

Kullan talteenoton optimointi elektroniikkajätteestä neste-nesteuutolla

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Analyytinen kemia

15.03.2022

Krista Oikarinen

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa tutustutaan yhteiskunnalle tärkeään metalliin kultaan sekä sen käyttökohteisiin. Kulta toimii merkittävänä raaka-aineena useilla suurilla teollisuuden aloilla, kuten elektroniikka- ja koruteollisuudessa, mikä tekee myös sen tarpeesta suuren. Nykypäivän kasvava raaka-aineiden tarve on johtanut monien raaka-aineiden kriittisyyteen. Kriittisten raaka-aineiden saatavuudessa nähdään olevan ongelmia tulevaisuudessa, jos materiaalien kulutusta jatketaan samalla tavalla. Raaka-aineiden kriittisyys on herättänyt kiinnostuksen merkittävien raaka-aineiden, kuten kullan, vaihtoehtoisiin tuotantotapoihin malmin louhinnan lisäksi. Raaka-aineiden kriittisyyden vähentämiseen liittyen tutkielmassa tutustutaankin kiertotalouden malliin, jonka mukaisesti sekundäärilähteistä, kuten elektroniikkajätteestä, voidaan kierrättää hyödyllisiä metalleja sen sijaan, että ne menisivät jätteiksi. Näin myös vähennetään raaka-aineiden kulutusta primaarilähteistä sekä pienennetään painetta raaka-aineiden kriittisyydestä. Elektroniikkajätteen kierrätykseen ja metallien selektiiviseen talteenottoon syvennytään hydrometallurgian kautta, missä käydään esimerkein läpi hydrometallurgian eri vaiheet materiaalin esikäsitteystä, eri liuotuksista aina erotus- ja talteenottotapoihin asti.

Kokeellisessa osassa keskityttiin kullan neste-nesteuuton optimointiin tutkimalla, kuinka vesifaasina toimivan kuningasveden laimentaminen sekä orgaanisena faasina käytetyn dibutyylidikarbitolin laimentaminen vaikuttavat neste-nesteuuton tehokkuuteen. Lisäksi työssä tutkittiin neste-nesteuuton AO-suhteen vaikutusta uuttoon. Kullan pelkistys optimoitiin tutkimalla parametreja, kuten pelkistykseen lämpötilaa, sekoituksen vaikutusta sekä pelkistimenä toimivan askorbiinihapon pitoisuuden ja lisäysnopeuden vaikutusta. Kullan talteenoton optimoinnilla saavutettiin neste-nesteuutossa kullalle noin 100 % saanto, kun kuningasvesipitoisuus oli 20–60 % ja AO-suhde 4:1–1:1. Kulta saatiin pelkistettyä dibutyylidikarbitolista noin 93 % saannolla, kun askorbiinihapon vahvuus oli 7 m-%, pelkistys suoritettiin huoneenlämmössä ja 100–200 rpm sekoitusnopeudella. Lisäksi kullan puhtaus oli tällöin 98,9 %.

Esipuhe

Pro gradu -tutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla syksyn 2021 ja alkukevään 2022 aikana. Työn vastaavana ohjaajana toimi professori Ari Väisänen sekä kokeellista tutkimusosaa ohjasi myös projektitutkija Antti Tiihonen.

Tutkielmassa hyödynnettyjä tieteellisiä julkaisuja haettiin pääosin Google Scholar hakukoneella. Käytetyt hakusanat olivat muun muassa *gold*, *recovery of gold*, *electronic waste*, *critical metals*, *hydrometallurgy* ja *solvent extraction*. Tieteellisten julkaisujen lisäksi työssä hyödynnettiin myös aiheeseen liittyviä kirjoja etenkin neste-nesteuuton osalta. Kriittisiin raaka-aineisiin liittyen hyödynnettiin Euroopan komission luomia raportteja.

Haluan osoittaa suuret kiitokseni professori Ari Väisäselle kiinnostavasta tutkielman aiheesta sekä kannustuksesta ja innostavasta ohjauksesta koko tutkielman suorituksen ajan. Lisäksi haluan kiittää toista ohjaajaani Antti Tiihosta tärkeistä neuvoista ja avusta työhön liittyen. Kiitos myös samassa projektissa työskenneelle Jutta Koskiselle tuesta ja avusta koko projektin ajan. Lopuksi vielä suuret kiitokset läheisilleni kannustuksesta työn etenemisen aikana.

Göteborgissa 15.03.2022

Krista Oikarinen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat.....	v
KIRJALLINEN OSA	1
1 Johdanto.....	1
2 Kullan merkitys yhteiskunnassa.....	2
2.1 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet	2
2.2 Käyttökohteet	3
2.3 Tuotanto.....	5
3 Raaka-aineiden kriittisyys.....	7
3.1 Kriittisten raaka-aineiden määritelmä ja listaus.....	7
3.2 Nykyteknologia	9
3.3 Globaalituotanto	11
4 Kiertotalous.....	13
4.1 Kiertotalouden määritelmä	13
4.2 Elektroniikkajäte kiertotaloudessa	14
5 Hydrometallurgia osana elektroniikkajätteen kierrätystä	17
5.1 Materiaalin esikäsittely.....	18
5.2 Metallien liuottaminen.....	20
5.2.1 Kupari ja epäjalot metallit	21
5.2.1.1 Rikkihappo.....	21
5.2.1.2 Typpihappo	23
5.2.2 Arvokkaat jalometallit	24
5.2.2.1 Syanidi.....	24
5.2.2.2 Halidit	25
5.2.2.3 Tiosulfaatti.....	26
5.2.2.4 Tiourea.....	27
5.3 Erotus- ja talteenottomenetelmiä.....	28
5.3.1 Neste-nesteutto	28
5.3.1.1 Peruseriaate	29
5.3.1.2 Uttoaaineista	30
5.3.1.3 Neste-nesteuton käyttö teollisuudessa.....	34

5.3.2	Ioninvaihto	35
5.3.3	Saostaminen	39
KOKEELLINEN OSA		41
6	Työn tarkoitus	41
7	Näyttemateriaali, käytetyt reagenssit ja laitteet	41
8	Tulosten käsittely	42
9	ICP-OES	43
10	Työn suoritus	46
10.1	Kuningasvesiliuotus	46
10.2	Neste-nesteuuttotestit	47
10.2.1	Kuningasveden laimentaminen	47
10.2.2	Dibutylikarbitolin laimentaminen	50
10.2.2.1	Kerosiini	50
10.2.2.2	Kloroformi	53
10.2.3	Neste-nesteuton AO-suhde	56
10.3	Kullan pelkistäminen	57
10.3.1	Lämpötilan vaikutus	57
10.3.2	Askorbiinihapon pitoisuuden vaikutus	59
10.3.3	Askorbiinihapon lisäysnopeuden vaikutus	60
10.3.4	Sekoituksen vaikutus	60
10.3.5	Kullan puhtaus	61
11	Yhteenveto	63
12	Kirjallisuusluettelo	64

Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

AO-suhde	Vesifaasin (<i>aqua</i>) suhde orgaaniseen (<i>organic</i>) faasiin
AR	<i>Aqua regia</i> , Kuningasvesi
D2EHPA	<i>Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid</i> , Bis(2-etyyliheksyyli)fosfaatti, DEHPA, orgaaninen fosforihappo
DBC	<i>Dibuthyl carbitol</i> , Dibutylikarbitoli, dietyleeniglykolibutyylieetteri, orgaaninen liuotin
EOL-RIR	<i>End-of-life recycling input rate</i> , Elinkaaren lopussa olevien kierrätettyjen materiaalien käyttöaste
HREE	<i>Heavy rare earth element</i> , Raskaat harvinaiset maametallit
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> , Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria
LREE	<i>Light rare earth elements</i> , Kevyet harvinaiset maametallit
m-%	Massaprosentti
MIBK	<i>Methyl isobutyl ketone</i> , Metyyli-isobutyliketoni, orgaaninen liuotin
PGM	<i>Platinum group metals</i> , Platinaryhmän metallit
REE	<i>Rare earth elements</i> , Harvinaiset maametallit
rpm	<i>Revolutions per minute</i> , Kierrosluku minuutissa, sekoitusnopeus
SE-jäte	Sähkö- ja elektroniikkajäte
TBP	<i>Tributyl phosphate</i> , Tributyylifosfaatti, orgaaninen liuotin
V-%	Tilavuusprosentti

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Yhteiskunnan digitalisoitumisen myötä sähkö- ja elektroniikkalaitteiden kulutus on lisääntynyt merkittävästi. Laitteiden nopea kehittyminen sekä niiden lyhyet käyttöiät näkyvät laitteiden suurena tuotantona.¹ Esimerkiksi vuonna 2018 älypuhelimien myynnin tilastoitiin olevan noin 130 miljoonaa kappaletta. Vuoteen 2035 mennessä myynnin on arvioitu kasvavan jopa 180 miljoonaan.² Suuri kulutus on siirtänyt huomion myös jätevirtojen merkittävään nousuun. Elektroniikkajäte kattaakin huomattavan osan yhdyskuntajätteestä, mistä on tullut yksi merkittävä ongelma sen suuren määrän vuoksi. Syntyvän elektroniikkajätteen arvioitiin olleen 50 miljoonaa tonnia vuoden 2020 aikana. Tämän jätevirran odotetaan lisääntyvän vuosittain jopa 5–10 %.^{1,3}

Sen lisäksi, että elektroniikkajätteen määrä yhteiskunnassamme on valtava, sisältävät elektroniikkalaitteet myös laajan kirjon merkittäviä raaka-aineita. Elektroniikassa hyödynnetään lähes 60 eri alkuainetta, kuten jalometalleja, harvinaisia maametalleja, kuparia, rautaa, tinaa sekä sinkkiä.¹ Suuren elektroniikkajätteen määrän sekä arvokkaiden metallien vuoksi jätteen taloudellinen arvo on merkittävä, jolloin se on yksi erittäin potentiaalinen sekundäärilähde monille tärkeille raaka-aineille. Raaka-aineita kierrättämällä säästetään lisäksi primaarilähteen luonnonvaroja hyödyntämällä jo käytössä olevia raaka-aineita sekä vähennetään jätteen syntyä. Raaka-aineiden talteenotto sekundäärilähteistä on myös ekologisempaa, sillä se kuluttaa ainoastaan 5 % siitä energiasta, mitä tarvitaan raaka-aineiden louhintaan niiden primaarilähteestä malmista.⁴

Tutkielman kirjallisessa osassa tutustutaan merkittävään raaka-aineeseen kultaan sekä sen tyypillisiin käyttökohteisiin. Kehittynyt talous on johtanut teknologian nopeaan kehittymiseen, mikä näkyy tänä päivänä monien raaka-aineiden kriittisyytenä. Raaka-aineiden saatavuuden turvaamista lähestytään kiertotalouden kautta, missä raaka-aineita pyritään tuottamaan sekundäärilähteistä. Raaka-aineiden kierrätys elektroniikkajätteestä voidaan toteuttaa hydrometallurgian keinoin, mihin syvennytään tarkemmin tutkielmassa. Kokeellisessa osassa tutkittiin kullan talteenottoprosessin optimointia elektroniikkajätteestä neste-nesteuuttoa hyödyntämällä. Optimointi suoritettiin tutkimalla uuttofaasien laimentamisen sekä AO-suhteen vaikutusta uuton tehokkuuteen. Lisäksi kullan pelkistystä optimoitiin tutkimalla lämpötilaa, sekoitusnopeutta sekä pelkistimen lisäysnopeutta ja pitoisuutta.

2 Kullan merkitys yhteiskunnassa

Kullan ainutlaatuiset ja monipuoliset ominaisuudet, kuten erinomainen sähkönjohtavuus sekä korroosionkestävyys, ovat johtaneet kullan käytön yleistymiseen eri teollisuuden aloilla. Kultaa hyödynnetään tänä päivänä laajasti niin koruteollisuudessa, elektroniikkateollisuudessa kuin hammaslääketieteessäkin. Näiden lisäksi kulta on myös merkittävä sijoituskohde.⁵ Kullan monipuolisten käyttökohteiden myötä on sen merkitys sekä tarve suuri yhteiskunnassamme.

2.1 Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Kulta, kemialliselta merkiltä Au, kuuluu jalometalleihin sekä siirtymämetalleihin. Kulta on jaloin metalli, jolloin sen resistanssi hapettumiselle sekä korroosiolle ovat erityisen korkeat. Tällöin kulta ei myöskään ruostu tai tummu helposti. Kulta omaa tyypillisen metallin ominaisuudet eli se on kiiltävää, kovaa, helposti muokattavaa, venyvää sekä sillä on hyvä lämmön- ja sähkönjohtavuus. Huoneenlämmössä kulta esiintyy kiinteänä ja on väriltään keltaista. Se on rakenteeltaan tällöin tyypillisesti pintakeskinen kuutio (fcc, *face centered cubic*).^{5,6}

Kulta on yksi elektronegatiivisimpia metalleja, mikä on myös yksi syy kullan ainutlaatuisille ominaisuuksille. Lisäksi kullan elektroniaffiniteetti on suurempi kuin hapella, mikä näkyy pienenä normaalipotentialin arvona, joka kullalla on +1,69 V. Tämä tekee kullasta mielellään metalliseoksia sekä metallien välisiä yhdisteitä muodostavan metallin, muun muassa kuparin, alumiinin, tinan sekä titaanin välillä. Kulta tunnetaan kuitenkin tyypillisimmin hyvin inerttinä metallina sen huonon liukoisuuden vuoksi, sillä kulta vaatii reagoidakseen hyvin vahvat hapettavat olosuhteet. Tunnetuin esimerkki kulta liuottavasta liuottimesta on kuningasvesi eli vetykloridin ja typpihapon seos (3:1), joka sen hapettavien olosuhteiden sekä nitraattien läsnäolon seurauksena liuottaa kullan kultaklorideina.⁶ Siirtymämetallien tapaan myös kulta esiintyy useammilla hapetusasteilla, joista yleisimmät ovat +I ja +III. Lisäksi hapetusastetta +IV esiintyy jonkin verran, esimerkiksi anionissa $(\text{AuF}_6)^-$.^{5,6} Kullan elektronikonfiguraatio muodostuu täydestä 4f- ja 5d-orbitaaleista sekä yhden elektronin sisältävästä 6s-orbitaalista.⁶ Kullan koko elektronikonfiguraatio sekä muita kullan fysikaalisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Kullan fysikaalisia ominaisuuksia⁶

