mol/l rikkihapolla ja 0,2 mol/l vetyperoksidilla Oh *et al.*³⁹ saivat liuotettua lämpötilassa 85 °C ja kiinteä-nestesuhteella 10 g/l kuparista ja sinkistä 100 % 8 tunnin aikana, ja raudasta, nikkelistä ja alumiinista 95 % 12 tunnin aikana.

Birloaga *et al.*⁴¹ havaitsivat kuparin ja sinkin pitoisuuksien rikkihapossa vähenevän liuotuksen edetessä kolmesta tunnista viiteen tuntiin. Sinkin liukoisuus taas kasvoi ajan kuluessa. Tämän arveltiin johtuvan vetyperoksidin heikentymisestä ajan kuluessa, jolloin kuparin liukeneminen lakkaa ja osa muodostuneesta kuparisulfaatista hajoaa sinkin korvattaessa kuparin muodostaen sinkkisulfaattia (Yhtälö 8).



8

Sekoitusnopeus vaikuttaa kiinteiden partikkeleiden kontaktiin liuottimen

kanssa. Kamberović *et al.*⁴² havaitsivat sekoitusnopeudella 200 rpm kiinteän aineksen kasautumista liuotusastian pohjalle. Nostamalla sekoitusnopeus arvoon 300 rpm he saivat partikkelit liikkumaan liuoksen seassa ja liukenemaan. 600 rpm:n sekoitusnopeudella kaikki partikkelit olivat täysin kontaktissa liuoksen kanssa. Teollisessa mittakaavassa 600 rpm on kuitenkin yleensä liian suuri sekoitusnopeus, joten partikkelien sekoittuminen täytyy optimoida matalammilla sekoitusnopeuksilla, ottaen huomioon myös esimerkiksi kiinteä-nestesuhde.

Kumar *et al.*³⁸ tutkivat sekoitusnopeuden vaikutusta välillä 200 – 600 rpm. Sekoitusnopeuden vaihdelta lämpötila pidettiin 50 °C, rikkihapon konsentraatio 0,2 mol/l ja vetyperoksidin tilavuus 5 tilavuusprosentissa kiinteä-nestesuhteen ollessa 100 g/l. 2 tunnin aikana sekoitusnopeudella 200 rpm saatiin liuotettua kuparia 29,5 % ja 500 rpm nopeudella 41,3 % kuparia. Kun sekoitusnopeus nostettiin arvoon 600 rpm, kuparin liukoisuus laski 36,6 prosenttiin, todennäköisesti vetyperoksidin hajoamisen vuoksi.

6 Metallien talteenotto rikkihaposta

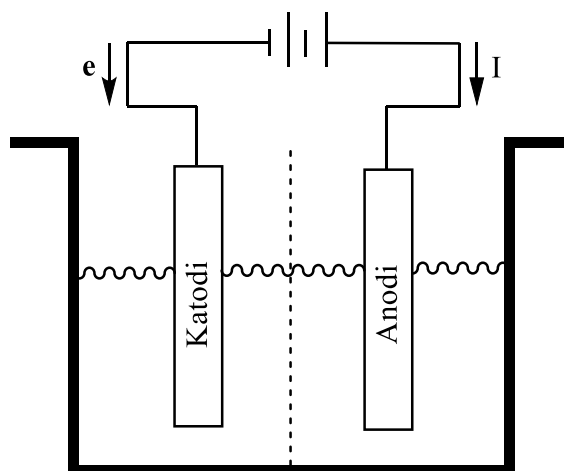
Hydrometallurgisen käsittelyn aikana piirilevyjen sisältämät metallit siirtyvät ioneiksi liuokseen. Koska liuotus harvoin on selektiivinen yhdelle metallille, on metallit puhdistettava ja erotettava toisistaan uudelleenkäyttöä tai myyntiä varten. Myynnin kannalta puhtausasteen on oltava mahdollisimman hyvä, jotta metalleista saatava hinta saataisiin mahdollisimman lähelle primäärituotteen markkinahintaa. Metallien talteenottoon käytettyjä menetelmiä ovat esimerkiksi elektrolyysi, metallisiepparit, ioninvaihto, neste-nesteeutto ja sementoiminen.^{4,5}

6.1 Elektrolyyttinen talteenotto

Elektrometallurgisissa prosesseissa metallisuoloja, -oksiedeja tai -sulfideja pelkistetään metalleiksi (eng. *electrowinning*), tai metalleja puhdistetaan (eng. *electrorefining*) sähkövirran avulla. Elektrolyyttisesti valmistetaan ja puhdistetaan varsinkin kuparia, joka esiintyy luonnossa 90 % sulfideina tai oksideina, joiden pelkistämiseen elektrokemialliset menetelmät soveltuvat. Primäärisen kuparin lisäksi esimerkiksi elektroniikkajätteestä saatava sekundäärinen kupari voidaan talteenottaa elektrolyyttisesti romun hydrometallurgisen käsittelyn jälkeen. Myös muita metalleja, kuten nikkeliä, tinaa, lyijyä, kultaa ja hopeaa voidaan puhdistaa elektrolyyttisesti. Eri metallit vaativat erilaiset olosuhteet, kuten elektrolyysiliuoksen pH:n ja jännitteen, pelkistyäkseen selektiivisesti elektrodille.^{35,45}

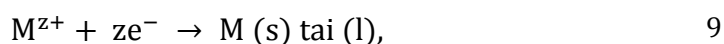
6.1.1 Elektrolyysin peruseräite

Yksinkertaisimmillaan elektrolyysikenno koostuu virtalähteestä, kahdesta elektrodista, astiasta ja elektrolyytistä (kuva 8).³⁵ Elektrolyytti on sähköä johtava ja ioneja sisältävä vesiliuos tai suolasulate. Elektrodeilla tapahtuu pelkistymistä ja hapettumista, joihin tarvittava kemiallinen energia saadaan sähkövirrasta. Positiivisesti varautunutta elektrodia kutsutaan katodiksi ja negatiivisesti varautunutta elektrodia anodiksi.



Kuva 8: Yksinkertaistettu elektrolyysikennon rakenne.

Katodilla tapahtuu metallien pelkistyminen yhtälön 9 mukaan:



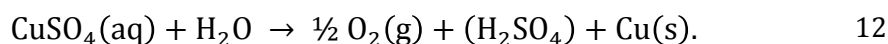
jossa M kuvaa metalli-ionia ja z ionin varausta. Elektrolyysin edistyessä M^{z+} -ionin määrä vesiliuoksessa tai suolasulatteessa vähenee ja katodille pelkistyy kiinteää tai nestemäistä metallia. Esimerkiksi kuparin elektrolyysissä elektrolyytinä olevasta kuparisulfaattia sisältävästä liuoksesta pelkistyy katodille metallista kuparia. Pelkistyminen tapahtuu yhtälön 10 mukaan:



Anodilla tapahtuu hapettumisreaktio. Kuparin elektrolyysissä rikkihappoliuoksesta sulfaatti-ionit SO_4^{2-} eivät kuitenkaan hapetu anodilla, sillä Nernstin potentiaali sulfaatti-ionin hapettumiselle on +2,22 V eli korkeampi kuin hapen potentiaali + 0,401 V. Tämän vuoksi anodilla vapautuu happea (yhtälö 11):



Hapen vapautuminen anodilla aiheuttaa rikkihapon regeneroitumisen, joten kokonaisuudessaan kuparin elektrolyyttinen pelkistyminen rikkihappoliuoksesta tapahtuu yhtälön 12 mukaan:



Elektrolyysissä käytetään useimmiten kloridi- tai sulfaattisuoloja. Rikkihappoliuoksen eli sulfaatti-ioneja sisältävän liuoksen elektrolyysi on helpompaa kuin esimerkiksi typpihapon. Typpihappoliuoksen elektrolyysissä sivutuotteena muodostuu typpihapoketta, joka edistää kuparin liukenemistä takaisin elektrolyyttiliuokseen, ja jonka muodostuminen täytyy siksi ehkäistä laskemalla liuoksen lämpötilaa tai käyttämällä reaktiivisia yhdisteitä, kuten ureaa tai erilaisia amiineja. Myös kuningasvedellä havaitaan sama elektrolyysin tehoa vähentävä vaikutus. Rikkihappoliuoksen elektrolyysissä ei vastaavaa ongelmaa ole havaittu.^{34,35,46}

6.1.2 Metallien talteenotto rikkihaposta elektrolyyttisesti

Elektrolyysin avulla saadaan selektiivisesti talteenotettua metalleja, varsinkin kuparia, hyvin vähäisillä epäpuhtauksilla. Olosuhteita muuttamalla myös muita metalleja voidaan ottaa talteen elektrolyyttisesti.⁴⁷

Fornari *et al.*⁴⁷ tutkivat kuparin ja nikkelin elektrolyysiä elektroniikka- ja metalliteollisuuden jätteistä. Kupari ja nikkeli liuotettiin jätteestä rikkihappoon, jolloin lietteen sisältämät muut metallit, kuten lyijy ja tina, jäivät jätemateriaaliin

niiden huonon rikkihappoliukenevuuden vuoksi. Elektrolyysi tehtiin selektiivisesti niin, että kupari elektrolysoitiin happamissa olosuhteissa ja nikkeli emäksisissä olosuhteissa. Kuparin ja nikkelin selektiivinen erotus on mahdollista, sillä niiden standardipotentialien ero on noin 0,575 V. Elektrolyysit tehtiin vakiokennopotentialilla ja vakiosekoitusnopeudella 200 rpm käyttäen sylinterinmuotoista platinakatodia, spiraalin muotoista platina-anodia ja kalomielektrodia referenssielektrodina. Katodin ja referenssielektrodin jännite-eroa seurattiin elektrolyysin ajan.

Kuparin elektrolyysiin käytettiin kolmea eri jännitettä: 2,20 V, 2,40 V ja 2,60 V. Elektrolyysi suoritettiin pH:ssa 2,0 ja lämpötilassa 40 °C. Potentialierot referenssikalomielektrodiin verrattuna olivat -0,30 V, -0,35 V ja -0,40 V. Kuparin pitoisuus rikkihappoliuoksessa väheni ajan kuluessa, ja väheneminen oli suoraan verrannollinen potentiaalın kasvamiseen. -0,30 V katodipotentialilla pelkistyminen oli hidasta ja virran tehokkuus alle 79 %. -0,40 V katodipotentialilla ja 2,40 V kennopotentialilla 2 tunnin jälkeen kuparista oli pelkistynyt katodille 99,46 % virran tehokkuudella 95,86 %. Pelkistyminen -0,50 V katodipotentialilla eli 2,60 V kennopotentialilla oli vielä nopeampaa, sillä jo yhdessä tunnissa saatiin pelkistettyä 81,6 % kuparista virran tehokkuudella 96 %. Kuparin elektrolyysin energiankulutuksen laskettiin olevan 2,42 – 2,97 kWh/kg.⁴⁷

Nikkeli elektrolysoitiin ammoniakilla pH-arvoon 10,5 säädetyssä rikkihappoliuoksesta. Tässä pH:ssa ja lämpötilassa 40 °C nikkeli muuttuu ammoniakaaliseksi nikkelikompleksiksi. Nikkelin elektrolyysin katodireaktio on



ja tapahtuva anodireaktio on



Katodipotentialiaaleja -1,30 V, -1,35 V ja -1,40 V tutkittiin. 99,6 % nikkelistä saatiin elektrolysoitua 3 h 40 minuutin aikana -1,40 V katodipotentialialilla, 2,70 V kennopotentialialilla ja tehokkuudella 93,44 %. -1,35 V katodipotentialialilla ja 2,50 V kennopotentialialilla pelkistyminen oli hitaampaa ja 99,55 % nikkelin saanto saavutettiin 4 tunnissa. Tällöin tehokkuus nousi 99,4 prosenttiin. Nikkelin elektrolyysin energiankulutuksen laskettiin olevan 2,41 – 3,05 kWh/kg.⁴⁷

Veglio *et al.*⁴³ erottivat Fornarin tutkimuksen⁴⁷ jalanjäljissä kuparia ja nikkeliä elektroniikkateollisuusjätteestä ja sähköteollisuusjätteestä liuottamalla metallit rikkihappoon. Elektrolyysitesteissä käytettiin 10 g/l kuparia ja nikkeliä sisältäviä liuoksia. Katodina ja anodina oli platinasta valmistetut elektrodit, ja vertailuelektrodina kalomelielektrodi. Kuparin elektrolyysiin käytetyn rikkihappoliuoksen pH oli noin 2 – 2,2. Elektrolyysi tehtiin vakiokennopotentialialilla 2,4 V, katodipotentialialilla -0,4 V, sekoitusnopeudella 200 rpm ja lämpötilassa 40 °C. Nikkelin erottamiseksi kuparista puhdistetun rikkihappoliuoksen pH säädettiin ammoniakilla arvoon 10,5. Katodipotentialina käytettiin -1,4 voltia. Kupari saatiin pelkistettyä yli 95 prosenttisesti kahdessa tunnissa ja nikkeli viidessä tunnissa. Energian kulutus kuparin elektrolyysissä oli 2,13 kWh/kg ja nikkelin elektrolyysissä 4,43 kWh/kg.⁴³

Veit *et al.*³⁴ käsittelivät niin ikään kuparin elektrolyyttistä talteenottoa. Erikokoisiin fraktioihin eroteltu piirilevymurska liuotettiin sekä 20 % rikkihappoon että 20 % kuningasvedeen, joista kupari pelkistettiin elektrolyysillä. Katodina käytettiin kuparilevyä ja anodina platinalevyä. Elektrolyysi suoritettiin huoneenlämmössä virrantiheydellä 40 mAcm⁻² ja elektrolyysiaikoina käytettiin 30 min, 60 min ja 120 min. Kuparin pitoisuus elektrolyysissä laski rikkihappoliuoksessa nopeammin kuin kuningasvedessä, johtuen siitä, että kuningasveden sisältämät nitraatti-ionit toimivat hapettimena, ja näin laskevat

elektrolyysin tehokkuutta. Kuparin poistaminen kokonaan rikkihappoliuoksesta vei 120 minuuttia, mutta kuningasvedellä ei kaikkea kuparia saatu pelkistettyä. 60 minuutin aikana rikkihapossa olevan kuparin pitoisuus oli laskenut jo lähelle nollaa, kun taas kuningasvedestä oli pelkistynyt vain noin 50 % kuparista. Rikkihappo- ja kuningasvesiliuokset sisälsivät myös tinaa ja lyijyä, jotka eivät pelkistyneet elektrolyysissä katodille, vaan ainoastaan kupari pelkistyi puhtaana.³⁴

Veit *et al.*³⁴ laskivat myös tehokkuuden kuparin elektrolyyttiselle talteenotolle rikkihaposta ja kuningasvedestä. Tehokkuuden keskiarvo rikkihapolle oli 41 % ja kuningasvedelle 30,5 %. Matalat tehokkuudet voivat johtua kuparin matalista pitoisuuksista (noin 5 g/l), ja myös rikkihapon ja kuningasveden suurista konsentraatioista (20 til-%).

6.2 Metallisiepparit

Metallisiepparit (eng. *metal scavenger*) ovat metalleja selektiivisesti sitovia molekyylejä, jotka on kehitetty katalyyttien poistamiseen synteesisuotteisiin vaikuttamatta. Usein metallisieppareiden rakenne on silikaa, johon on liitetty funktionaalinen ryhmä. Sieppareiden avulla katalyytit voidaan napata tuotteen seasta selektiivisesti ja aiheuttamatta synteesisuotteelle vahinkoa, ja käyttää uudelleen. Esimerkiksi palladiumia käytetään katalyyttinä monille orgaanisille reaktioille. Palladium on arvokas metalli ja usein sitä sisältävät katalyytit poistetaan synteessin jälkeen keinoilla, joissa katalyytti hävitetään jätteenä. Metallisieppareiden avulla arvokas palladiumkatalyytti saadaan erotettua synteesisuotteesta ja käytettyä uudelleen. Metallisieppareiden käyttökohteita ovat orgaanisen kemian synteisien lisäksi lääketeollisuus, maatalouden kemikaalit, kaivostoiminta, kemikaalien puhdistus sekä vesien ja jätteiden käsittely. Modernissa teollisuudessa puhdistusprosessien tulee olla yhä selektiivisempiä, tehokkaampia, nopeampia ja ympäristöystävällisempiä, joten siepparit on

suunniteltu juuri näitä ominaisuuksia silmällä pitäen.⁴⁸

Elektroniikkajätteen kierrätyksen ja metallien talteenoton noustua viime aikoina yleisen kiinnostuksen kohteeksi, on metallisieppareita alettu käyttämään myös metallien talteenotossa. Useimmiten talteen halutaan ottaa arvokkaita jalometalleja, kuten kultaa, palladiumia ja hopeaa, mutta myös harvinaisia maametalleja ja perusmetalleja halutaan erottaa muista metalleista. Nykyään metallipuhdistajia valmistavat muun muassa kanadalainen SiliCycle ja ruotsalainen Biotage, jotka valmistavat eri funktionaalisia ryhmiä sisältäviä silikapohjaisia sieppareita monien metallien talteenottoon. Johnson Mattheyn valmistamat Smopex-metallisiepparit ovat rungoltaan kuitua, johon funktionaaliset ryhmät on liitetty. Erilaisilla runkomateriaaleilla voidaan vaikuttaa metallisiepparin ominaisuuksiin, kuten kestävyyteen erilaisissa näytetaustoissa ja lämpötiloissa, sekä tapoihin, joilla metallit saadaan erotettua siepparista. Metallisieppareiden materiaali vaikuttaa käytettävien happotaustojen valintaan, jotta sieppari ei hajoa vääränlaisessa taustassa.

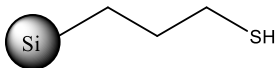
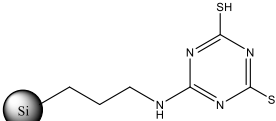
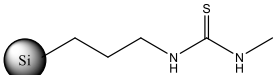
6.2.1 SiliaMetS-metallisiepparit

SiliCycle-yhtiön kehittämät taloudelliset, tehokkaat ja ympäristöystävälliset funktionaaliset silikat soveltuvat monenlaisten prosessien ja liuosten puhdistukseen. SiliaMetS-metallisiepparit ja SiliaBond-orgaaniset siepparit on valmistettu hyvin puhtaasta silikasta, johon on liitetty erilaisia funktionaalisia ryhmiä sitomaan selektiivisesti metalleja ja orgaanisia yhdisteitä. SiliaMetS-metallisiepparit sitovat metalleja kuten palladiumia, platinaa, tinaa, rubidiumia, reniumia, nikkeliä ja kromia. Silikapohjaiset siepparit poistavat metalleja liuksesta vaikuttamatta muuhun kuin kohdemetalliin.⁴⁸

Kaikki SiliCyclen metallisiepparit sisältävät saman SiliaFlash-silikarungon, jonka partikkelikoko on 40 - 63 μm ja huokoskoko 60 Å. Muutamien SiliaMetS-

metallisieppareiden rakenteita ja ominaisuuksia on esitetty taulukossa 10. Siepparit ovat kemiallisesti stabiileja ja erittäin selektiivisiä. Niitä voidaan käyttää sekä orgaanisille että vesipohjaisille liuottimille pH-alueella 2 – 12. Ne ovat tehokkaita jo huoneenlämmössä, mutta kestävät termistä ja mekaanista rasitusta, eivätkä turpoa tai varaudu. Metallisiepparin määrä voidaan skaalata käyttökohteen mukaan milligrammojen mittaluokasta tuhansiin kiloihin.⁴⁸

Taulukko 10: SiliaMetS-metallisieppareiden rakenteita ja ominaisuuksia⁴⁸

Metallisieppari	Rakenne	Sitoo parhaiten	Sitoo hyvin	Ominaisuuksia
SiliaMetS Thiol		Ag, Hg, Os, Pd, Ru	Cu, Ir, Pb, Rh, Sn	Väri: valkoinen Kapasiteetti: ≥ 1,20 mmol/g
SiliaMetS DMT		Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru	Cd, Co, Cu, Fe, Sc, Zn	Väri: vaalean ruskea Kapasiteetti: ≥ 0,50 mmol/g
SiliaMetS Thiourea		Pd, Ru	Ag, Cu, Fe, Os, Rh, Sc, Sn	Väri: luonnonvalkoinen Kapasiteetti: ≥ 1,07 mmol/g

Tyypillisesti alustavat tutkimukset SiliaMetS-silikoilla aloitetaan 4 - 8 ekvivalentilla metallisiepparia talteenotettavaa metallikonsentraatiota kohden. Pienen mittakaavan kokeilla kartoitetaan eri funktionaalisia ryhmiä sisältävien sieppareiden sitomiskykyä kohdeliuoksessa. Punnitut metallisiepparit lisätään näyteliuokseen ja sekoitetaan tunnin ajan huoneenlämmössä. Siepparien toimivuutta voidaan havainnoida värinmuutoksilla liuoksessa ja silikamateriaalissa. Metallisiepparit suodatetaan näyteliuoksesta, joka analysoidaan tehokkaimman tuotteen löytämiseksi. Olosuhteet metallien sitomiseen voidaan optimoida lämpötilaa, kontaktiaikaa, siepparin

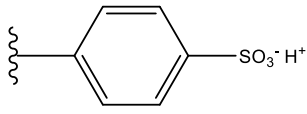
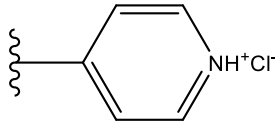
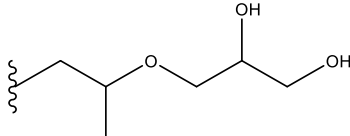
määrää ja mahdollisesti erilaisia SiliaMetS-silikojen seoksia kokeilemalla.⁴⁸

6.2.2 Smopex-metallisiepparit

Johnson Mattheyn valmistamien Smopex-metallisieppareiden runkona käytetään polypropyleeniä tai viskoosia. Runkokuidut pilkkotaan ennen funktionaalisten ryhmien lisäämistä, tyypillisesti 2 mm kuiduiksi tai 0,2 mm jauheeksi. Smopex-metallisiepparit on kehitetty varsinkin platinaryhmän metallien poistamiseen liuoksista, mutta niillä voidaan poistaa myös perusmetalleja esimerkiksi jätevirroista. Kuidut voivat sitoa jopa 10 m-% metalleja. Ne kestävät enintään 120 °C lämpötilan ja voivat sitoa hyvinkin pieniä metallipitoisuuksia, jopa µg/l-tasolla. Smopex-metallisiepparit ovat myös mekaanisesti ja kemiallisesti robusteja, joten ne eivät esimerkiksi turpota olleessaan liuoksien kanssa kontaktissa. Taulukossa 11 on esitetty kolmen Smopex-metallisiepparin funktionaalisten ryhmien rakenteet.^{49,50}

Alustavat tutkimukset Smopex-metallisieppareilla tehdään tavallisesti käyttämällä 1 m/V-% metallisiepparia alkuaineille, joita on enintään 500 mg/l ja 3 m/V-% alkuaineille, joita on 500-1000 mg/l. Metallisiepparia sekoitetaan vähintään 2 tuntia ja suodatetaan sen jälkeen pois liuoksesta. Smopex-kuitujen sitomat metallit saadaan talteen polttamalla kuitu, jolloin jäljelle jää metallinen tuhka. Alustavien tutkimusten jälkeen olosuhteet, kuten kuidun määrä, kontaktiaika ja lämpötila, voidaan optimoida tarkemmilla tutkimuksilla.⁵¹

Taulukko 11: Smopex-metallisieppareiden polypropyleeni- tai viskoosirunkoon kiinnitettyjen funktionaalisten ryhmien rakenteita⁵¹

Metallisieppari	Funktionaalinen ryhmä	Funktionaalisen ryhmän rakenne
Smopex-101	Bentsyylisulfonihappo	
Smopex-105	Vinyylipyridiini	
Smopex-112	Hydroksyylioli	

6.3 Ioninvaihto

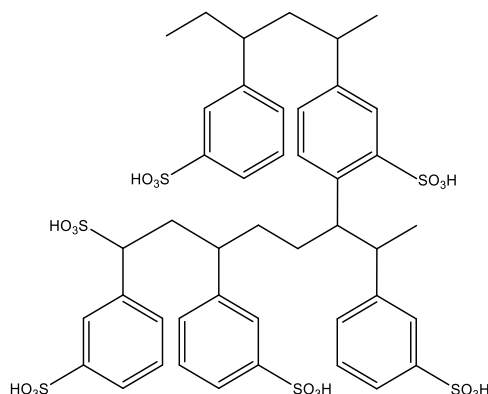
6.3.1 Ioninvaihdon perusperiaate

Ioninvaihdossa (eng. *ion exchange, IX*) ioneja sisältävään liuokseen lisätään kiinteää ioninvaihtamateriaalia, joka adsorboi liuksesta tietyllä varauksella olevia ioneja ja vapauttaa liuokseen ekvivalentin määrän jotain toista samanvarauksista ionia. Ioninvaihtomateriaali on kiinteä suola, happo tai emäs, joka veteen liukenemisen sijaan hydratoituu. Ioninvaihtajan hydratoitumisen vuoksi ioninvaihtoreaktio tapahtuu ioninvaihtajan ympärilleen sitomassa vesimassassa, jota kutsutaan turpoamisvedeksi tai geelivedeksi (eng. *swelling water, gelwater*). Ioninvaihtomateriaali voi sitoa jopa 50 % kokonaismassastaan vettä. Useat kemialliset prosessit perustuvat ioninvaihtoon. Esimerkiksi vesiliuoksesta voidaan ottaa talteen arvokkaita tai myrkyllisiä ioneja korvaamalla

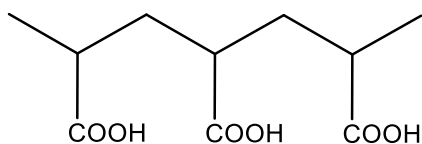
ne arvottomammilla tai turvallisemmilla ioneilla. Ioninvaihtaja koostuu polymeerirakenteesta, johon on liitetty funktionaalisia ryhmiä sitomaan ioneja. Polymeerirakenteet voivat olla esimerkiksi polystyreeniä tai polyakryyliä. Ioninvaihtajat jaetaan funktionaalisten ryhmiensä perusteella kahteen ryhmään: kationisiin ja anionisiin ioninvaihtajiin.⁵²

6.3.2 Kationiset ioninvaihtajat

Kationiset ioninvaihtajat vaihtavat nimensä mukaisesti positiivisia ioneja. Ne jaetaan vielä vahvasti happamiin ioninvaihtajiin, jotka sisältävät sulfoniryhmiä, ja heikosti happamiin ioninvaihtajiin, jotka sisältävät karboksyyliiryhmiä. Vahvasti happamat kationinvaihtajat ovat yleisimmin käytettyjä kationisia ioninvaihtajia. Ne valmistetaan käsittelemällä kemiallisesti inerttejä polystyreenihelmiä konsentroidulla rikki- tai klorogeenihapolla, jolloin muodostuu silloitettu polystyreeni-3-sulfonihappo (kuva 8). Esimerkkejä vahvasti happamista kaupallisista kationinvaihtajista ovat Amberlite IR 120, Dowex HCR ja Lewatit S100. Heikosti happamat kationinvaihtajat valmistetaan polymetyyliakrylaatin tai polyakrylinitriilin hydrolyysillä, jolloin muodostuu poly(akryylihappo)runko (kuva 9). Esimerkkejä heikoista kationinvaihtajista ovat Amberlite IRC 86 ja Lewatit CNP.⁵²



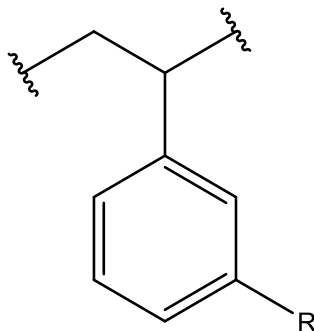
Kuva 8: Vahvasti happaman kationinvaihtajan perusrakenne: silloitettu polystyreeni-3-sulfonihappo.



Kuva 9: Heikosti happaman kationinvaihtajan perusrakenne.

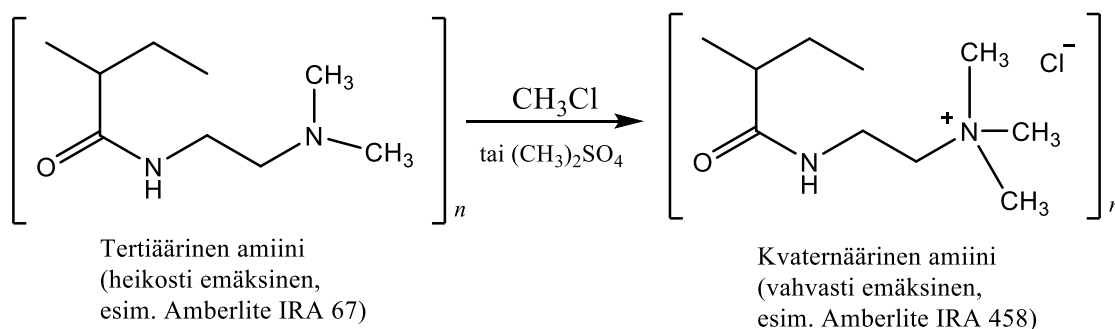
6.3.3 Anioniset ioninvaihtajat

Polystyreenipohjaiset anioninvaihtajat valmistetaan käsittelemällä polystyreenihelmiä kloorimetyylimetyylieetterillä vedettömissä olosuhteissa, käyttäen katalyyttinä alumiinikloridia tai tina(IV)kloridia. Reaktiossa muodostuu kloorimetyloitu polystyreeni, jonka klooriatomit voidaan korvata amiineilla tai ammoniumryhmillä. Korvaavan ryhmän valinta vaikuttaa anioninvaihtajan emäksisyyteen. Kvaternääriset ammoniumryhmät tekevät anioninvaihtajista vahvasti emäksisiä. Amiinit muodostavat useimmiten heikosti emäksisiä anioninvaihtajia. Polystyreenipohjaisten anioninvaihtajien perusrakenne on esitetty kuvassa 10.⁵²



Kuva 10: Polystyreenipohjaisen anioninvaihtajan perusrakenne. R voi olla esimerkiksi Amberlite IRA402-anioninvaihtajan funktionaalinen ryhmä $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$.⁵²

Polyakryylipohjaisten anioninvaihtohartsien valmistuksessa akryyliesteri kopolymerisoidaan divinyylibentseenillä. Tapahtuvassa suspensiopolymerisointireaktiossa käytetään katalyytteinä vapaita radikaaleja. Muodostuneeseen polyakrylaattiin lisätään aktiivisia aminoryhmiä, jolloin polymeeristä tulee heikosti emäksinen anioninvaihtaja. Anioninvaihtaja voidaan käsitellä kloorimetaanilla tai dimetyylisulfaatilla, jotta saadaan aikaan kvaternäärinen vahvasti emäksinen hartsi (kuva 11).⁵²



Kuva 11: Polyakryylipohjaisten heikosti ja vahvasti emäksisten anioninvaihtajien perusrakenne.