Ominaisuus	Au
Järjestysluku	79
Elektronikonfiguraatio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Atomipaino (u)	196,9665
Tiheys (g cm ⁻³)	19,32
Sulamispiste (°C)	1 064
Kiehumispiste (°C)	2 808
Rakenne	Pintakeskinen kuutio
Hilavakio (nm)	0,408
Ionisaatioenergia (kJ mol ⁻¹)	890

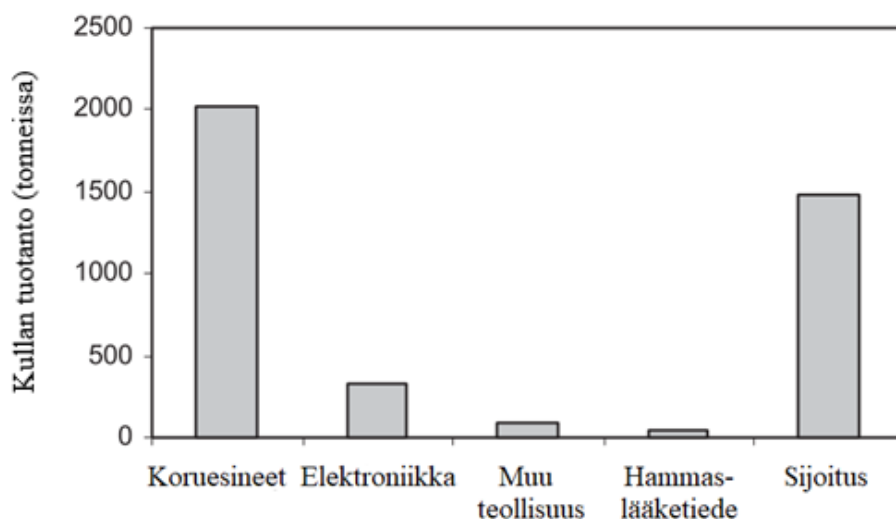
2.2 Käyttökohteet

Kultaa on pidetty jo tuhansien vuosien ajan arvokkaana metallina ja kullan käyttö valuuttana ulottuu hyvin pitkälle ajanlaskussa. Kullasta on tehty kolikoita ja sitä on pidetty kauppatarvarana, jota on vaihdettu aikoinaan ihmisten tarvitsemiin perustarpeisiin, kuten karjaan ja suolaan. Edelleen tänä päivänä kulta toimii valuuttana ja jopa sijoituskohteena. Kullan markkinahinta määräytyy maailmanmarkkinoiden mukaan, esimerkiksi 8.2.2022 kullan arvo oli 51,3 €/g.⁷ Muita ensimmäisiä ja edelleen tänä päivänä hyödynnettäviä merkittäviä kullan käyttökohteita ovat erilaiset korutavarat sekä hammaslääketieteen sovellukset. Lisäksi tänä päivänä kullan käyttö eri sähkö- ja elektroniikkalaitteissa on nostanut kullan tarvetta entisestään.⁵

Kullan hyödyntäminen koruesineissä kattaa merkittävän osuuden koko kullan kokonaistuotannosta. Kultaa suositaan koruissa sen ruostumattomuuden ja tummumattomuuden ansiosta, jolloin se säilyttää pitkään koruesineissä toivotun kiiltävän metallisen ulkoasunsa. Lisäksi kulta saa aikaan upeita värikirjoja eri metallien seoksissa sekä se ei myöskään allergisoi. Kultatuotteet valmistetaan usein erilaisista kultaseoksista, jolloin materiaaliin saadaan kestävyyttä sekä tuotteen arvoa laskettua puhtaaseen kultaan verrattuna. Tyypillisiä metalleja kultaseoksissa ovat hopea, kupari, sinkki ja nikkeli. Käytetyt metallit antavat myös lopulliselle kultatuotteelle sen ominaisen värin. Esimerkiksi valkokullassa on kullan lisäksi usein nikkeliä sekä sinkkiä ja punakullassa taas kuparia. Kullan puhtaudesta puhutaan usein karaatteina, missä yhdellä karaatilla tarkoitetaan 24-osaa tuotteen painosta.

Tällöin 24 karaattia on 100 % puhdasta kultaa, 22 sisältää 91,6 % kultaa ja 14 vastaavasti 58,3 % kultaa. Hammaslääketieteessä kultaa on alkujaan käytetty kiinnittämään hampaat paikalleen kultalangan avulla. Lisäksi lehtikultaa voidaan hyödyntää hampaiden onteloiden täytteenä.⁵ Kultaseoksia voidaan hyödyntää lisäksi esimerkiksi hammaskruunuissa tai oikomishoidoissa. Hammaslääketieteen lisäksi muun muassa isotooppilääketieteessä hyödynnetään kultaa. Kultaa suositaan lääketieteessä samoista syistä kuin sen käyttöä korutavaroissakin eli kulta ei allergisoi sekä se on kemiallisesti hyvin inerttiä.⁸

1900-luvulla, teknologian yleistyessä, kullan käyttö alkoi lisääntyä myös elektroniikassa.⁵ Tänä päivänä kultaa löytyy keskimäärin 10,4 g t⁻¹ erilaisista elektroniikkalaitteista, kuten älypuhelimista ja tietokoneista. Elektroniikkalaitteiden sisältämissä piirikorteissa kultaa esiintyy konsentroituneena jopa 200–250 g t⁻¹.⁹ Kulta toimii erinomaisena päällystemateriaalina muiden jalometallien tapaan sen heikon hapettumisen sekä korroosionkestävyyden ansiosta. Kullan hyvän sähkönjohtavuuden ansiosta sitä hyödynnetään myös paljon erilaisissa liitin- ja kytkinpinnoissa sekä mikropiireissä.^{2,10} Vaikka kullan käyttöä pyritäänkin vähentämään sen korkean hinnan vuoksi korvaamalla sitä muilla jalometalleilla, siitä huolimatta vuosittain tuotetusta kullasta noin viidesosa eli jopa 300 tonnia käytetään elektroniikan valmistukseen.^{2,9,10} Kuvassa 1 nähdään kullan tyypillisten käyttökohteiden keskimääräinen vuosittainen kysyntä tonneissa.⁹



Kuva 1. Keskimääräinen kullan vuosittainen kysyntä tonneissa eri käyttökohteissa.⁹ (kuva muokattu)

Tyypillisimpien kullan käyttökohteiden lisäksi kultaa voidaan nähdä käytettävän muun muassa rakennuslaseissa ohuena suojaavana pinnoitteena, estämään rakennuksen liiallisen lämpenemisen. Tällä nähdään olevan suuria hyötyjä muun muassa rakennusten vähäisempien jäähdytyskustannusten suhteen. Kullalla pinnoitetaan myös avaruusaluksia, jolloin alukseen saadaan aikaan säteilyä heijastava suojapinta.⁵ Kullan partikkelikokoa pienentämällä kolloidiseksi kullaksi, noin 5 nm partikkelikokoon, toimii kulta myös hyvänä katalyyttinä. Esimerkiksi hyödyntämällä nanokultaa sekä sopivaa hapetinta, kuten mangaania, voidaan hiilimonoksidia hapettamalla tuottaa korkean puhtauden typpeä ja happea ja näin hiilimonoksidin määrää saadaan vähennettyä ilmakehästä.⁶