6.3.4 Ioninvaihto rikkihappotaustassa

Ioninvaihtoa on lähivuosina käytetty menestyksekkäästi raskasmetalli-ionien poistamiseen hydrometallurgisista virroista ja varsinkin happamista liuoksista. Verrattuna esimerkiksi neste-nesteuuttoon ioninvaihdossa ei tarvitse käyttää suuria määriä helposti syttyviä liuottimia, jotka ovat sekä vaarallisia että ympäristölle haitallisia. Ioninvaihto on myös taloudellisempi menetelmä. Ioninvaihtajien polymeerirunkoihin voidaan liittää laajalti erilaisia funktionaalisia ryhmiä, joilla voidaan selektiivisesti erotella ioneja, kuten metalli-ioneja. Taulukossa 12 on esitetty yleisimmin metallien selektiiviseen talteenottoon

käytettyjen ioninvaihtohartsien aktiivisia ryhmiä.^{52,53}

Taulukko 12: Metallien talteenottoon käytettyjä ioninvaihtohartsien aktiivisia ryhmiä

Aktiivinen ryhmä	Aktiivisen ryhmän kaava	Esimerkkihartsi
Tioli	-SH	Ambersep GT74
Iminoasetoetikkahappo	-CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	Lewatit TP207
Aminofosfonihappo	-CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ PO ₃ H	Amberlite IRA747
Amidoksiimi	$\begin{array}{c} \text{---C=NOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Duolite ES346
N-metyyliglukamiini	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{N---(CHOH)}_4\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Amberlite IRA743

Kołodnyńska *et al.*⁵³ tutkivat kuparin talteenottoa kloridi- ja sulfaattitaustasta kelatoivilla ioninvaihtohartseilla Dowex M 4195 ja Lewatit MonoPlus TP 220. Nämä kationinvaihtajat sisältävät funktionaalisen ryhmän bis(2-pyridyylimetyyli)amiineja, jotka ovat hyviä kuparin selektiivisessä talteenotossa. Dowex M 4195 on Dow Chemical Companyn valmistama hartsi, joka konjugoituessaan rikkihapposuolojen kanssa poistaa alle pH 2:n liuoksesta varsinkin kupari(II)-, koboltti(II)- ja nikkeli(II)-ioneja. Lewatit MonoPlus TP 220 on ollut vuodesta 2007 asti käytössä ionien nikkeli(II), palladium(III) ja kulta(III) sorptiossa.

Molempia ioninvaihtajia lisättiin 0,20 grammaa 20 millilitraan 0,001 mol/l CuCl₂·2H₂O tai CuSO₄·5H₂O -liuosta, joiden pH oli 2. Hartseja sekoitettiin lämpötilassa 25 °C 4 tunnin ajan. Tutkimuksen mukaan optimaalinen annostus on 10 g hartsia litraa kohden. Hartsin määrän lisäksi myös liuoksen pH:lla,

kupari-ionien pitoisuudella, kontaktiajalla ja liuostaustalla oli merkitystä. Dowex-hartsin ja Lewatit-hartsin sorptiokapasiteetit kloriditaustassa olivat 50,69 mg/g ja 86,44 mg/g, kun taas sulfaattitaustassa hartsit sitoivat kuparia enemmän, 56,66 mg/g ja 94,20 mg/g. Lewatit MonoPlus TP 220 -hartsin havaittiin olevan tehokkaampi erottamaan kuparia, kun Dowex M 4195, ja kuparin sorptio oli suurempaa sulfaattitaustassa molemmilla hartseilla.⁵³

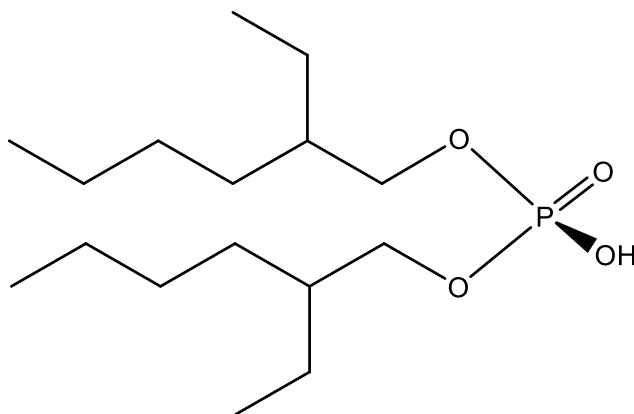
6.4 Neste-nesteuutot

6.4.1 Neste-nesteuuttojen peruseriaate

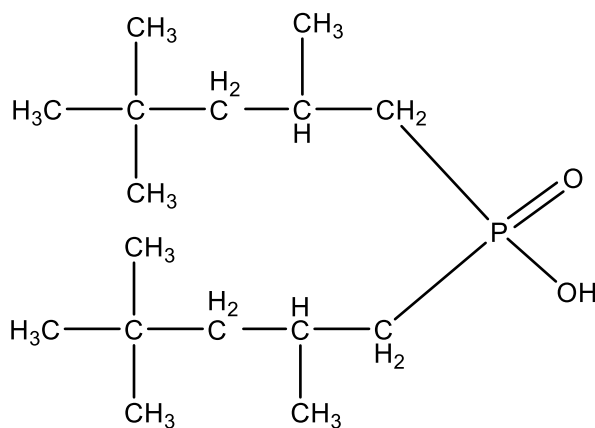
Neste-nesteuutoissa (eng. *solvent extraction, liquid-liquid extraction*) kaksi toisiinsa liukenematonta nestemäistä faasia sekoitetaan toisiinsa kontaktin aikaansaamiseksi, jolloin vesiliuoksen sisältämät ionit siirtyvät selektiivisesti orgaaniseen uuttoliuokseen. Orgaaninen uuttoliuos sisältää uuttoreagenssin, joka reagoi vesiliuoksen ionien kanssa ja sitoo ne orgaaniseen faasiin. Reaktio on yleensä heterogeeninen ja se sisältää ioninvaihdon. Koska uuttoreagenssi on selektiivinen eikä orgaaniseen faasiin liukene lähes laisinkaan muita metalleja, saadaan uuton kohdemetalli erotettua hyvin puhtaasti. Orgaanisesta faasista ionit voidaan uuttaa takaisin puhtaaseen vesiliuokseen jatkokäsittelyä varten.³⁵

Uuttoreagenssit voidaan jakaa kolmeen ryhmään: happamiin (ts. kationinvaihtajiin tai kelatoiviin uuttoreagensseihin), emäksisiin (ts. anioninvaihtajiin) ja neutraaleihin uuttoreagensseihin. Happamat uuttoreagenssit uuttavat kationeja vapauttaen samalla protoneja vesiliuokseen. Esimerkkejä happamista reagensseista ovat di-2-etyyliheksyylifosforihappo (D2EHPA) ja organofosfonihappo (Cyanex 272), joiden rakenteet on esitetty kuvissa 12 ja 13. Emäksiset uuttoreagenssit vaihtavat vesiliuoksesta anionin oman anioninsa tilalle. Emäksisinä reagensseina käytetään primäärisistä, sekundäärisistä ja tertiäärisistä

amiineista valmistettuja alkyyliammoniumsuoloja. Neutraalit uuttoreagenssit muodostavat yhdellä happiatomillaan sidoksia neutraalien epäorgaanisten yhdisteiden kanssa. Esimerkiksi tributyylifosfaatti (TBP) uuttaa näin rautaa vetykloridiliuoksesta.^{35,54}



Kuva 12: D2EHPA-uuttoreagenssin rakenne.



Kuva 13: Cyanex 272 -uuttoreagenssin rakenne.

6.4.2 Esimerkkejä neste-nesteuton käytöstä rikkihappotaustassa

Useissa teollisissa prosesseissa kuparia on uutettu rikkihappoliuoksista salisyylialdoksiimi-kationinvaihtajalla (kauppanimeltään Acorga M5640), joka

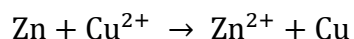
on laimennettu 30 til-% kerosiiniin. Uuton tehokkuutta säädellään rikkihappoliuoksen pH:lla ja takaisinuuhto orgaanisesta faasista tapahtuu vahvasti happamalla vesiliuoksella. Kobolttia ja nikkeliä voidaan uuttaa rikkihappotaustasta käyttäen uuttureagensseina karboksyylihappoja, D2EHPA:a ja Cyanex 272:ta.³⁵

El-Nadi *et al.*⁵⁵ tutkivat sinkin ja mangaanin uuttoa sulfaatti- ja kloriditaustasta. Liuotusvaiheessa metallit liukenivat paremmin rikkihappoon kuin vetykloridiin, joten uuttoa tutkittiin vain sulfaattitaustalla. Uuttoreagenssina käytettiin 0,75 mol/l bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)ditiofosfonihappoa (Cyanex 301) kerosiiniin laimennettuna. 0,15 mol/l sinkkiä sisältävästä 2 mol/l rikkihappotaustasta saatiin Cyanex 301:lla uutettua sinkkiä 98 prosenttisesti. Lämpötilan ja rikkihapon konsentraation nostamisella oli negatiivinen vaikutus sinkin uuttoon. Sen sijaan uuttureagenssin konsentraation kasvattaminen lisäsi sinkin saantoa. Sinkkiä takaisinuuutettiin 5 mol/l vetykloridiliuokseen 99 % saannolla. Mangaania siirtyi Cyanex 301-reagenssiin vain 7 %.

Mantuano *et al.*⁵⁶ uuttivat nikkeliä, kuparia, alumiinia, kadmiumia, litiumia ja kobolttia rikkihaposta Cyanex 272-uuttoreagenssilla. Cyanex 272 laimennettiin konsentraatioon 0,3 mol/l kaupallisella kerosiinilla Escaid 110. Uutto tehtiin liuoksesta, joka sisälsi 0,1 mol/l sinkkiä, mangaania, nikkeliä, kuparia, alumiinia, kadmiumia, litiumia ja kobolttia. Uutto tehtiin 50 °C lämpötilassa, vaihtelevilla pH-arvoilla ja faaseja sekoitettiin toisiinsa 20 minuutin ajan. Uutosta laskettiin $pH_{1/2}$ -arvot kullekin metallille. $pH_{1/2}$ -arvo tarkoittaa pH:ta vesiliuoksessa silloin, kun liuenneen aineen pitoisuus on yhtä suuri molempien faasien välillä, eli 50 % liuenneesta aineesta on siirtynyt alkuperäisestä faasista toiseen faasiin.⁵⁷ Tutkimuksessa mitattiin $pH_{1/2}$ -arvoiksi sinkille ja alumiinille 2,5 – 3,0, kuparille, mangaanille, koboltille ja kadmiumille 4,0 – 4,5 sekä nikkelille ja alumiinille 6,3 – 8,0. Metalleja voidaan siis uuttaa Cyanex 272:lla selektiivisesti säätämällä liuoksen pH-arvoa.

6.5 Sementointi

Sementoinnilla (eng. *cementation*) voidaan korvata liuoksen metalli toisella, aktiivisemmalla metallilla. Sementointi on yksinkertainen ja helposti hallittava menetelmä. Sementointia on käytetty hydrometallurgiassa liuosten puhdistamisessa jo vuosikymmeniä, ja arvokkaiden metallien talteenotossa teollisuuden jätevirroista. Esimerkiksi kulta voidaan talteenottaa syanidiliuoksista sementoimalla se sinkillä. Panão *et al.*⁵⁸ tutkivat kuparin sementoimista sinkin avulla (yhtälö 15). He sementoivat kuparia sulfaattiliuoksesta, joka sisälsi 67 mg/l kuparia, 10833 mg/l sinkkiä ja 582 mg/l rautaa. Sementointi tehtiin lämpötilassa 40 °C ja pH:ssa 3 lisäämällä liuokseen sinkkijauhetta tai sinkkirakeita. Kolmessa minuutissa kupari(II) -ionien määrä liuoksessa laski hyvin lähelle nollaa. Myös rauta sementoitui lähes kokonaan, mutta huomattavasti kuparia hitaammin, 90 minuutissa.^{25,58}



KOKEELLINEN OSA

7 Tutkimusmateriaali, reagenssit ja laitteistot

Tutkimuksissa käytetyt puhelimien piirilevyt saatiin murskattuna PaRi-Materia Oy:ltä. Ennen tutkimusten aloittamista piirilevymurska tuhkistettiin lämpötilassa 950 °C neljän tunnin ajan, ja hienonnettiin sen jälkeen mahdollisimman homogeeniseksi. Kuvassa 14 on esitetty piirilevymurska ennen ja jälkeen tuhkistuksen.



Kuva 14: Piirilevymurska ennen tuhkistusta ja tuhkistuksen jälkeen.

Taulukoihin 13 ja 14 on lueteltu tutkimuksessa käytetyt reagenssit ja laitteistot. Liuotuksissa käytetyt laimeammat rikkihapot valmistettiin laimentamalla väkevää rikkihappoa ultrapuhtaalla vedellä. Kaikki tutkimuksessa käytetty vesi oli ultrapuhdasta. Hopean ja palladiumin selektiiviseen sitomiseen rikkihappoliuoksesta käytetyt SiliCycle-yhtiön silikarunkoiset metallisiepparit ja niiden rakenteet on koottu taulukkoon 15.

Taulukko 13: Työssä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Valmistaja	Puhtausaste
H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	95,0 – 97,1 %
HNO ₃	Honeywell	≥ 65 %
HCl	Honeywell	≥ 37 %
30,9 % H ₂ O ₂	VWR Chemicals	-

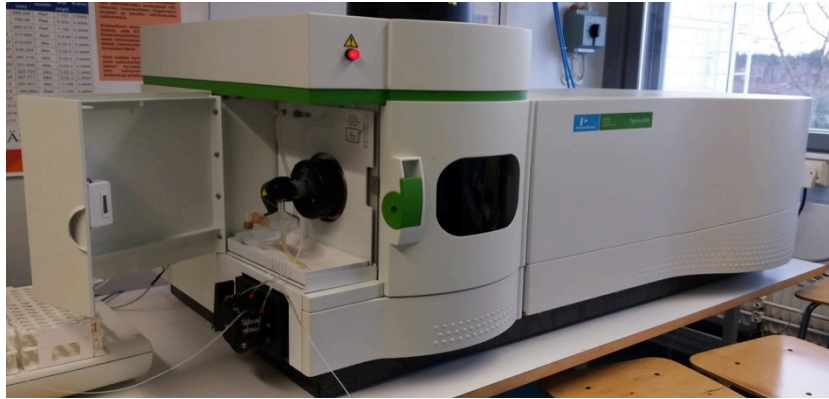
Taulukko 14: Työssä käytetyt laitteistot

Laitteisto	Valmistaja	Malli
Vaaka	RADWAG	AS 220/C/2
Ravistelulaite	GFL	3016
Elektrolyysilaitte	SBS	EG Serie B
ICP-OES	PerkinElmer	Optima 8300
Ultrapuhdas vesi	ELGA LabWater	ULTRA AN MK2

Alkuaineanalyysit suoritettiin ICP-OES-laitteistolla (kuva 15), jossa käytettiin syklonista sumutinkammiota ja GemCone-sumutinta. Mittauksissa käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 16 ja mitatut alkuaineet sekä niiden mittausaallonpituudet ja mittaussuunnat on esitetty taulukossa 17. Mitattavat alkuaineet valittiin niiden suuren pitoisuuden, arvokkuuden tai myrkyllisyyden perusteella. Mittausaallonpituuksien valinnassa huomioitiin mahdollisten häiriöaallonpituuksien läsnäolo ja signaalit säädettiin mahdollisimman häiriöttömiksi. Kalibrointiin käytettiin kuutta standardiliuosta: perusmetallistandardit pitoisuuksilla 0,5 mg/l, 5,0 mg/l ja 50,0 mg/l (kuparille 1,0 mg/l, 10,0 mg/l ja 100,0 mg/l) ja jalometallistandardit pitoisuuksilla 0,1 mg/l, 1,0 mg/l ja 10,0 mg/l. Nollaliuoksena käytettiin 20 % kuningasvettä. Kaikki ICP-OES -laitteistolla mitatut näytteet laimennettiin 1:20 mittauksia varten. Laitteiston huuhteluun käytettiin 20 % kuningasvesiliuosta.

Taulukko 15: Tutkimuksessa käytetyt SiliaMetS-metallisieparit ja niiden rakenteet

SiliaMetS-metallisieppari	Rakenne	SiliaMetS-metallisieppari	Rakenne
AMPA		Cysteine	
DEAM		Diamine	
DMT		DOTA	
Imidazole		Thiol	
TAAcOH		Thiourea	
TAAcONa			
Triamine		SiliaBond Tosic acid	



Kuva 15: Alkuaineanalyysissä käytetty ICP-OES-laitteisto.

Taulukko 16: ICP-OES -mittauksissa käytetyt mittausparametrit

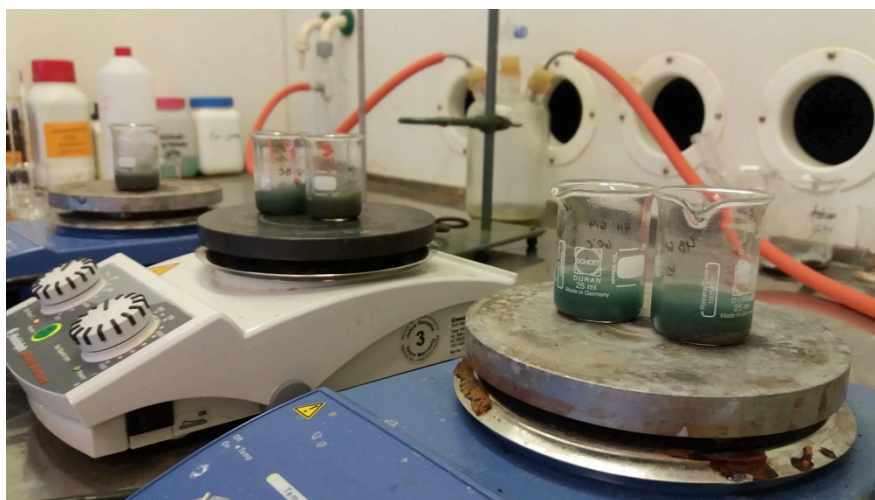
Parametri	Arvo
Argonkaasun virtausnopeus	8 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,60 l/min
RF-teho	1500 W
Näytteen virtausnopeus	1,50 l/min

Taulukko 17: Mitatut alkuaineet, mittausaallonpituudet ja mittaussuunnat

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Mittaussuunta
Alumiini	369,153	Radiaalinen
Hopea	328,068	Aksiaalinen
Kromi	267,716	Aksiaalinen
Kulta	267,595	Aksiaalinen
Kupari	327,393	Radiaalinen
Lyijy	220,353	Aksiaalinen
Nikkeli	221,648	Radiaalinen
Palladium	340,458	Aksiaalinen
Platina	265,945	Aksiaalinen
Rauta	238,204	Radiaalinen
Sinkki	213,857	Radiaalinen
Tina	189,927	Aksiaalinen

8 Rikkihappoliuotus

Piirilevyjen rikkihappoliuotuksen tavoitteena on liuottaa mahdollisimman paljon kuparia. Kuparin talteenottaminen elektrolyyttisesti rikkihaposta on helpompaa kuin liuotussarjan myöhemmistä osista, typpihaposta tai kuningasvedestä. Liuotusta lähdettiin tutkimaan 4 mol/l ja 6 mol/l rikkihapoilla, sillä aiemmin tehtyjen liuotusten perusteella niiden arveltiin liuottavan kuparia hyvin. Aiemmissa tutkimuksissa on myös tutkittu liuotusajan vaikutusta, ja optimaalinen liuotusaika 4 mol/l tai 6 mol/l rikkihappoliuokselle havaittiin olevan 4 tuntia. Tässä tutkimuksessa lähdettiin liikkeelle lämpötilan ja kiinteä-nestesuhteen vaikutuksen tutkimisesta. Kaikki liuotustestit tehtiin dekanterilaseissa sekoittaen liuosta magneettisekoittajalla (kuva 16).



Kuva 16: Liuotustestien koejärjestelyt.

8.1 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan vaikutusta rikkihappoliuotukseen tutkittiin nostamalla liuotuslämpötila huoneenlämmöstä lämpötiloihin 40 °C tai 60 °C. Liuotukset

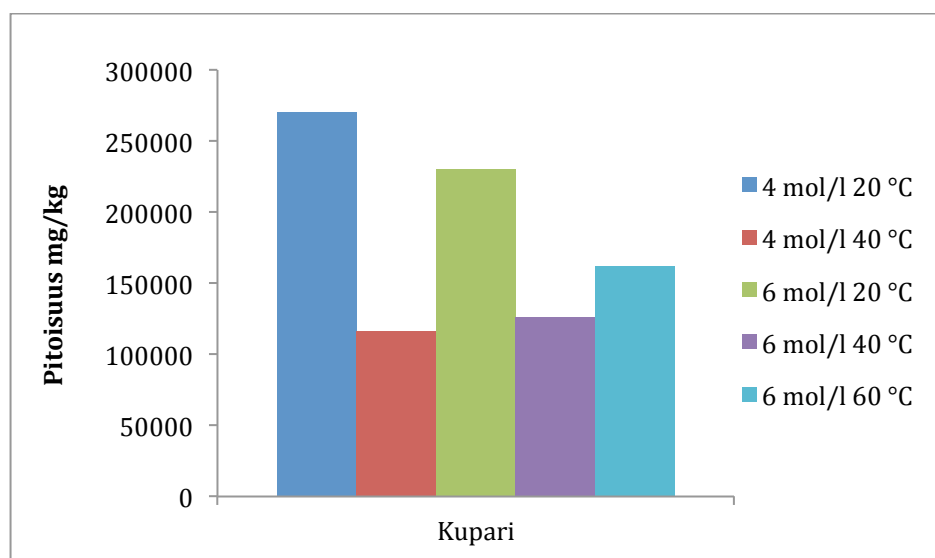
tehtiin punnitsemalla 1 gramma tuhkitettua piirilevymurskaa dekanterilasiin, johon lisättiin 10 ml 4 mol/l tai 6 mol/l rikkihappoliuosta. Rinnakkaisnäytteitä oli 2. Liuoksia lämmitettiin 40 °C tai 60 °C sekoittaen lämpölevyllä 4 tunnin ajan. 4 tunnin jälkeen liuokset suodatettiin Whatman 41-suodatinpaperilla ja liuoksista otettiin näytteet. Lämmittäminen, varsinkin 60 °C, aiheutti liuosten osittaisen haihtumisen ja liuoksista muodostui mutaista. Tämän vuoksi 4 mol/l rikkihappoliuoksesta lämpötilassa 60 °C ei saatu olleenkaan tuloksia, eikä liuotuksen tekeminen kohotetussa lämpötilassa vaikuttanut toimivalta liuoksen ja murskan jatkokäsittelyn kannalta. Mitatut alkuainepitoisuudet 4 mol/l rikkihappoliuotuksessa lämpötiloissa 20 °C ja 40 °C, ja pitoisuudet 6 mol/l rikkihappoliuotuksessa lämpötiloissa 20 °C, 40 °C ja 60 °C on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18: Metallien pitoisuudet 4 mol/l ja 6 mol/l rikkihappoliuoksissa lämpötiloissa 20 °C, 40 °C ja 60 °C

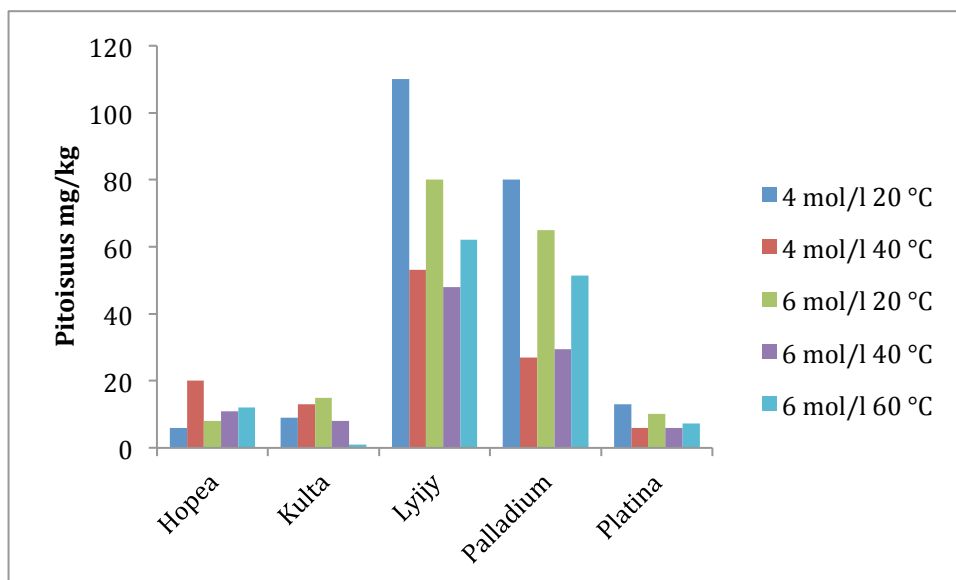
	4 mol/l 20 °C (mg/kg)	4 mol/l 40 °C (mg/kg)	6 mol/l 20 °C (mg/kg)	6 mol/l 40 °C (mg/kg)	6 mol/l 60 °C (mg/kg)
Alumiini	7500 ± 1500	15000 ± 2000	4900 ± 800	12000 ± 3000	22100 ± 500
Hopea	6 ± 3	20 ± 30	8 ± 2	11 ± 6	12,1 ± 0,7
Kromi	400 ± 500	36 ± 5	50 ± 40	200 ± 200	360 ± 90
Kulta	9 ± 5	13 ± 7	15 ± 4	8 ± 2	1 ± 1
Kupari	270000 ± 50000	116000 ± 2000	230000 ± 50000	126000 ± 5000	162000 ± 4000
Lyijy	110 ± 30	53,2 ± 1,2	80 ± 20	48 ± 3	62,1 ± 0,2
Nikkeli	5100 ± 800	4900 ± 300	3500 ± 1100	5400 ± 300	6000 ± 1000
Palladium	80 ± 20	27 ± 9	65 ± 13	29,4 ± 1,3	51,5 ± 0,6
Platina	13 ± 5	6 ± 4	10,2 ± 1,5	6 ± 4	7,245 ± 0,146
Rauta	31000 ± 7000	34000 ± 7000	23000 ± 7000	29000 ± 8000	1800 ± 300
Sinkki	43000 ± 9000	21000 ± 3000	42000 ± 8000	18000 ± 1000	3100 ± 200
Tina	2000 ± 1000	2000 ± 400	1900 ± 1100	1800 ± 300	1930 ± 150

Kuvassa 17 nähdään kuparin pitoisuuden vaihtelut eri happokonsentraatioissa ja lämpötiloissa. Kuparin pitoisuus on suurin 4 ja 6 mol/l rikkihappoliuoksissa, joita ei ole lämmitetty. Lämpötilan nostaminen ei siis edistä kuparin liukenemistä rikkihappoon. Havaintoa tukevat myös Yang *et al.*³⁷, joiden tutkimuksen perusteella liuotuslämpötiloissa 20 – 50 °C ei havaittu kuparin pitoisuuden nousua sekä Veglio *et al.*⁴³, joiden mukaan lämpötilan nosto 30 – 90 °C ei vaikuta

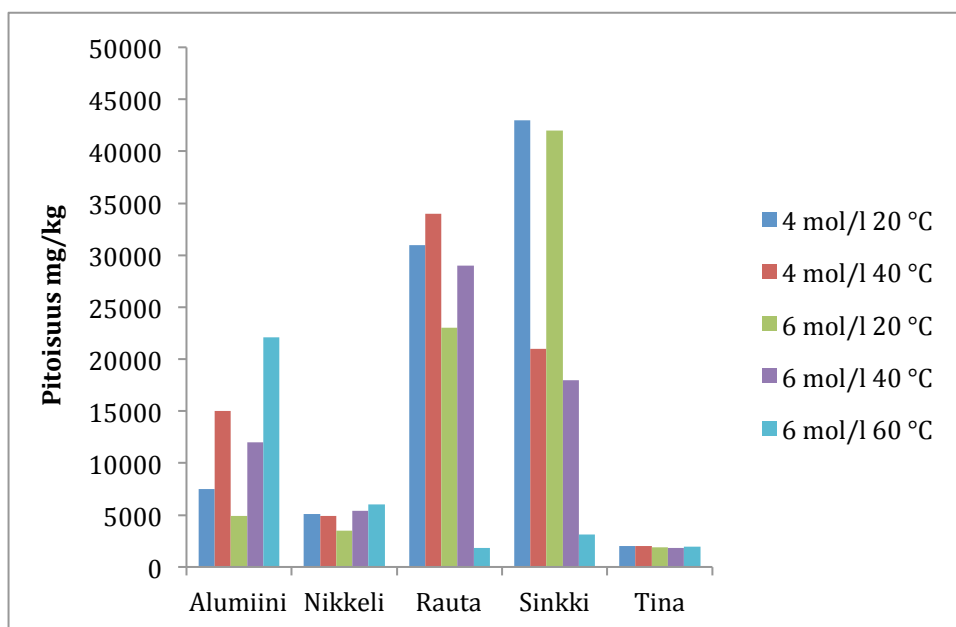
varsinkaan kuparin tai nikkelin liukoisuuteen. Kuvissa 18 ja 19 on esitetty muiden mitattujen metallien pitoisuudet eri lämpötiloissa. Lämpötilan nosto vaikuttaa eri lailla eri metallien pitoisuuksiin, esimerkiksi tinan pitoisuudet pysyvät hyvin tasaisina lämpötilasta ja hapon konsentraatioista riippumatta. Lyijyn, palladiumin, platinan ja sinkin pitoisuudet ovat suurimmillaan huoneenlämmössä tehdyssä liuotuksessa. Alumiinin pitoisuudet ovat suurimmillaan lämpötilassa 60 °C, joten lämpötilan nosto vaikuttaa alumiinin liukenemiseen positiivisesti. Rikkihappoon liukenevan kullan määrä on niin pieni, että mittaustulokset ovat epävarmoja. Tutkimuksia jatkettiin 4 mol/l rikkihappoliuoksella ilman lämmitystä, sillä lämpötilan nosto vaikutti negatiivisesti kuparin pitoisuuteen.



Kuva 17: Lämpötilan vaikutus kuparin pitoisuuteen rikkihappoliuoksessa.



Kuva 18: Lämpötilan vaikutus metallien pitoisuuksiin rikkihappoliuoksessa.