2.3 Tuotanto

Kultaa louhitaan lähes 100 eri maassa ja sitä tuotetaan vuosittain keskimäärin 2550 tonnia.⁹ Suurimmat kultaa tuottavat valtiot ovat Etelä-Afrikka, Yhdysvallat, Venäjä, Australia, Kiina sekä Kanada. Kulta esiintyy luonnossa puhtaana kultana, mutta tyypillisesti kultaesiintymät ovat hopean, kuparin, nikkelin, platinan sekä palladiumin seoksia. Yksi yleisimmistä kultaesiintymistä luonnossa on elektrum, missä hopeaa on 18–36 % mineraalin painosta.⁵ Muita taloudellisesti merkittäviä kultamineraaleja ovat muun muassa kusteliitti (AgAu), aurikupridi (Cu₃Au), tetra-aurikupridi (CuAu), kalaveriitti (AuTe₂), krenneriitti ((Au,Ag)Te₂), aurostibiitti (AuSb₂) ja maldoniitti (Au₂Bi).⁸ Kullan esiintyminen on kuitenkin melko harvinaista, sillä sen keskimääräinen konsentraatio maankuoressa on 0,004 g t⁻¹ eli 4 ppb (*parts per billion*). Rikkaammat kultaesiintymät löytyvät sedimenttikivistä, kuten hiekkakivistä. Kaivoksilla, joissa kultakeskittymät ovat keskimääräisiä maankuoren esiintymiä suurempia, kultapitoisuudet ovat noin 3–4 g t⁻¹ eli 3–4 ppm (*parts per million*).⁵ Maailman kultavarantojen on arvioitu olevan kaikkiaan noin 50 000 tonnia.⁹

Kultamineraalien jalostaminen on yleistä helposti käsiteltävistä malmeista, joista tyypillisimmät ovat malmisuonet sekä upamalmi. Malmisuonella tarkoitetaan malmia, jossa kulta on uponneena kiven halkeamiin. Upamalmi taas on kultapitoista hiekkaa, joka muodostuu, kun veden virtauksen mukana eroosion kuluttamaa kultamalmia huuhtoutuu esimerkiksi hiekalle tai joen uomaan. Tällaisista malmeista kulta saadaan uutettua yli 90 % saannolla.^{8,9} Runsaspitoisesta kultamalmista kullan jalostus suoritetaan usein jauhamalla malmi pienempään raekokoon ja liuottamalla kulta syanidilla.⁵

Syaniduuutto malmin jalostuksessa on kauan käytetty menetelmä kemikaalin haitallisista ominaisuuksista huolimatta, sillä syanidin avulla kulta saadaan suhteellisen selektiivisesti sekä edullisesti talteen. Kullan tuottaminen malmista on kuitenkin hyvin hidasta ja se voi kestää viikoista jopa kuukausiin.^{5,11} Liuotuksessa syanidi sekä lisätty happi hapettavat ja kompleksoivat kultan. Liuotukseen lisätään myös kalkkia, joka nostaa liuoksen pH:ta. Syaniduuutolla kulta saadaan liuotettua tehokkaasti malmista, jonka jälkeen kulta voidaan ottaa talteen liuoksesta. Tyypilliset talteenottotekniikat ovat absorptio aktiivihiilellä sekä pelkistys sinkkijauheella. Absorptiossa aktiivihiili (CIP, *carbon in pulp*) sitoo kultasyanidi-kompleksit, minkä jälkeen kulta voidaan takaisinuuuttaa aktiivihiilestä. Kultaliuoksesta kulta voidaan pelkistää esimerkiksi elektrolyyttisesti. Sinkkijauheella pelkistys, kutsutaan myös Merrill-Crowe-tekniikaksi, tapahtuu korvausreaktion kautta, minkä jälkeen kulta voidaan ottaa talteen kiinteäneste-erottelulla. Kultamalmiesiintymiä on myös useita muita, mutta näiden käsittely vaatii tyypillisesti monimutkaisemman jalostusprosessin, missä saannot jäävät myös merkittävästi alhaisemmiksi.^{8,9}

3 Raaka-aineiden kriittisyys

Teknologian jatkuva kehitys sekä talouden kehittyminen näkyvät myös eri materiaalien käytön lisääntymisenä. Raaka-aineiden jatkuvalla kulutuksen lisääntymisellä on nähty vaikutuksia muun muassa niiden saatavuuden heikentymiseen. Euroopan komissio on listannut tämän johdosta kriittisiksi määriteltäviä raaka-aineita, jolloin niiden käyttöön ja kulutukseen tulisi kiinnittää erityistä huomiota.¹¹ Kriittisten raaka-aineiden listaa päivitetään kolmen vuoden välein ja listatut raaka-aineet elävät kysynnän sekä saatavuuden mukaan. On lisäksi hyvä huomata, että vaikka jotakin raaka-ainetta ei listauksessa mainitakaan, ei sen merkitystä kriittisyyden suhteen tulisi suoraan unohtaa. Suomi listaa esimerkiksi kullaan kriittiseksi raaka-aineeksi teollisuudelle, vaikka kyseistä metallia ei EU:n listassa mainitakaan.¹⁰

Raaka-aineiden käytön lisääntymisen ja kriittiseen tilaan ajautumisen yhtenä osasyynä voidaan pitää puhtaita energiamuotoja, sähköistä liikkumista sekä puolustus- ja ilmateollisuutta, missä kriittisiä raaka-aineita hyödynnetään laajasti. Näissä hyödynnettävien teknologioiden, kuten litiumioniakkujen, polttokennojen, tuuli- ja aurinkoenergian, robotiikan, sekä 3D-tulostuksen käyttö yleisty. Kriittisten raaka-aineiden tuotanto keskittyy hyvin rajallisesti tiettyihin maihin, missä EU ei ole johtopäässä. Tämä tekee EU:n myös erittäin riippuvaiseksi kriittisiä raaka-aineita tuottavista maista.² Tällä hetkellä suurimpia kriittisten raaka-aineiden tuottavia maita ovat Kiina, Etelä-Afrikka, Yhdysvallat sekä Venäjä.¹¹

3.1 Kriittisten raaka-aineiden määritelmä ja listaus

Euroopan komissio määrittelee kriittisiksi raaka-aineiksi sellaiset raaka-aineet, joilla on suuri taloudellinen arvo, joiden saatavuuteen liittyy mahdollisesti riskejä sekä niitä on hankala korvata muilla raaka-aineilla. Raaka-aineen taloudellinen arvo kasvaa, mitä suurempia pitoisuuksia raaka-ainetta tarvitaan eri teknologioiden käyttösovellutuksiin. Saatavuuteen liittyviä riskejä taas suhteutetaan mahdollisiin raaka-aineen saantiongelmiiin, kuten raaka-aineen esiintyvyyteen, markkinoiden rajoituksiin ja sen sopimukseen tai globaaliin tilanteeseen liittyen.¹¹ Suuren saatavuusriskin omaavilla raaka-aineilla ei usein löydy primaarituotantoa EU:n alueelta, jolloin EU on riippuvainen muiden maiden tuotannosta. Aineiden kriittisyyteen vaikuttaa myös merkittävästi niiden korvattavuus. Jos raaka-aineelle ei löydy samoja ominaisuuksia omaavia vaihtoehtoisia materiaaleja, lisää se aineen kriittisyyttä.^{2,10}