Kuva 19: Lämpötilan vaikutus metallien pitoisuuksiin rikkihappoliuoksessa.

8.2 Kiinteä-nestesuhteen vaikutus

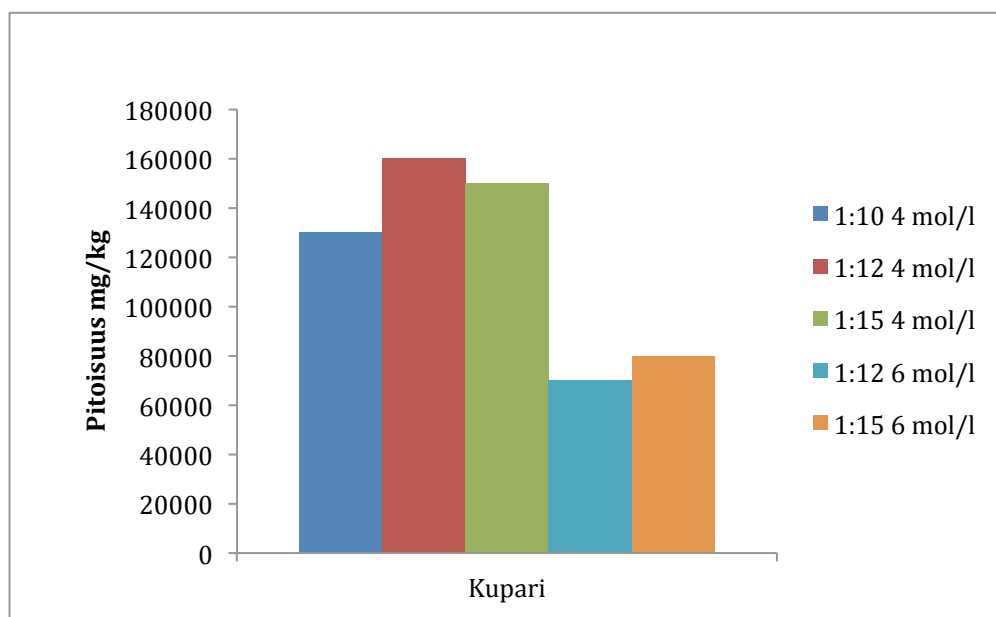
4 mol/l rikkihappoliuoksella useita liuotuksia kiinteä-nestesuhteella 1:10 (m:V), ja tuloksista havaittiin, että kuparin keskiarvopitoisuus alkoi laskea. Tämän vuoksi kokeiltiin nostaa kuparin liukoisuutta muuttamalla kiinteä-nestesuhdetta. Kiinteä-nestesuhdetta laskettiin suhteisiin 1:12 ja 1:15. 1 gramma piirilevymurskaa punnittiin dekantterilasiin, johon lisättiin 12 ml tai 15 ml 4 tai 6 mol/l rikkihappoliuosta. Rinnakkaisnäytteitä oli 4 ja liuotusaikana käytettiin 4 tuntia. 4 tunnin liuotuksen jälkeen liuokset suodatettiin Whatman 41 -suodatinpaperilla.

Taulukkoon 19 on koottu metallipitoisuudet 4 ja 6 mol/l rikkihapossa kiinteä-nestesuhteilla 1:10, 1:12 ja 1:15. Kuvassa 20 nähdään kuparin pitoisuuden vaihtelu eri kiinteä-nestesuhteilla. 4 mol/l rikkihapossa suurimmat kuparin pitoisuudet (160000 ± 30000 mg/kg) saatiin suhteella 1:12. 6 mol/l rikkihapossa kuparin pitoisuudet olivat huomattavasti pienemmät kuin 4 mol/l rikkihapossa, suurimmillaan 80000 ± 30000 mg/kg suhteella 1:15.

Kiinteä-nestesuhteen pienentäminen suhteesta 1:10 suhteeseen 1:12 vaikutti positiivisesti kuparin pitoisuuteen. Kirjallisuuden perusteella, mitä vähemmän liuotinta käytetään suhteessa kiinteään ainekseen, sitä paremmin kuparin tulisi liueta.³⁷ Tämä teoria tukisi kiinteä-nestesuhteen 1:10 käyttöä. Toisaalta Kumar *et al.*³⁸ mukaan kiinteä-nestesuhteilla 25 g/l ja 100 g/l saatiin lähes samat kuparin saannot, ja kuparin liukenevuus pieneni vasta käytettäessä suhdetta 125 g/l. Tämän perusteella kiinteä-nestesuhteilla 1:10 ja 1:12 ei pitäisi olla suurta eroa. Jatkotutkimuksissa päätettiin käyttää kiinteä-nestesuhdetta 1:12. Lisäksi 4 mol/l rikkihappo liuotti kuparia tehokkaammin kuin 6 mol/l rikkihappo, joten liuotuksia jatkettiin 4 mol/l hapolla, 1:12 kiinteä-nestesuhteella, lämpötilalla 20 °C ja liuotusajalla 4 tuntia.

Taulukko 19: Metallien pitoisuudet kiinteä-nestesuhteilla 1:10, 1:12, 1:15 ja rikkihapon konsentraatiolla 4 mol/l ja 6 mol/l, pitoisuudet yksikössä mg/kg

	1:10 4 mol/l	1:12 4 mol/l	1:15 4 mol/l	1:12 6 mol/l	1:15 6 mol/l
Alumiini	3200 ± 700	4900 ± 900	4100 ± 700	1300 ± 600	1300 ± 600
Hopea	10 ± 5	60 ± 80	200 ± 300	110 ± 130	100 ± 200
Kromi	110 ± 140	160 ± 110	170 ± 60	110 ± 80	300 ± 200
Kulta	16 ± 9	4,7 ± 1,3	6,6 ± 1	4 ± 4	0 ± 5
Kupari	130000 ± 30000	160000 ± 30000	150000 ± 20000	70000 ± 20000	80000 ± 30000
Lyijy	70 ± 15	70 ± 10	66 ± 12	18 ± 7	19 ± 14
Nikkeli	2100 ± 800	1900 ± 300	1680 ± 70	1700 ± 300	1700 ± 400
Palladium	30 ± 10	40 ± 6	38 ± 6	16 ± 5	16 ± 12
Platina	10 ± 4	11 ± 2	12,4 ± 1,3	7,1 ± 1,2	9,4 ± 0,9
Rauta	19000 ± 7000	14000 ± 2000	14000 ± 1000	14000 ± 2000	17000 ± 5000
Sinkki	14000 ± 4000	13700 ± 1100	13000 ± 2000	12000 ± 6000	8000 ± 5000
Tina	1100 ± 300	740 ± 70	690 ± 120	700 ± 130	530 ± 60

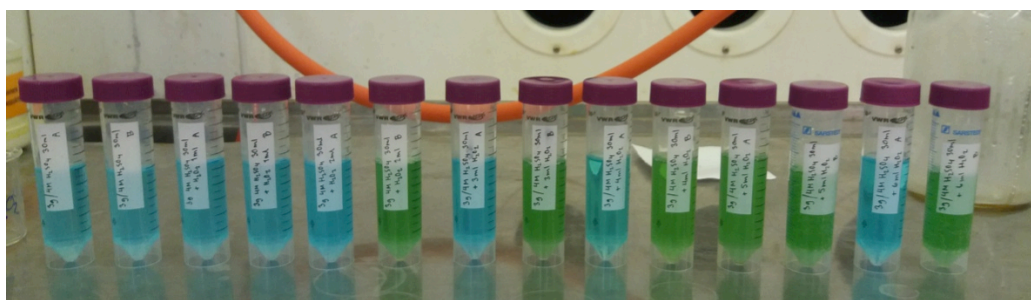


Kuva 20: Kiinteä-nestesuhteen vaikutus kuparin pitoisuuteen rikkihappoliuoksissa.

8.3 Vetyperoksidin vaikutus

Useista liuotuksista saatujen keskiarvotulosten ja kirjallisuuden^{37,39,41} perusteella päädyttiin kokeilemaan vetyperoksidia lisähapettimena tehostamaan rikkihappoliuotusta. Alustavasti vetyperoksidin vaikutusta liuotustulokseen kokeiltiin lisäämällä 12 millilitraan 4 mol/l rikkihappoliuosta 2-3 ml 30 % vetyperoksidia. Kuparin liukeneminen tehostui, ja lisättävän vetyperoksidin määrää alettiin tutkia tarkemmin.

Vetyperoksidin lisäyksen vaikutusta tutkittiin 4 mol/l rikkihapolla. Liuotukset tehtiin punnitsemalla 3 grammaa tuhkattua piirilevymurskaa dekanterilasiin, johon lisättiin 30 ml 4 mol/l rikkihappoa ja 0 - 6 ml 30 % vetyperoksidia. Testatut suhteet (V:V, H₂O₂:H₂SO₄) olivat 1:30, 1:15, 1:10, 1:7,5, 1:6 ja 1:5. Rinnakkaisnäytteitä tehtiin 2 ja liuotuksen kesto oli 4 tuntia. 4 tunnin jälkeen liuokset suodatettiin ja laimennetut näytteet mitattiin ICP-OES:lla. Liuotuksen aikana havaittiin, että osa liuoksista muuttui vihreiksi tavanomaisen sinisen sijaan (kuva 21). Värimuutoksen syynä saattoi olla nikkeli, jonka liukenemista vetyperoksidi lisäsi.



Kuva 21: Vetyperoksiditestin näyteliuokset liuotuksen jälkeen.

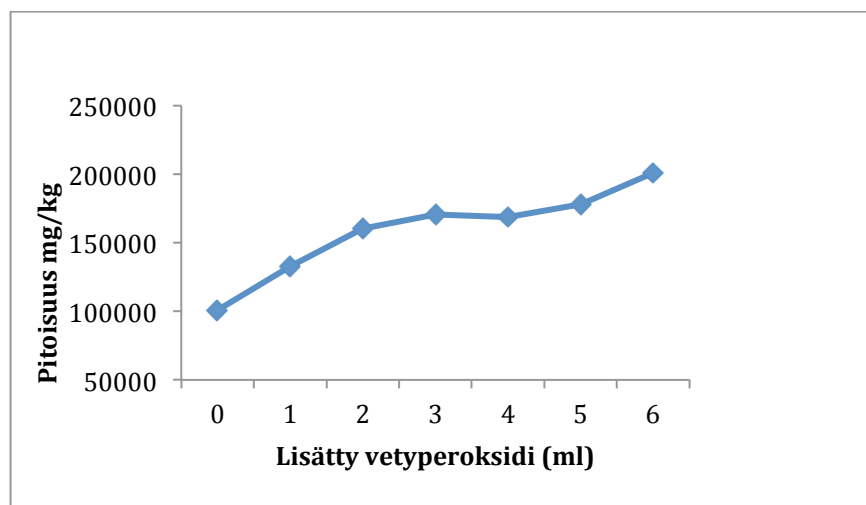
Vetyperoksidiliuotusten tulokset on esitetty taulukossa 20. Paras liuotustulos, varsinkin kuparille (kuva 22), saatiin lisäämällä 6 ml vetyperoksidia 30 millilitraan rikkihappoa, eli tilavuussuhteella 1:5. Kirjallisuudessa vetyperoksidin parhaaksi määräksi ovat Yang *et al.*³⁷, Kumar *et al.*³⁸ ja Oh *et al.*³⁹ havainneet tilavuussuhteen 1:10, mutta Birloaga *et al.*⁴¹ mukaan paras tilavuussuhde olisi 1:5. Muidenkin

mitattujen alkuaineiden (lukuun ottamatta kromia ja rautaa) pitoisuudet kasvoivat vetyperoksidin määrän kasvaessa (taulukko 20). Kromin ja raudan pitoisuudet vaihtelivat paljon, ja kromia liukeni vain osaan liuoksista. Hopean määrä liuoksessa kasvoi huomattavasti vetyperoksidia lisätessä, ja suurimmillaan hopean pitoisuus oli liuotettaessa suhteella 1:6 2000 ± 300 mg/kg.

Taulukko 20: Vetyperoksidin lisäämisen vaikutus metallien pitoisuuksiin 4 mol/l rikkihappossa, pitoisuudet yksikössä mg/kg

	Lisätty vetyperoksidi						
	0 ml	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml	6 ml
Alumiini	3000 ± 500	3000 ± 800	3000 ± 400	3150 ± 120	3300 ± 300	3600 ± 900	4210 ± 140
Hopea	5 ± 4	50 ± 60	800 ± 400	1600 ± 600	1700 ± 500	2600 ± 200	2000 ± 300
Kromi	70 ± 80	116 ± 15	0 ± 30	40 ± 20	0 ± 11	0 ± 3	40 ± 80
Kulta	17 ± 4	16 ± 3	23 ± 2	40 ± 20	33 ± 9	52 ± 3	36,86 ± 0,03
Kupari	100000 ±	133000 ±	160000 ±	171000 ±	169000 ±	180000 ±	201000 ±
	10000	6000	7000	9000	15000	20000	1100
Lyijy	45 ± 6	58,1 ± 1,4	75 ± 4	110 ± 50	94 ± 8	170 ± 40	120 ± 40
Nikkeli	1210 ± 120	6000 ± 300	8000 ± 2000	9000 ± 2000	8300 ± 700	8400 ± 200	12000 ± 1000
Palladium	29,3 ± 0,6	38 ± 3	51 ± 2	62 ± 11	69 ± 11	71 ± 13	71,3 ± 1,1
Platina	7,5 ± 1,3	9,2 ± 1,3	10,4 ± 0,7	17 ± 6	13 ± 2	19,2 ± 1,5	15,3 ± 0,12
Rauta	11400 ± 900	6700 ± 900	2800 ± 1400	4000 ± 2000	7000 ± 7000	3000 ± 2000	15000 ± 4000
Sinkki	11700 ± 1500	12000 ± 3000	14000 ± 4000	13300 ± 30	11500 ± 1500	12900 ± 1200	14380 ± 70
Tina	1100 ± 500	3600 ± 600	5100 ± 1500	4890 ± 130	5000 ± 1400	5000 ± 700	5700 ± 800

Koska tavoitteena oli maksimoida kuparin liukeneminen rikkihappoon, vastaisuudessa liuotussarjat päätettiin tehdä 1:5 (V:V, H₂O₂:H₂SO₄) vetyperoksidilisäyksellä. Tällöin kiinteä-nestesuhde pysyy samana kuin ilman vetyperoksidilisäystä, eli suhteena 1:12 (m:V). Liuotussarjoissa 30 grammaan piirilevymurskaa lisätään 300 ml 4 mol/l rikkihappoa ja 60 ml vetyperoksidia.



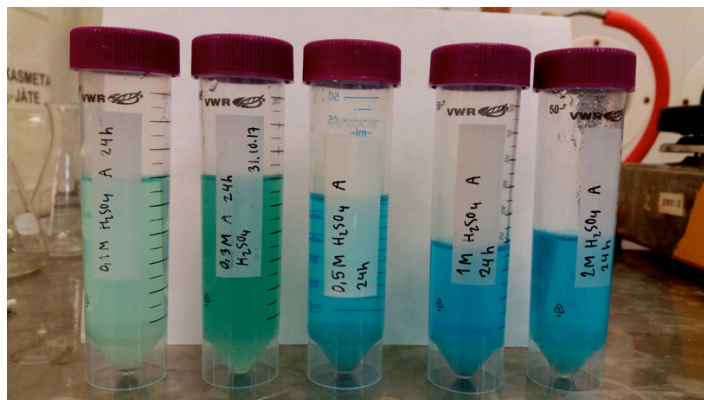
Kuva 22: Vetyperoksidin lisäämisen vaikutus kuparin pitoisuuteen 4 mol/l rikkihappossa.