EU on julkaissut kriittisten raaka-aineiden listan vuodesta 2011 lähtien joka kolmantena vuotena. Vuonna 2011 kriittisiä raaka-aineita määriteltiin 14, ja vastaavasti viimeisimmässä, vuoden 2020 raportissa, kriittisiksi raaka-aineiksi on listattu jo 30 eri alkuainetta tai alkuaineryhmää, joihin kuuluvat muun muassa fosfori, gallium, germanium, indium, koboltti, harvinaiset maametallit sekä platinaryhmän metallit. Taulukosta 2 voidaan nähdä kaikki listaan luetut raaka-aineet ja alkuaineryhmät. Suurin osa listatuista kriittisistä raaka-aineista on sellaisia raaka-aineita, joiden käytön lisääntyminen näkyy muun muassa uusiutuviissa energiamuodoissa, sähköisessä liikkumisessa, digitalisaatiossa sekä puolustusteollisuudessa.¹¹ Harvinaiset maametallit ovat kriittisten raaka-aineiden listan kärjessä, sillä niiden tuotantoa EU:ssa ei juuri ole ja niiden käyttö lisääntyy jatkuvasti nykYTEKNOLOGIOISSA, kuten litiumioniakuissa, tuulivoimaloissa, sähköisessä liikenteessä, robotiikassa ja droneissa. Magnesium, niobium, germanium, boraatit sekä skandium ovat myös listalla olevia raaka-aineita, joiden saatavuusriski on merkittävä.²

Taulukko 2. Euroopan komission listaamat kriittiset raaka-aineet vuonna 2020¹¹

Kriittiset raaka-aineet 2020				
Antimoni	Fosfori	Indium	Magnesium	Raskaat REE:t
Baryytti	Fluoriitti	Kevyet REE:t	Niobium	Tantaali
Bauksiitti	Gallium	Koksi	Skandium	Titaani
Beryllium	Germanium	Koboltti	Strontium	Vanadiini
Boraatti	Grafiitti	Litium	Pii	Vismutti
Fosfaatti	Hafnium	Luonnon kumi	Platinaryhmä	Volframi

Kultaa ei lueta EU:n listauksessa kriittisiin raaka-aineisiin, mutta sen merkitystä raaka-aineiden kriittisyyteen liittyen ei tule unohtaa. Suomen huoltovarmuusorganisaation raportin mukaan kulta on arvioitu yhdeksi kriittiseksi metalliksi Suomen teollisuudessa. Huoltovarmuusorganisaation tekemässä kyselyssä kullan lisäksi 10 muuta raaka-ainetta, kuten hopea, koboltti, kromi, litium ja magnesium, luetaan kriittisiksi raaka-aineiksi eri teollisuuden yrityksille.¹⁰ Kullan uupuminen EU:n listauksesta johtuu kullan mahdollisesta korvattavuudesta toisella samat ominaisuudet omaavalla metallilla. Kulta täyttää kuitenkin kriittisen raaka-aineen määritelmän suuren taloudellisen arvon sekä saatavuusriskien suhteen.⁶

Vuoden 2020 kriittisten raaka-aineiden lista koostuu 26:sta samasta raaka-aineesta kuin vuoden 2017 vastaava listaus. Vuoteen 2017 verrattuna kriittisten raaka-aineiden listasta on poistunut helium ja vastaavasti bauksiitti, litium, titaani sekä strontium ovat lisätty viimeisimpinä kriittisiin raaka-aineisiin. Heliumin niin globaali kuin EU:n tarve on vähentynyt viime vuosien aikana sekä sen jakelu on muuttunut vastaamaan paremmin EU:n käyttötarpeita, jolloin sen kriittisyys myös on vähentynyt. Bauksiitin, litiumin sekä titaanin arvo vastaavasti kasvoivat vuoden 2017 arvioon verrattuna, mikä lisää niiden taloudellista arvoa ja näin kriittisyyttä. Strontiumia taas ei oltu aiemmissa arvioissa otettu lainkaan huomioon.¹¹

3.2 Nykyteknologia

Kriittisten raaka-aineiden käyttö on lisääntynyt nykyteknologian myötä, missä suositaan vähäenergisiä ja -päästöisempiä ratkaisuja. Puhtaammat energiamuodot vaativat enemmän mineraaleja kuin fossiilisiin raaka-aineisiin perustuvat vastaavat teknologiamuodot. Esimerkiksi sähköautot hyödyntävät kuusinkertaisesti enemmän mineraaleja kuin tavalliset diesel- ja bensa-autot. Tuulivoimalat vaativat vastaavasti 9-kertaisesti enemmän mineraaleja verrattuna kaasukäyttöisiin voimalaitoksiin. Vaikka puhtailla energiatekniikoilla mineraalien kulutus on fossiilisia selkeästi suurempia, on niiden positiiviset ympäristövaikutukset kuitenkin kokonaisuudessaan hyvin merkittävät. Muun muassa sähköisten ajoneuvojen koko elinkaaren kasvihuonepäästöt ovat arviolta puolet polttomoottorikäyttöisten autojen päästöistä.⁴ Näiden teknologioiden hyödyntäminen on edellytys tavoitellun ilmastonutraaliuden saavuttamiselle.¹¹

Uusiutuvat energiamuodot, sähköinen liikenne sekä puolustusteollisuus ovat teknologian aloja, jotka EU lukee merkittävimmiksi tämän hetken kriittisten raaka-aineiden hyödyntäjiksi. Raaka-aineiden tarve aiheuttaa myös kilpailua eri alojen välillä. Uusiutuvat energiamuodot tuottavat sähköä uusiutuvien luonnonvarojen avulla, varastoivat energiaa sekä edistävät tuotantoprosesseja. Teknologiat, kuten tuulivoima, aurinkoenergia, ladattavat akut, robotiikka ja 3D-tulostus ovat merkittävässä osassa luomassa uutta infrastruktuuria uusiutuvien energiamuotojen myötä. Sähköliikenne on teknologian ala, jonka kehitys on ollut nousussa viime vuosien aikana. Sähköinen liikkuminen on mullistanut liikenteen muun muassa sähköautoilla, -pyörillä sekä -potkulaudoilla. Näiden toteuttamiseksi tarvitaan kuitenkin teknologioita, kuten akkuja, polttokennoja, ajomoottoreita, tietotekniikkaa, 3D-tulostusta sekä robotiikkaa. Puolustusteollisuus taas valmistaa applikaatioita monipuolisesti ilmavoimien, laivaston, avaruustoiminnan, elektroniikan sekä ohjusjärjestelmien sektoreille. Teollisuudenala

hyödyntää applikaatioissaan etenkin akkuja, polttokennoja, aurinkoenergiaa, robotiikkaa, 3D-printtausta, tietotekniikkaa sekä droneja.^{2,4} Taulukkoon 3 on koottu edellä listattuja ajankohtaisia teknologioita sekä niiden hyödyntämiä raaka-aineita. Edellä mainittujen teknologioiden lisäksi raaka-aineita tarvitaan myös merkittäviä määriä muun muassa lääkealan sekä kemianteollisuuden applikaatioissa. Tämä kasvattaa entisestään kilpailua raaka-aineista, niistä prosessoiduista materiaaleista sekä valmistetuista komponenteista.²