8.4 Rikkihapon konsentraation pienentäminen

Vetyperoksidilisäyksen toimivuuden vuoksi haluttiin kokeilla, riittäisikö laimeampikin rikkihappo liuottamaan kuparia vetyperoksidin kanssa. Teollisuudessa ja kirjallisuudessa on yleisesti käytetty varsin laimeita rikkihappoliuoksia, ja tämänkin projektin suuremmissa mittakaavassa laimeampi happo olisi parempi käytännön toteutuksen kannalta. Yang *et al.*³⁷ havaitsivat kuparin liukoisuuden paranevan rikkihapon konsentraatioon 3,6 mol/l asti. Kumar *et al.*³⁸ tutkivat 0,8 mol/l – 1,2 mol/l rikkihappokonsentraatioita, eivätkä havainneet kuparin pitoisuuden kasvua enää konsentraatiota 1,0 mol/l suuremmissa konsentraatioissa. Birloaga *et al.*⁴¹ tutkimuksen perusteella 2 mol/l rikkihappo liuotti enemmän kuparia kuin 4 mol/l rikkihappo. Laimeampi happo saattaa tarvita pidemmän liuotusajan. Esimerkiksi Oh *et al.*³⁹ käyttivät piirilevyjen liuotukseen 2 mol/l rikkihappoa ja 0,2 mol/l vetyperoksidia lämpötilassa 85 °C, jolloin 100 % kuparista ja sinkistä saatiin liukenemaan 8 tunnin aikana.

Rikkihapon konsentraatioilla 0,1, 0,3, 0,5, 1,0 ja 2,0 mol/l tehtiin liuotuskokeet, joissa 3 grammaa piirilevymurskaa liuotettiin 30 millilitraan rikkihappoa ja 6 millilitraan vetyperoksidia 24 tunnin aikana. 0,5 ml näytteet otettiin 4, 5, 6, 7,

8 ja 24 tunnin kohdalla. Suodatettujen liuosten värierosta huomasi, kuinka hapon laimentuessa kuparin liukeneminen väheni ja liuoksen väri vaaleni (kuva 23).



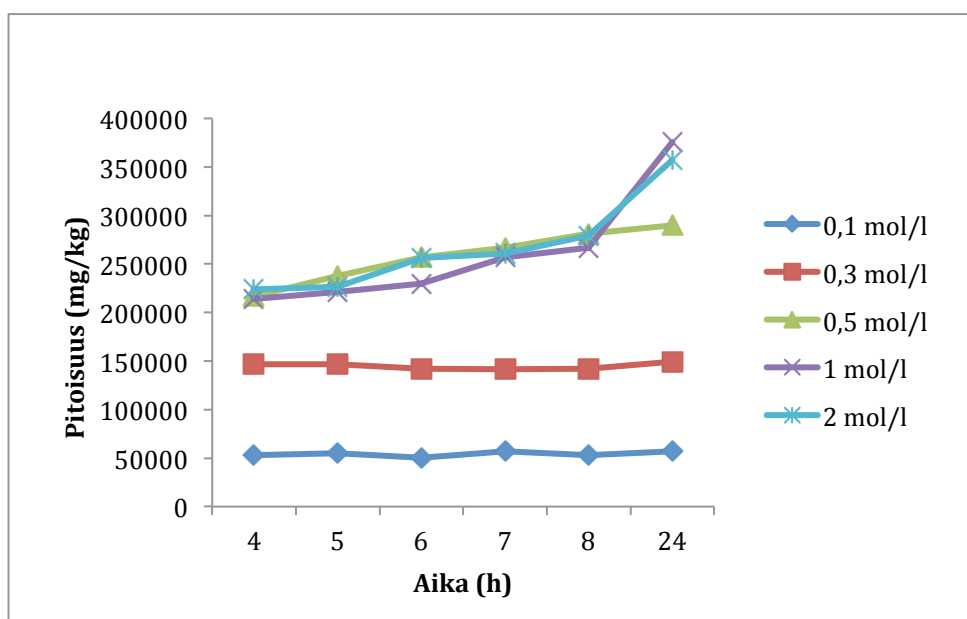
Kuva 23: Rikkihapon konsentraation vaikutus kuparin liukoisuuteen ja siten liuoksen väriin.

Laimeammilla konsentraatioilla tehtyjen rikkihappo-vetyperoksidiliuotusten tulokset on esitetty taulukossa 21. Tuloksista havaitaan, että metallien pitoisuudet kasvavat rikkihapon konsentraation kasvaessa. Suurin ero on 0,3 ja 0,5 mol/l rikkihapon välillä, sillä esimerkiksi kuparin konsentraatio kaksinkertaistuu konsentraation kasvaessa arvosta 0,3 mol/l arvoon 0,5 mol/l. Myös muilla metalleilla havaitaan suuri pitoisuuden nousu näiden konsentraatioiden välillä.

Kuvassa 24 nähdään sama ilmiö. Konsentraatioilla 0,1 ja 0,3 mol/l kuparin pitoisuus jää pienemmäksi kuin suuremmilla konsentraatioilla. 0,5, 1 ja 2 mol/l rikkihapon välillä ei havaita suurta eroa 8 tunnin liuotusaikana. Vasta 24 tunnissa vahvimmat konsentraatiot 1 ja 2 mol/l nousevat selvästi korkeammalle kuin 0,5 mol/l rikkihapossa. Näiden tulosten perusteella rikkihappo-vetyperoksidiliuotuksessa 0,5 mol/l rikkihapolla saadaan liuotettua kuparia hyvin. Rikkihapon laimentuminen helpottaa liuotettujen metallien jatkokäsittelyä elektrolyttisesti ja metallisieppareilla.

Taulukko 21: Rikkihapon konsentraation vaikutus metallien liukenemiseen rikkihappo- ja vetyperoksidiliuokseen 8 tunnin aikana, pitoisuudet yksikössä mg/kg

	Rikkihapon konsentraatio				
	0,1 mol/l	0,3 mol/l	0,5 mol/l	1 mol/l	2 mol/l
Alumiini	610 ± 50	2690 ± 130	6900 ± 300	7200 ± 400	8000 ± 1400
Hopea	110 ± 30	470 ± 120	600 ± 600	1000 ± 600	1000 ± 1000
Kromi	-11 ± 3	-5 ± 2	29 ± 11	10 ± 30	30 ± 40
Kulta	37 ± 7	100 ± 30	220 ± 30	143 ± 14	100 ± 30
Kupari	53000 ± 6000	142000 ± 3000	281000 ± 11000	267000 ± 7000	279000 ± 12000
Lyijy	270 ± 40	590 ± 130	1000 ± 100	400 ± 90	450 ± 80
Nikkeli	1890 ± 120	6400 ± 500	11300 ± 400	10200 ± 1400	14000 ± 6000
Palladium	15 ± 2	46 ± 1	84 ± 4	109 ± 2	109 ± 15
Platina	14 ± 1	33 ± 7	65 ± 7	47 ± 4	33 ± 7
Rauta	160 ± 80	510 ± 30	8000 ± 3000	5000 ± 2000	13000 ± 13000
Sinkki	9100 ± 800	21000 ± 3000	29000 ± 4000	23300 ± 500	26000 ± 3000
Tina	220 ± 30	800 ± 200	2400 ± 300	3000 ± 300	7000 ± 3000



Kuva 24: Konsentraation ja liuotusajan vaikutus kuparin liukenemiseen.

8.5 Liutussarjat ja rikkihappoon liukenevien metallien osuus metallien kokonaispitoisuuksista

Rikkihappoliuotus on ensimmäinen vaihe kolmivaiheisesta liutussarjasta. Toisessa vaiheessa piirilevymurska liuotetaan 6 mol/l typpihappoliuokseen, ja jäljelle jäänyt murska liuotetaan viimeisessä vaiheessa kuningasveteen. Liutussarjat tehtiin 500 ml erlenmeyerissä 30 gramman näytemäärällä, jolloin ilman vetyperoksidia tehdyssä rikkihappoliuotuksessa 4 mol/l rikkihappoliuoksen määrä oli 360 ml. 4 mol/l rikkihappoliuoksella ilman vetyperoksidin lisäystä tehtyjen liutussarjojen keskiarvotulokset on esitetty taulukossa 22. Suuret keskihajonnat johtuvat piirilevymurskan heterogeenisyydestä.

Taulukko 22: Liutussarjojen keskiarvotulokset ja keskihajonnat, kun käytettiin 4 mol/l rikkihappoliuosta

	4 mol/l H ₂ SO ₄ (mg/kg)	6 mol/l HNO ₃ (mg/kg)	Kuningasvesi (mg/kg)	Yhteensä (mg/kg)
Alumiini	3400 ± 900	5000 ± 1000	8000 ± 3000	16000 ± 4000
Hopea	30 ± 60	4000 ± 2000	500 ± 300	4100 ± 1500
Kromi	140 ± 60	33 ± 11	2100 ± 700	2200 ± 800
Kulta	13 ± 14	5 ± 7	990 ± 100	1000 ± 100
Kupari	90000 ± 30000	190000 ± 30000	60000 ± 20000	350000 ± 60000
Lyijy	50 ± 30	3000 ± 1000	1200 ± 600	4000 ± 2000
Nikkeli	1100 ± 200	8000 ± 2000	6800 ± 1500	16000 ± 2000
Palladium	26 ± 8	160 ± 80	130 ± 80	310 ± 150
Platina	6 ± 3	6 ± 2	23 ± 7	35 ± 11
Rauta	11000 ± 3000	6000 ± 3000	13000 ± 4000	30000 ± 4000
Sinkki	13000 ± 4000	8700 ± 1300	3300 ± 800	25000 ± 4000
Tina	700 ± 300	1900 ± 1200	4000 ± 2000	7000 ± 4000

Taulukon 22 tuloksista havaitaan, että kuparin pitoisuus rikkihappoliuoksessa laski huomattavasti, kun liuotuksia alettiin tehdä suuremmassa mittakaavassa. 1 gramman näytekoolla kuparin pitoisuus oli suurimmillaan 160000 ± 30000 mg/kg, mutta 30 gramman näytekoolla pitoisuus laski arvoon 90000 ± 30000 mg/kg. Typpihappoliuokseen liukeni enemmän kuparia kuin rikkihappoon,

vaikka tavoitteena oli saada mahdollisimman paljon kuparia rikkihappoliuokseen.

Vetyperoksidin lisääminen rikkihappoliuotukseen vaikutti huomattavasti rikkihappoon liukeneviin metallipitoisuuksiin. Taulukko 23 kokoaa vetyperoksidilisäyksellä tehtyjen kolmivaiheisten liuotussarjojen metallipitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat, sekä kokonaisuudessaan piirilevymurskasta liuotetut pitoisuudet. Rikkihappoliuotus tehtiin lisäämällä 30 grammaan piirilevymurskaa 300 ml 4 mol/l rikkihappoa ja 60 ml vetyperoksidia.

Taulukko 23: Liuotussarjojen keskiarvotulokset ja keskihajonnat, kun rikkihappoliuotuksessa on käytetty 4 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuosta

	4 mol/l H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (mg/kg)	6 mol/l HNO ₃ (mg/kg)	Kuningasvesi (mg/kg)	Yhteensä (mg/kg)
Alumiini	5600 ± 1200	3600 ± 300	4000 ± 2000	13200 ± 800
Hopea	2300 ± 400	2000 ± 2000	500 ± 300	5000 ± 2000
Kromi	30 ± 40	30 ± 20	1200 ± 700	1200 ± 700
Kulta	35 ± 2	5 ± 1	800 ± 100	900 ± 100
Kupari	21000 ± 20000	78000 ± 6000	35000 ± 13000	321000 ± 3000
Lyijy	90 ± 20	3800 ± 600	1500 ± 300	5400 ± 700
Nikkeli	9000 ± 800	2700 ± 600	5000 ± 3000	17000 ± 4000
Palladium	76 ± 6	170 ± 20	230 ± 60	480 ± 70
Platina	14 ± 2	4 ± 2	28 ± 5	47 ± 5
Rauta	7000 ± 3000	3800 ± 500	10000 ± 4000	20000 ± 3000
Sinkki	17000 ± 4000	4000 ± 200	2000 ± 1000	23000 ± 3000
Tina	5200 ± 900	1200 ± 500	4000 ± 2000	11000 ± 3000

Taulukon 23 tuloksista havaitaan, että kuparin pitoisuus saatiin nousemaan vetyperoksidilisäyksellä arvoon 210000 ± 20000 mg/kg, ja noin kaksi kolmasosaa kokonaiskuparista liukenee nyt rikkihappoon. Liukenevan hopean määrä kasvoi huomattavasti, pitoisuudesta 30 ± 60 mg/kg pitoisuuteen 2300 ± 400 mg/kg.

Rikkihappoliuoksen konsentraatio pystyttiin laskemaan tutkimusten perusteella konsentraatioon 0,5 mol/l. Ennen 0,5 mol/l rikkihappoliuoksella ja vetyperoksidilla tehtyjä liuotussarjoja piirilevymurskaerä vaihtui, minkä vuoksi murskan metallipitoisuudet muuttuivat. Taulukossa 24 on esitetty 0,5 mol/l rikkihappoliuoksella ja vetyperoksidilla tehtyjen liuotussarjojen keskiarvotulokset.

Uuden piirilevymurskaerän sisältö on varsin erilainen kuin vanhan.

Hopean kokonaispitoisuus pienentyi (5000 ± 2000 mg/kg \rightarrow 1200 ± 400 mg/kg) ja sen pitoisuus rikkihapossa laski paljon. Kuparin kokonaispitoisuus uudessa piirilevymurskassa on hieman pienempi kuin vanhassa, mutta yhä rikkihappoon liukenee eniten kuparia. Uusi piirilevymurska sisältää huomattavasti vähemmän palladiumia kuin vanha piirilevymurska (480 ± 70 mg/kg \rightarrow $93,3 \pm 0,6$ mg/kg). Liukenevan palladiumin määrä väheni tasaisesti kaikissa liuoksissa. Raudan kokonaispitoisuus oli uudessa piirilevymurskaerässä kolme kertaa suurempi kuin vanhassa erässä (20000 ± 3000 mg/kg \rightarrow 66000 ± 5000 mg/kg). Eniten rautaa liukenee rikkihappoon.

Taulukko 24: Liuotussarjojen keskiarvotulokset ja keskihajonnat, kun rikkihappoliuotuksessa on käytetty 0,5 mol/l rikkihappoa ja vetyperoksidia

	0,5 mol/l H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (mg/kg)	6 mol/l HNO ₃ (mg/kg)	Kuningasvesi (mg/kg)	Yhteensä (mg/kg)
Alumiini	9500 ± 600	3700 ± 200	14000 ± 2000	27200 ± 600
Hopea	90 ± 90	700 ± 400	400 ± 200	1200 ± 400
Kromi	50 ± 30	2 ± 2	3230 ± 110	3290 ± 110
Kulta	7,8 ± 0,4	2 ± 4	450 ± 30	455 ± 14
Kupari	170000 ± 10000	110000 ± 4000	35000 ± 6000	310000 ± 10000
Lyijy	110 ± 30	3800 ± 300	800 ± 300	4700 ± 300
Nikkeli	2600 ± 200	2700 ± 300	2900 ± 200	8200 ± 300
Palladium	35 ± 2	36 ± 3	23 ± 4	93,3 ± 0,6
Platina	7 ± 6	1 ± 3	16 ± 3	24 ± 4
Rauta	34000 ± 13000	4000 ± 600	28000 ± 2000	66000 ± 5000
Sinkki	11600 ± 800	1630 ± 90	1700 ± 100	14900 ± 500
Tina	1100 ± 300	6000 ± 5000	8000 ± 2000	16000 ± 3000

Taulukossa 25 on esitetty 4 mol/l rikkihappoliuokseen, 4 mol/l rikkihapo- ja vetyperoksidiliuokseen sekä 0,5 mol/l rikkihapo- ja vetyperoksidiliuokseen liuenneiden metallipitoisuuksien osuudet kokonaismetallipitoisuudesta. Prosenttiosuuksien avulla voidaan verrata liuotuksen onnistumista eri murskaerien kesken. 4 mol/l rikkihappoliuokseen liukeni vain 26,8 % piirilevyjen sisältämästä kokonaiskuparipitoisuudesta. 4 mol/l

riikkihappo- ja vetyperoksidiliuokseen liukeni 64,8 % kokonaiskuparista. 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuokseen liukeni hieman vähemmän kuparia, 53,3 % kokonaispitoisuudesta.

Pelkkä rikkihappo ei liuottanut hyvin hopeaa, sillä 4 mol/l rikkihappoon liukeni vain 0,7 % hopeasta. 4 mol/l rikkihappoon ja vetyperoksidiin liukeni 46,0 % kokonaishopeasta. Rikkihapon laimentuessa hopean liukoisuus väheni, sillä 0,5 mol/l rikkihappoon ja vetyperoksidiin ei liuennut kuin 7,9 % kokonaishopeasta. Palladiumia liukeni suurin osuus (37,1 %) 0,5 mol/l rikkihappoon ja vetyperoksidiin Raudan ja sinkin liukoisuus kasvoi, kun rikkihapon konsentraatio laskettiin 0,5 mol/l.

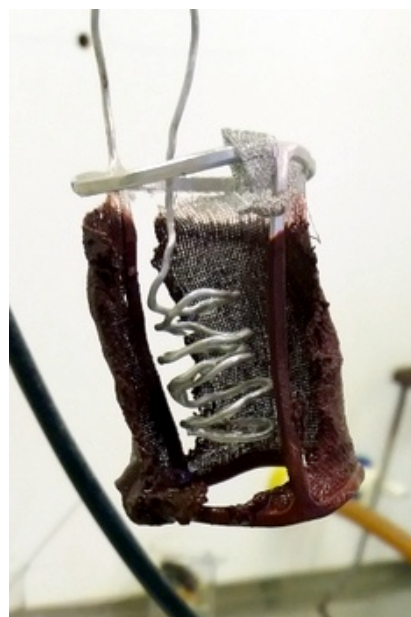
Taulukko 25: Rikkihappoon liuenneiden metallipitoisuuksien osuudet metallien kokonaispitoisuuksista

	4 mol/l H ₂ SO ₄ (%)	4 mol/l H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (%)	0,5 mol/l H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (%)
Alumiini	20,5	42,2	34,9
Hopea	0,7	46,0	7,9
Kromi	6,1	2,2	1,6
Kulta	1,3	4,0	1,7
Kupari	26,8	64,8	53,3
Lyijy	1,4	1,6	2,2
Nikkeli	7,1	53,9	31,7
Palladium	8,2	15,9	37,1
Platina	16,6	30,0	27,6
Rauta	36,0	33,6	52,1
Sinkki	52,6	73,3	77,6
Tina	9,8	48,2	7,0

9 Kuparin elektrolyysi

Kirjallisuudessa kuparia on otettu talteen happoliuoksista elektrolyysin avulla erittäin hyvillä saantoprosenteilla, lähelle 100 %.^{43,47} Liuotuksen jälkeen metalleja sisältävästä rikkihappoliuoksesta lähdettiin ensimmäisenä poistamaan kuparia mahdollisimman täydellisesti elektrolyysin avulla. Tavoitteena oli, että pelkkä kupari siirtyisi verkkoelektrodille ja muut liuoksen sisältämät alkuaineet jäisivät rikkihappoliuokseen. Elektrolyysitestit aloitettiin 4 mol/l rikkihappoliuoksella, joka oli tutkimuksen alkuvaiheessa paras vaihtoehto liuottamaan metalleja piirilevyjmurkasta. Rikkihappotutkimusten edistyessä päädyttiin lopulta 0,5 mol/l rikkihappoon, josta myös otettiin kupari talteen elektrolyysin avulla.

100 ml 4 mol/l tai 0,5 mol/l rikkihappoliuosta elektrolysoitiin korkeassa dekantterilasissa ja keskisuurella sekoituksella. Elektrolyysissä käytettiin platinasta valmistettuja verkkoelektrodiä (katodi) ja spiraalielektrodiä (anodi). Elektrolyysien jännitteet, sähkövirrat ja kestoajat on esitetty taulukossa 26. Liuoksen väri muuttui elektrolyysin aikana sinisestä kirkkaaksi ja verkkoelektrodille muodostui kuparipinta (Kuva 25). Elektrolyysin jälkeen verkkoelektrodi ja spiraalielektrodi pestiin erikseen 100 millilitraan 30 % HNO₃-liuosta. Sekä kuparittomasta rikkihappoliuoksesta että elektrodien pesuliuoksista mitattiin näytteet ICP-OES-laitteistolla.



Kuva 25: Vasemmalla käynnissä oleva elektrolyysi. Oikealla kuparin päällystämä verkkoelektrodi ja puhdas spiraalelektrodi.

Elektrolyysin tulokset on esitetty taulukossa 26. Elektrolyysissä kupari siirtyy yli 99-prosenttisesti verkkoelektrodille. Kuitenkin myös hopeaa, lyijyä, palladiumia ja platinaa siirtyy verkkoelektrodille. 4 mol/l rikkihappoliuoksesta ei sisältänyt lähes lainkaan hopeaa, eikä sitä siirtynyt elektrodille. 4 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksesta siirtyi hopea kokonaan verkkoelektrodille. 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa oli huomattavasti vähemmän hopeaa kuin 4 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa, ja keskimäärin vain 66,3 % hopeasta siirtyi elektrodeille. Pienen pitoisuuden vuoksi mittaustuloksissa oli 0,5 mol/l rikkihapossa suurta hajontaa ja osa hopeasta saattoi myös siirtyä spiraalille. Myös suurin osa palladiumista ja 4 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksen tapauksessa pieni osa platinasta pelkistyy verkkoelektrodille.

Taulukko 26: Elektrolyysin parametrit ja katodille siirtyneet metallit (siirtynyt metallimäärä prosentteina)

	4 mol/l H ₂ SO ₄	4 mol/l H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	0,5 mol/l H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂
Jännite (V)	2,9	2,9	3,0
Virta alussa (A)	3,0	3,0	0,9
Virta lopussa (A)	1,0	1,0	0,9
Aika (min)	60	60	90
Katodille siirtyneet metallit ja kuparin puhtaus			
Hopea (%)	-	99,6*	66,3**
Kupari (%)	99,5	99,9	100,0
Kuparin puhtaus (%)	99,9	99,1	99,9
Lyijy (%)	100,0	100,0	98,0
Palladium (%)	76,3	93,8	100,0

Platina (%)	-	22,2	-
-------------	---	------	---

Hopeaa liuoksessa 2300 ± 400 mg/kg *Hopeaa liuoksessa 90 ± 90 mg/kg

10 Hopean ja palladiumin talteenotto *SiliaMetS*-metallisieppareilla

SiliCyclen *SiliaMetS*-metallisieppareiden toimintaa testattiin 100 mg metallisiepparimäärällä 20 ml rikkihappoliuosta kohti. Ensimmäisenä sieppareita kokeiltiin 4 mol/l rikkihappoliuokseen. Myöhemmin piirilevyjen liuotukseen käytettävän rikkihapon konsentraation laskeessa, metallisieppareiden toimintaa kokeiltiin myös 2 mol/l ja 0,5 mol/l rikkihappoliuoksessa. Liuotustutkimusten edetessä liuotukseen käytettävän rikkihapon konsentraatioksi valikoitui 0,5 mol/l. 0,5 mol/l rikkihappoliuokselle saatiin kokeiltavaksi vielä 5 uutta metallisiepparia aiempien lisäksi.

SiliaMetS-metallisiepparitestit näihin kolmeen eri rikkihappoliuokseen tehtiin punnitsemalla 100 mg siepparia erlenmayerpulloon, johon lisättiin myös 20 ml rikkihappoliuosta. Liuoksia sekoitettiin kaksi tuntia joko magneettisekoittajalla tai ravistelulaitteessa. Kahden tunnin jälkeen metallisiepparit suodatettiin liuoksesta Whatman 41 -suodatinpaperilla, ja suodatetusta rikkihappoliuoksesta otettu näyte mitattiin ICP-OES:llä. Metallisieppareiden alkuperäinen väri oli valkoinen, lukuun ottamatta Cysteine-siepparia, jonka väri oli oranssi. Kuvassa 26 nähdään metallisieppareiden värinmuutos, kun ne ovat sitoneet metalleja. Metallisieppareiden selektiivisyyttä 4 mol/l rikkihappoliuoksessa yritettiin parantaa nostamalla lämpötila huoneenlämmöstä lämpötilaan 40 °C.



Kuva 26: SiliaMetS-metallisieppareita ennen käsittelyä rikkihappoliuoksella ja liuoksen suodattamisen jälkeen, jolloin metallisiepparit ovat sitoneet metalleja ja muuttaneet väriään.

Taulukossa 27 on esitetty SiliaMetS-testien tulokset 4 mol/l rikkihappoliuokselle. 4 mol/l rikkihappoliuoksessa huoneenlämmössä ei havaittu selektiivisyyttä, vaan siepparit sitoivat kaikkia metalleja hiukan. Eniten metallisiepparit sitoivat hopeaa, sillä jopa 81 % rikkihappoliuoksen sisältämästä hopeasta sitoutui Thiol-metallisieppariin huoneenlämmössä. Palladiumia sitoutui ilman lämmitystä enimmillään vain 16 %. 4 mol/l rikkihappoliuos saattaa olla liian hapan tausta SiliaMetS-metallisieppareiden toiminnalle. Lämmitettäessä metallisieppareiden selektiivisyys parani. Siepparit sitoivat 40 °C lämpötilassa vain hopeaa ja platinaa. Hopean sitoutumisprosentti oli suurimmillaan 96 % Thiol-metallisiepparilla (taulukko 28). Myös DMT-, TAAcOH-, Triamine-, Cysteine- ja Imidazole-metallisiepparit sitoivat noin 90 % hopeasta. Hopeaa sitoutui kuitenkin vain 0,004 mmol grammaa metallisiepparia kohden, eli sieppareiden latautuminen oli hyvin vähäistä.

Taulukko 27: SiliaMetS-metallisieppareiden metalliensitomisprosentit 4 mol/l

rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa lämpötiloissa 20 °C ja 40 °C

Metallisieppari	Lämpötila	Ni	Al	Pb	Zn	Pd	Pt	Sn	Ag	Cu
DMT	20 °C	7 %	12 %	33 %	13 %	5 %	8 %	7 %		9 %
	40 °C						46 %		88 %	
TAAcOH	20 °C	15 %	18 %	41 %	18 %	16 %	56 %	21 %	63 %	14 %
	40 °C						5 %		95 %	
TAAcONa	20 °C	12 %	17 %	37 %	17 %	12 %	29 %	17 %	13 %	13 %
	40 °C						21 %			
Thiol	20 °C	10 %	15 %	35 %	16 %	8 %	46 %	11 %	81 %	11 %
	40 °C						20 %		96 %	
Thiourea	20 °C	14 %	19 %	43 %	20 %	15 %		15 %		17 %
	40 °C						22 %			
Triamine	20 °C		7 %	26 %	9 %		36 %			
	40 °C								91 %	
Cysteine	20 °C	12 %	16 %	34 %	16 %	12 %	38 %	14 %	62 %	12 %
	40 °C						2 %		92 %	
Imidazole	20 °C			29 %	6 %		44 %		68 %	
	40 °C						16 %		92 %	

Taulukko 28: Kuuden parhaiten 4 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksesta lämpötilassa 40 °C hopeaa sitoneen metallisiepparin lataukset milligrammoina ja millimooleina grammaa metallisiepparia kohden

Metallisieppari	Hopeaa sitoutunut (%)	Hopean lataus (mg/g)	Hopean lataus (mmol/g)	Luvattu latauskyky (mmol/g) ⁴⁸
DMT	88	0,417	0,00386	≥0,50
TAAcOH	95	0,450	0,00417	≥0,41
Thiol	96	0,451	0,00418	≥1,20
Triamine	91	0,427	0,00396	≥1,11
Cysteine	92	0,432	0,00401	≥0,30
Imidazole	92	0,433	0,00401	≥0,96

Taulukossa 29 on esitetty 2 mol/l rikkihappoliuoksessa tehtyjen metallisiepparikokeiden tulokset. 2 mol/l rikkihappoliuoksessa metallisiepparit sitoivat melkein pelkästään hopeaa. Vain DMT-metallisieppari satoi hopean lisäksi

22 % tinasta. Suurimmat määrät hopeaa sitoivat DMT, TAAcONa, Thiol ja Imidazole, joiden sitoman hopean määrä milligrammoina ja millimooleina grammaa metallisiepparia kohden on esitetty taulukossa 30. Metallisieppareiden latautuminen oli yhä hyvin pientä luvattuun latauskykyyn verrattuna.

Taulukko 29: *SiliaMetS*-metallisieppareiden metalliensitomisprosentit 2 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa huoneenlämmössä

Metallisieppari	Hopeaa sitoutunut (mg)	Hopeaa sitoutunut (%)
DMT*	0,410	87 %
TAAcOH	0,244	52 %
TAAcONa	0,440	94 %
Thiol	0,450	96 %
Thiourea	-	-
Triamine	0,278	59 %
Cysteine	0,022	5 %
Imidazole	0,433	92 %

*Lisäksi sitoi 1,901 mg eli 22 % tinasta

Taulukko 30: Neljä parhaiten 2 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksesta hopeaa sitovaa *SiliaMetS*-metallisiepparia ja saavutetut hopean lataukset milligrammoina ja millimooleina grammaa metallisiepparia kohden

Metallisieppari	Hopeaa sitoutunut %	Hopean lataus (mg/g)	Hopean lataus (mmol/g)	Luvattu latauskyky ⁴⁸ (mmol/g)
DMT	87	4,096	0,00380	≥0,50
TAAcONa	94	4,399	0,00408	≥0,41
Thiol	96	4,501	0,00417	≥1,20
Imidazole	92	4,327	0,00401	≥0,96

0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa tehtiin testi parhaiten hopeaa sitovilla kuudella metallisiepparilla (taulukko 31). Metallisiepparit sitoivat pääosin sekä hopeaa että palladiumia, mutta palladiumia vain 7 – 14 %. Hopeaa sitoivat parhaiten Thiol (97 %), Thiourea (91 %), Cysteine (86 %) ja DMT (74 %). Näille neljälle metallisiepparille on laskettu hopean lataus milligrammoina ja millimooleina grammaa metallisiepparia kohden taulukossa 32. Hopean lataus oli 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa yhä alhainen,

mutta nousi hieman esimerkiksi Thiolilla, jonka lataus 2 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa oli 0,00417 mmol/g ja 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa 0,00463 mmol/g.