Taulukko 3. Kriittisiä raaka-aineita, niiden yleisimpiä käyttökohteita uusissa teknologioissa sekä niiden saatavuusriskiaste²

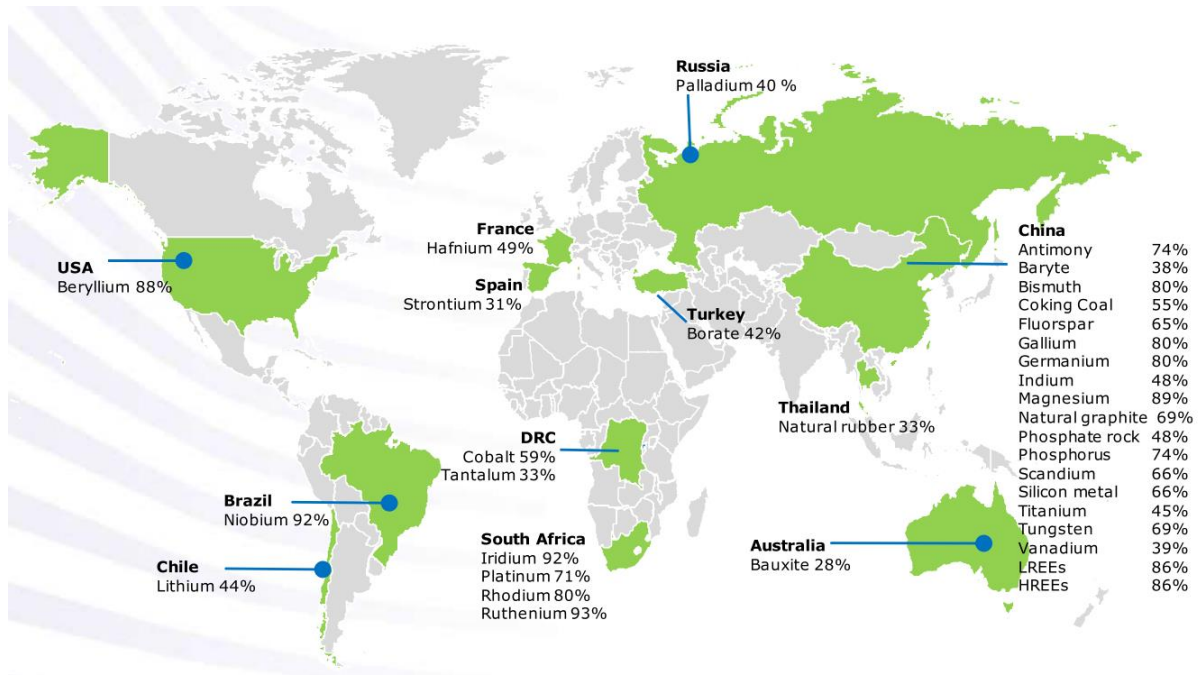
Raaka-aine	Käyttökohde								Saatavuus-riski
	Litium-ioniakut	Polttokennot	Tuuli-voima	Aurinko-energia	Robottiikka	Dronet	3D-tulostus	Tietotekniikka	
LREE		●	●		●	●		●	Erittäin korkea
HREE		●	●		●	●			Erittäin korkea
Mg		●			●	●	●	●	Korkea
Nb	●		●			●	●		Korkea
Ge				●		●		●	Korkea
Boraatti		●	●	●	●	●	●	●	Korkea
Sc						●	●		Korkea
Sr		●			●	●			Kohtalainen
Co	●	●	●		●	●	●	●	Kohtalainen
PGM		●			●	●		●	Kohtalainen
C	●	●			●	●		●	Kohtalainen
In				●	●	●			Alhainen
V		●			●	●	●	●	Alhainen
Li	●	●			●	●			Alhainen
W					●	●	●		Alhainen
Ti	●	●			●	●	●	●	Alhainen
Ga				●	●	●		●	Alhainen
Si	●	●		●	●	●	●	●	Alhainen
Hf						●	●		Alhainen

3.3 Globaali tuotanto

Euroopan oman primaarituotannon puute monien kriittisten raaka-aineiden kohdalla sekä niiden kasvava tarve puhtaiden energiateknologioiden yleistyessä, on lisännyt monien raaka-aineiden kriittisyyttä entisestään. Tämä tekee EU:sta näiden raaka-aineiden osalta täysin riippuvaisia muista maista ja niiden tuotannosta.^{4,11} Lisäksi saatavuusriskiä korostaa entisestään monien kriittisten raaka-aineiden konsentroituminen hyvin rajallisesti tiettyihin maihin. Tällöin tuotantomaan sisäiset ongelmat esimerkiksi poliittisessa epävakaisuudessa tai kuljetuksessa voivat aiheuttaa hyvin suuriakin ongelmia raaka-aineiden saannissa globaalisti, mikä näkyy lopputuotteiden valmistuksen heikentymisenä.⁴

Kiina on markkinoiden suhteen johtoasemassa monien eri kriittisten raaka-aineiden primaarituotannon suhteen ja tärkeässä asemassa niiden jakelussa muille valtioille.⁴ Syyt siihen löytyvät Kiinan useista omistamista kaivoksista, matalista tuotantokustannuksista sekä osaamisesta jalostaa metalleja tuottavasti. Kiina tuottaa tämänhetkistä kriittisistä raaka-aineista arviolta jopa 66 % koko maailman tuotannosta.^{10,11} Yhdysvallat olivat vielä 1980-luvulla suurin valtio muun muassa harvinaisten maametallien tuotannossa, mutta Kiinan tuotanto-osuus globaalisti harvinaisille maametalleille on tänä päivänä noin 60 %.^{4,10} Kiinalla on harvinaisten maametallien tuotannon lisäksi muun muassa 74 % antimoniin, 48 % fosfaatin ja 39 % vanadiinin primaarituotannosta sekä näiden lisäksi Kiina jalostaa ja prosessoi useita raaka-aineita.¹¹

Muita merkittäviä kriittisten raaka-aineiden tuottajamaita Kiinan rinnalla ovat Yhdysvallat, Venäjä, Etelä-Afrikka ja Kongo. Venäjä ja Etelä-Afrikka ovat merkittävässä asemassa platinaryhmän metallien tuottajina. Venäjässä tuotetaan ja jalostetaan 40 % palladiumista. Etelä-Afrikassa taas vastaavasti tuotetaan globaalisti 92 % iridiumia, 71 % platinaa, 80 % rodiumia ja 93 % ruteniumia. Yhdysvalloissa on merkittävä berylliumin tuotanto, jopa 88 % ja Brasiliassa niobiumin tuotanto on 92 %. Kongon demokraattisessa tasavallassa tuotetaan noin 59 % koboltista. Muiden raaka-aineiden tuotanto jakautuu pienempiin osiin eri valtioiden välillä.¹¹ Kuvassa 2 nähdään tarkemmin eriteltyinä eri kriittisiä raaka-aineita tuottavia maita.



Kuva 2. Kriittisten raaka-aineiden tuotanto maailmalla.¹¹

EU:n asema monien raaka-aineiden saatavuuden, jalostamisen sekä komponenttien valmistuksen suhteen on epästabiili, sillä EU ei pysty itse suoraan vaikuttamaan kaikkien raaka-aineiden tuotantoon ja saantiin. Asemaa olisi kuitenkin mahdollista parantaa eri toimilla, kuten materiaalien saatavuuden monipuolistamisella sekä eri tuotantomahdollisuuksien kehittämisellä Euroopan alueelle. Tuotteiden sekä niissä käytettyjen raaka-aineiden kierrätyksellä, uudelleenkäytöllä ja mahdollisesti korvaamalla muilla raaka-aineilla, voidaan vähentää kriittisten raaka-aineiden tarvetta muualta. Lisäksi tuote- ja kehitysinvestointeja, eri taitoja sekä kilpailua ja kansainvälisiä yhteistöitä edistämällä ja lisäämällä olisi EU:lla mahdollista irtaantua täydellisestä raaka-aineiden riippuvuudesta muihin maihin, jolloin EU:n oma tuotanto voisi kehittyä.²

4 Kiertotalous

Raaka-aineiden kriittisyys sekä niiden kasvava tarve on tuonut huomion kiertotalouteen. Kiertotalous on maailmanlaajuisesti ajankohtainen malli, jonka avulla materiaaleja pyritään hyödyntämään tehokkaammin ja pidentämään niiden elinikää sen sijaan, että ne päätyisivät jätteiksi. Lisäksi kiertotaloudella on merkittävät vaikutukset myös talouteen. Raaka-aineiden ja materiaalien kierrätys on yksi merkittävä osa kiertotaloutta.^{12,13} Yksi optimaalinen sekundäärilähde kriittisille raaka-aineille on elektroniikkajäte, joka sisältää laajasti eri metalleja, kuten jalometalleja.¹⁴

4.1 Kiertotalouden määritelmä

Kiertotalous on talousmalli, jonka yhtenä merkittävimpänä tavoitteena on pidentää tuotteiden elinkaarta hyödyntämällä niitä mahdollisimman kauan muun muassa lainaamalla, vuokraamalla, uudelleenkäyttämällä, korjaamalla sekä kierrättämällä tuotteita tai sen materiaaleja sen sijaan, että ne menisivät jätteeksi. Jätteen syntyä pyritään vähentämään niin tuotteiden kulutuksessa kuin niiden valmistuksessa. Uusien tuotteiden valmistuksessa pyritään hyödyntämään mahdollisimman paljon jo käytössä olevia raaka-aineita sekä uusiutuvia luonnonvaroja ja energialähteitä. Kiertotaloudessa olennaista onkin kiinnittää huomiota tuotteen koko elinkaareen niin raaka-aineista ja suunnittelusta tuotteen keräykseen ja kulutukseen asti (kuva 3). Kiertotalous on herättänyt kiinnostusta jo konkreettisiin tekoihin niin Suomessa kuin muuallakin EU:ssa. Suomi tavoittelee tällä hetkellä kiertotalouden kärkimaaksi vuoteen 2025 mennessä ja Euroopan parlamentti vastaavasti on ottanut tavoitteekseen siirtyä noudattamaan kiertotalouden mallia koko EU:ssa.^{12,13}

Kiertotalouden toteutuminen vaatii konkreettisia muutoksia niin yhteiskunnallisella kuin kuluttajan tasollakin. Esimerkiksi Sitra on luonut yhteistyössä eri ministeriöiden sekä muiden sidosryhmien kanssa kiertotalouden tiekartan, jonka tarkoituksena on edistää kiertotaloutta Suomessa sekä sen myötä investointeja ja vientiä eri pilottihankkeiden avulla. Tiekartan tavoitteina on vaikuttaa niin taloudellisesti, yhteiskunnallisesti kuin ympäristöllisestikin, jotta kiertotalous Suomessa saadaan näkyvämmäksi. Taloudellisten vaikutusten odotetaan edistävän kilpailukyvyyn kasvua uusien yritysten, liiketoimien ja innovaatioiden kautta sekä yhteiskunnallisten uusien kulutusmallien avulla, kuten lisäämällä kierrätyspalveluita. Ympäristön vaikutukset taas näkyvät materiaalien käytön tehostumisena, uusiutuvien luonnonvarojen käyttönä uusiutumattomien sijasta sekä hiilineutraaliuteen pyrkimisenä.

Tiekartassa nostetaan esille myös sekundääristen raaka-aineiden hyödyntämisen merkitys kiertotaloudessa sekä puhtaammat materiaalikierrot.¹²



Kuva 3. Kiertotalouden mallin eri vaiheet.¹³

4.2 Elektroniikkajäte kiertotaloudessa

Yksi kiertotalouden mallin olennainen osa on raaka-aineiden ja materiaalien kierrätys, jolloin jätteen syntyä pystytään vähentämään. Sekundäärilähteitä hyödyntämällä vähennetään lisäksi uusien raaka-aineiden tarvetta ja käyttöä. Etenkin raaka-aineiden kriittisyyden lisääntyessä puhtaiden teknologioiden myötä, sekundäärilähteiden hyödyntäminen on erittäin tehokas tapa saada raaka-aineita hyötykäyttöön.⁴ Sähkö- ja elektroniikkalaitteista syntyvä jäte on yksi merkittävä sekundäärilähde eri materiaaleille, kuten kriittisille raaka-aineille ja arvokkaille jalometalleille. Sähkö- ja elektroniikkajäte (SE-jäte) on parhailtaan nopeimmin kasvava jätevirta muihin yhdyskuntajätteisiin verrattuna sekä se sisältää hyvinkin korkeina pitoisuuksina eri metalleja, jolloin sen potentiaali sekundäärilähteeksi on erittäin suuri.¹⁴ Sähkölaitteisiin luetaan muun muassa jääkaapit, pesukoneet sekä ilmastointilaitteet ja elektroniikkalaitteisiin vastaavasti tietokoneet, puhelimet, televisioidet sekä radiot.¹ EU direktiivin mukaan kyseiset sähkövirtaa vaativat laitteet luetaan jätteeksi, kun ne eivät toimi enää niille tarkoitetulla tavalla.¹⁵

Kierrätyksessä ollaan tyypillisimmin kiinnostuneita elektroniikkajätteen sisältämistä piirikorteista, jossa arvokkaita ja hyödyllisiä metalleja on konsentroituneena. Piirikortteja

käytetään elektroniikkalaitteiden mekaanisena tukena sekä yhdistämään sähköisesti elektronisia osia hyödyntämällä muun muassa erilaisia johtavia osia, joissa tulee hyödyntää erilaisia metalleja.¹ Piirikortit kattavat keskimäärin noin 6 % koko elektroniikkamateriaalista, joka sisältää lisäksi muun muassa muoviosia, lasia, kumia sekä keramiikkaa.^{14,16} Vaikka piirikorttien osuus elektroniikasta on pieni, on se kuitenkin arvokkain osa materiaalia sen metallisisältönsä ansiosta. Piirikortit sisältävät noin 40 % metalleja sekä lisäksi 30 % keramiikkaa, kuten piidioksidia ja alumiinioksidia sekä 30 % muoveja, kuten epoksia, polyeteeniä ja polypropeeniä.¹ Suurin osa metalleista koostuu epäjaloista metalleista, kuten kuparista, raudasta, alumiinista ja nikkelistä. Näitä enemmän ollaan kuitenkin usein kiinnostuneita jalometalleista, sillä ne voivat koostaa jopa 80 % laitteen materiaaliarvosta.^{10,17} Taulukossa 4 on esitelty piirikorteissa yleisimmin esiintyvien metallien sekä taloudellisesti merkittävien jalometallien keskimääräisiä pitoisuuksia.^{1,2,10} Muun muassa kuparia hyödynnetään tyypillisesti piirikorttien sähköisissä liittimissä. Jalometalleja, kuten palladiumia hyödynnetään pääosin piirikorttien keraamisissa kondensaattoreissa sekä liittimissä ja kultaa vastaavasti pinnoitteena.^{2,10}