Taulukko 31: SiliaMetS-metallisieppareiden metalliensitomisprosentit 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa huoneenlämmössä

Metallisieppari	Ni	Al	Cr	Pb	Zn	Au	Pd	Sn	Ag	Fe	Cu
DMT							9 %		74 %		
TAAcONa	5 %		8 %	7 %		7 %	14 %	12 %		5 %	5 %
Thiol							10 %		97 %		
Thiourea						8 %	10 %		91 %		
Cysteine	12 %	11 %	11 %	11 %	11 %		14 %	12 %	86 %	8 %	10 %
Imidazole						8 %	7 %		19 %		

Taulukko 32: Neljä parhaiten 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksesta hopeaa sitovaa SiliaMetS-metallisiepparia ja saavutetut lataukset milligrammoina ja millimooleina grammaa metallisiepparia kohden

Metallisieppari	Hopeaa sitoutunut (%)	Hopean lataus (mg/g)	Hopean lataus (mmol/g)	Luvattu latauskyky ⁴⁸ (mmol/g)
DMT	74	0,382	0,00354	≥ 0,50
Thiol	97	0,5	0,00463	≥ 1,20
Thiourea	91	0,47	0,00436	≥ 1,07
Cysteine	86	0,442	0,0041	≥ 0,30

11 Yhteenveto

Kirjallisessa osassa käsiteltiin elektroniikkajätteen ja erityisesti piirilevyjen koostumusta ja niiden sisältämien metallien kierrätysmenetelmiä. Piirilevyt sisältävät arvokkaita metalleja, kuten hopeaa ja palladiumia, joiden talteenottaminen on taloudellisesti kannattavaa. Myös piirilevyjen sisältämä kupari on kannattavaa ottaa talteen, sillä sitä on piirilevyissä erittäin paljon. Rikkihapon taloudellisuus ja muihin happoihin verrattuna helpompi käsiteltävyys ovat osa tekijöistä, joiden vuoksi sitä kannattaa käyttää metallien

liuottamiseen. Kupari liukenee hyvin rikkihappoon käytettäessä lisähapettimena vetyperoksidia. Kuparin erottaminen rikkihaposta elektrolyytisesti on yksinkertaista. Metallien talteenottaminen rikkihappoliuoksesta voidaan tehdä elektrolyysin lisäksi monenlaisilla menetelmillä, kuten ioninvaihdolla tai neste-nesteuutoilla. Uudempana keksintönä metallisieparit ovat yksinkertainen, turvallinen ja ympäristöystävällinen menetelmä varsinkin platinaryhmän metallien talteenottoon.

Kokeellisessa osassa rikkihappoon oli tarkoitus saada liukenemaan mahdollisimman suuri osa puhelimien piirilevyjen sisältämästä kuparista. Muutamilla grammoilla tehdyissä liuotuskokeissa kuparin liukenevuus 4 mol/l rikkihappoon oli varsin hyvä, mutta kun liuotussarjoja alettiin tehdä suuremmassa mittakaavassa 30 gramman piirilevymurskamäärällä, alkoivat kuparin pitoisuudet rikkihappoliuoksissa pienentyä. Liuoksen lämmityksellä ei havaittu olevan vaikutusta kuparin liukoisuudelle, mutta kiinteä-nestesuhteen muuttamisella saatiin hieman nostettua kuparin pitoisuutta rikkihappoliuoksessa. Kirjallisuuden perusteella päädyttiin kokeilemaan vetyperoksidin lisäämistä hapettimeksi. Lisäämällä rikkihappoliuotukseen vetyperoksidia saatiin kuparin pitoisuus nousemaan pitoisuudesta 90000 ± 30000 mg/kg pitoisuuteen 210000 ± 20000 mg/kg. Tämän jälkeen tutkittiin mahdollisuutta laimentaa rikkihappoa, sillä vetyperoksidin kanssa myös laimeampi happo saattaisi toimia kuparin liuottamisessa. Rikkihapon konsentraatio pystyttiin laskemaan arvoon 0,5 mol/l, kunhan liuotusaikaa pidennettiin 8 tuntiin. Tätä laimeammassa hapossa kuparin liukoisuus pieneni huomattavan paljon. 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa kuparin pitoisuus on keskimäärin 170000 ± 10000 mg/kg, kun liuotusaikana käytetään 8 tuntia. Piirilevymurskan kokonaiskuparipitoisuudesta saatiin liuotettua 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuokseen noin 53 %.

Kupari saatiin otettua talteen rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksesta elektrolyytisesti yli 99 % saannolla ja puhtaudella. Epäpuhtauksina elektrolyysissä olivat hopea, palladium ja lyijy. Elektrolyysi tehtiin sekä 4 mol/l

että 0,5 mol/l rikkihappoon, ja kuparin pelkistyminen kokonaisuudessaan verkkoelektrodille vei enimmillään 90 minuuttia. Koska elektrolyysissä kuparin lisäksi myös hopea ja palladium siirtyvät verkkoelektrodille, tulisi ne ottaa talteen ennen elektrolyysiä esimerkiksi metallisieppareilla.

SiliaMetS-metallisieppareilla tehtiin alustavia kokeita kartoittamaan, sitovatko siepparit metalleja, kuten hopeaa ja palladiumia. 4 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksessa ei ilman lämmitystä havaittu selektiivisyyttä mitään metallia kohtaan, mutta liuoksen lämmittäminen metallisieppareiden käytön aikana paransi selektiivisyyttä hopealle. 4 mol/l rikkihappoliuos saattoi kuitenkin olla liian väkevä tausta metallisieppareiden toiminnalle, sillä liuoksen pH oli alle sieppareiden toiminta-alueen. 2 mol/l ja 0,5 mol/l rikkihappo- ja vetyperoksidiliuoksista saatiin sidottua noin 90 % hopeasta SiliaMetS-metallisieppareilla. Metallisieppareiden hopealataus jäi kuitenkin vielä hyvin pieneksi. Palladiumia saatiin sidottua metallisieppareihin parhaimmillaan vain 20 %. Metallisieppareiden tutkimus on vielä hyvin alkutekijöissään, ja tulevaisuudessa metallisieppareiden tutkimista voidaan jatkaa tutkimalla hopean ja palladiumin sitoutumista liuoksilla, joihin on lisätty hopeaa ja palladiumia metallisieppareiden latauskyvyn selvittämiseksi, ja lopulta optimoimalla metallien sitominen esimerkiksi käytettävän lämpötilan ja metallisiepparin määrän suhteen.

12 Kirjallisuus

- 1 Towards a circular economy, European Commission, https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy_en, (30.10.2017).
- 2 Kiertotalous, https://energia.fi/energiateollisuuden_edunvalvonta/energiapolitiikka/ymparisto-politiikka/kiertotalous, (30.10.2017).
- 3 Ogunseitan, O. A., The Basel Convention and e-waste: Translation of scientific uncertainty to protective policy, *Lancet Glob. Heal.*, **2013**, *1*, e313–e314.
- 4 Cucchiella, F., Adamo I. D., Lenny Koh, S. C. ja Rosa P., Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, *51*, 263–272.
- 5 Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S. ja Mishra, K., Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assesment of current status. *J. Clean. Prod.*, **2015**, *94*, 5–19.
- 6 Huo, X., Peng, L., Xu, X., Zheng, L., Qiu, B., Qi, Z., Zhang, B., Han, D. ja Piao, Z., Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China, *Environ. Health Perspect.*, **2007**, *115*, 1113–1117.
- 7 Reprinted from Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status, Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S. ja Mishra, K., , *J. Clean. Prod.*, **2015**, *94*, 5–19 with permission from Elsevier.
- 8 *Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2012/19/EU sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta*, 2012.
- 9 SER - Medialle, <http://www.serkierratys.fi/index.php?page=medialle>, (30.10.2017).
- 10 Kaya, M., Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *Waste Manag.*, **2016**, *57*, 64–90.
- 11 ETC/RWM. European Topic Centre on Resource and Waste Management (Topic Centre of the European Environment Agency) part of the European Environment Information and Observation Network (EIONET) artikkelissa Widmer, R., Oswald-Krapf, H. ja Sinha-Khetriwat, D., Global perspectives on e-waste, *Environ. Soc. Impacts Electron. Waste Recycl.*, **2005**, *25*, 436-458.

- 12 Morf, L. S., Tremp, Gloor, J., R., Schuppisser, F., Stengele, M. ja Taverna, R., Metals, non-metals and PCB in electrical and electronic waste – Actual levels in Switzerland, *Wascon 2006 6th Int. Conf. Dev. re-use Miner. waste*, **2007**, *27*, 1306–1316.
- 13 Reuter, M. A.; Hudson, C.; van Schaik, A.; Heiskanen, K.; Meskers, C.; Hagelüken, C., UNEP (2013) Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, 2013.
- 14 Valuuttakurssit, <https://www.suomenpankki.fi/fi/Tilastot/valuuttakurssit/>, (7.11.2017).
- 15 Commodity and Metal Prices, Metal Price Charts - InvestmentMine, <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>, (7.11.2017).
- 16 Babu, B. R., Parande, A. K. ja Basha, C. A., Electrical and electronic waste: a global environmental problem, *Waste Manag. Res.*, **2007**, *25*, 307–318.
- 17 *Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2011/65/EU tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa*, 2011.
- 18 Li, J., Shrivastava P., Gao, Z. ja Zhang, H. C., Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, **2004**, *27*, 33–42.
- 19 Yamane, L. H., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R. ja Tenório, J. A. S., Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Manag.*, **2011**, *31*, 2553–2558.
- 20 Yoo, J. M., Jeong, J., Yoo, K., chun Lee, J. ja Kim, W., Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill, *Waste Manag.*, **2009**, *29*, 1132–1137.
- 21 J. Li, Shrivastava, P., Gao, Z. ja Zhang, H. C., Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, **2004**, *27*, 33–42.
- 22 Zhang, S. ja Forsberg, E., Intelligent Liberation and classification of electronic scrap, *Powder Technol.*, **1999**, *105*, 295–301.
- 23 Hall, W. J. ja Williams, P. T., Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2007**, *51*, 691–709.
- 24 Le, H.-L., Yamasue, E., Okumura, H. ja Ishihara, K. N., MEMRECS—A Sustainable View for Metal Recycling from Waste Printed Circuit Boards, *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)*, **2013**, *4*, 803–810.
- 25 Cui, J. ja Zhang, L., Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review,

- J. Hazard. Mater.*, **2008**, *158*, 228–256.
- 26 Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. Y. ja Deveci, H., Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Miner. Eng.*, **2012**, *25*, 28–37.
- 27 Duby, P. F., Metallurgy, Extractive in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005.
- 28 Behnamfard, A., Salarirad, M. M. ja Veglio, F., Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, *Waste Manag.*, **2013**, *33*, 2354–2363.
- 29 Koyama, K., Tanaka, M. ja Lee, J.-C., Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution, *Mater. Trans.*, **2006**, *47*, 1788–1792.
- 30 Xiang, Y., Wu, P., Zhu, N., Zhang, T., Liu, W., Wu, J. ja Li, P., Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *184*, 812–818.
- 31 Creamer, N. J., Baxter-Plant, V. S., Henderson, J., Potter, M. ja Macaskie, L. E., Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by *Desulfovibrio desulfuricans*, *Biotechnol. Lett.*, **2006**, *28*, 1475–1484.
- 32 Müller, H., Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide, http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a25_635, (25.10.2017).
- 33 Housecroft, C. E. ja Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, 4th edn., Essex, Englanti, 2012.
- 34 Veit, H. M., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Tenório, J. A. S. ja Malfatti, C. de F., Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *137*, 1704–1709.
- 35 Vignes, A., *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*, John Wiley & Sons, incorporated, Hoboken, USA, 2013.
- 36 Sulphuric Acid – Cobalt Blue Holdings, <https://www.cobaltblueholdings.com/sulphuric-acid/>, (1.11.2017).
- 37 Reprinted from Yang, H., Liu, J. ja Yang, J., Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *187*, 393–400 with permission from Elsevier.
- 38 Kumar, M., Lee, J. C., Kim, M. S., Jeong, J. ja Yoo, K., Leaching of metals from waste

- printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2014**, *13*, 2601–2607.
- 39 Oh, C. J., Lee, S. O., Yang, H. S., Ha, T. J. ja Kim, M. J., Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **2003**, *53*, 897–902.
- 40 Jha, M. K., Lee, J. C., Kumari, A., Choubey, P. K., Kumar, V. ja Jeong, J., Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid, *JOM*, **2011**, *63*, 29–32.
- 41 Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M. ja Vegliò, F., Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, *Waste Manag.*, **2013**, *33*, 935–941.
- 42 Kamberovic, Z., Korac, M. ja Ranitovic, M., Hydrometallurgical Process for Extraction of Metals from Electronic Waste-Part II: Development of the Processes for the Recovery of Copper from Printed Circuit Boards (PCB), *Metalurgija-MJoM*, **2011**, *17*, 139–149.
- 43 Vegliò, F., Quaresima, R., Fornari, P. ja Ubaldini, S., Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, *Waste Manag.*, **2003**, *23*, 245–252.
- 44 Kamberović, Ž., Korać, M., Ivšić, D., Nikolić, V. ja Ranitović, M., Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste, Part I: Material characterization and process option selection, *AMES Sci. Pap.*, **2009**, *15*, 231–243.
- 45 Chehade, Y., Siddique, A., Alayan, H., Sadasivam, N., Nusri, S. ja Ibrahim, T., Recovery of gold, silver, palladium, and copper from waste printed circuit boards, *Int. Conf. Chem. Civ. Environ. Eng.*, **2012**, 226–234.
- 46 *US Pat.*, 4,033,838, 1977, 1977.
- 47 Fornari, P. ja Abbruzzese, C., Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions, *Hydrometallurgy*, **1999**, *52*, 209–222.
- 48 SiliCycle, *Guide for Chemical Synthesis & Purification*, SiliCycle inc., 2016.
- 49 Phillips, S. ja Kauppinen, P., The use of metal scavengers for recovery of palladium catalyst from solution, *Platin. Met. Rev.*, **2010**, *54*, 69–70.
- 50 Colacot, T. J., Palladium Based FibreCat and SMOPEX® as Supported Homogenous Catalyst Systems for Simple to Challenging Carbon-Carbon Coupling Reactions, *Top. Catal.*, **2008**, *48*, 91–98.

- 51 Johnson Matthey Public Limited Company, *Smopex Metal Scavengers User Guide*.
- 52 de Dardel, F., T. Arden, V., Dardel, F. ja Arden, T. V., Ion Exchangers, http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a14_393.pub2, (24.10.2017).
- 53 Kołodyńska, D., Sofińska-Chmiel, W., Mendyk, E. and Hubicki, Z., DOWEX M 4195 and LEWATIT® MonoPlus TP 220 in Heavy Metal Ions Removal from Acidic Streams, *Sep. Sci. Technol.*, **2014**, *49*, 2003–2015.
- 54 Perämäki, S., *Method development for determination and recovery of rare earth elements from industrial fly ash*, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2014.
- 55 El-Nadi, Y. A., Daoud, J. A. ja Aly, H. F., Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂-Zn dry cell batteries, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *143*, 328–334.
- 56 Mantuano, D. P., Dorella, G., Elias, R. C. A. ja Mansur, M. B., Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *J. Power Sources*, **2006**, *159*, 1510–1518.
- 57 IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>. (31.10.2017).
- 58 Panão, A. S. I., De Carvalho, J. M. R. and Correia, M. J. N., *Copper Removal from Sulphuric Leaching Solutions by Cementation*, Centre of Chemical Processes, Technical University of Lisbon, Lissabon, Portugali, 2006.