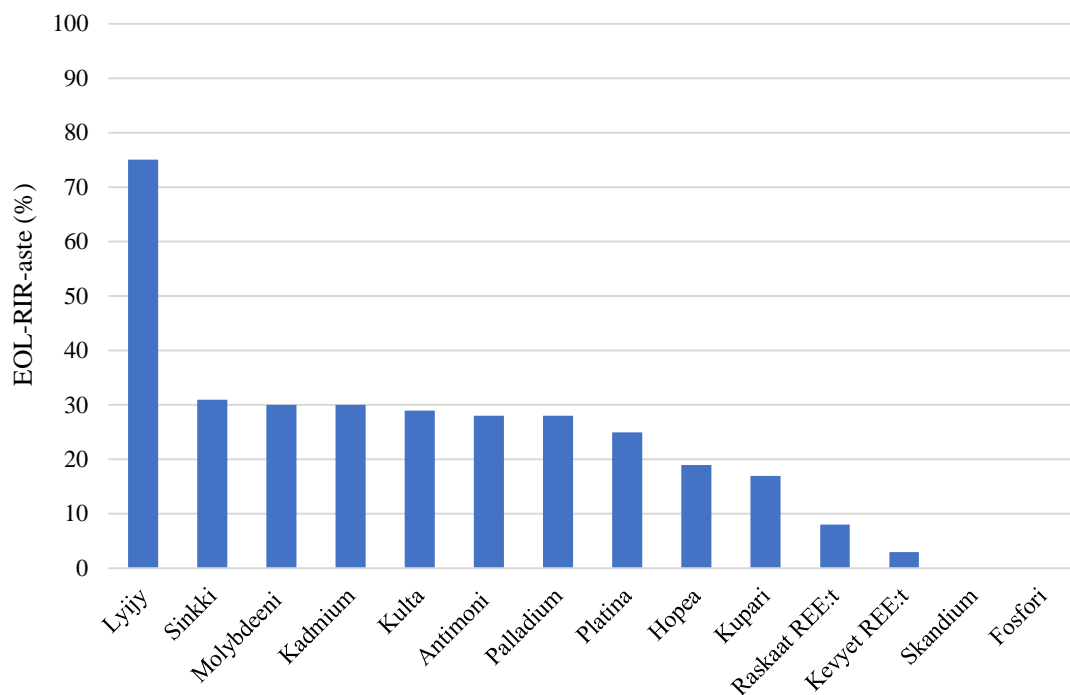
Taulukko 4. Piirikorttimateriaalin keskimääräinen metallikoostumus¹

Metalli	Osuus (%)
Kupari	6–27
Rauta	1,2–8,0
Alumiini	2,0–7,2
Tina	1,0–5,6
Nikkeli	0,3–5,4
Sinkki	0,2–2,2
Kulta (mg kg ⁻¹)	250–2050
Hopea (mg kg ⁻¹)	110–4500
Palladium (mg kg ⁻¹)	50–4000
Platina (mg kg ⁻¹)	5–30

Epäjalojen metallien sekä jalometallien lisäksi muun muassa älypuhelimissa sekä tietokoneissa esiintyy myös merkittäviä pitoisuuksia kriittisiä metalleja, kuten harvinaisia maametalleja galliumia, tantaalia, neodyymia sekä dysprosiumia. Galliumia hyödynnetään pääosin puolijohteissa sekä tehovahvistimissa. Mitä uudempaa datayhteyden sukupolvea (3G, 4G, 5G) hyödynnetään, sitä enemmän myös tehovahvistimia tarvitaan. Tantaalia hyödynnetään elektroniikassa muun muassa kondensaattoreissa, joissa vaaditaan korkeaa kapasiteettiä, pientä

kokoa sekä parempaa suorituskykyä. Lisäksi mikropiireissä käytetään usein tantaalikerrostuksia. Neodyymimagneetteja (NdFeB) käytetään kovalevyissä niiden magneettisen kestävyuden ansiosta. Kyseisissä magneeteissa hyödynnetään myös dysprosiumia lisäämään resistanssia korkeammissa lämpötiloissa. Kyseisten metallien käytön odotetaan kasvavan merkittävästi elektronisten laitteiden käytön lisääntyessä.²

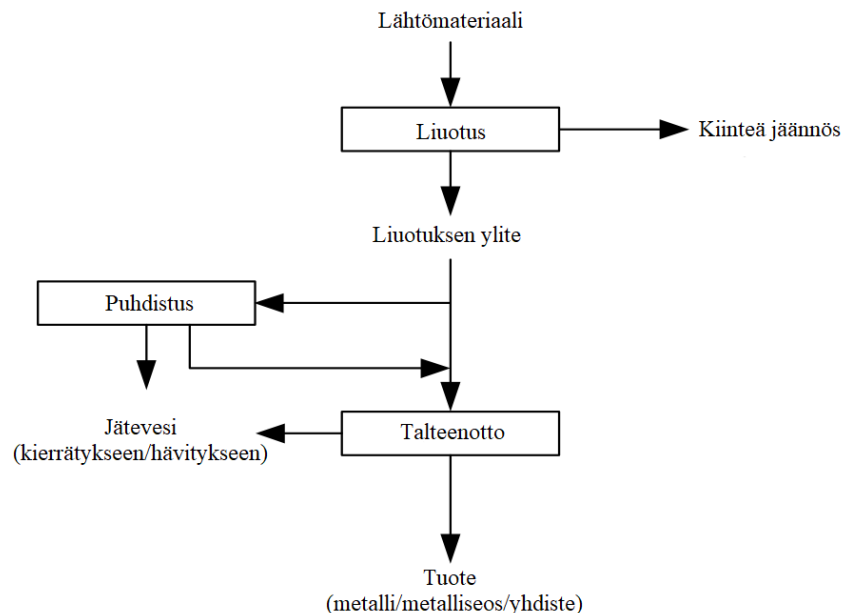
Vaikka piirikorttien metallien kierrätyspotentiaali on suuri, on niiden kierrätysaste edelleen tavoiteltua alhaisempi. Arviolta 20–30 % elektroniikkajätteestä kierrätetään tällä hetkellä.¹⁸ Arvometallien, kuten platinan, palladiumin sekä kullan kierrätysaste on viime vuosien aikana lähtenyt kasvuun niiden korkean arvon vuoksi. Esimerkiksi platinan sekä palladiumin kierrätysaste on arvioitu olevan noin 60 %. Kriittisistä raaka-aineista muun muassa litiumia sekä harvinaisia maametalleja kierrätetään toistaiseksi vielä heikosti (< 1 %) niiden tarpeeseen nähden.⁴ Lisäksi kiertotalouden tavoitteiden mukaisesti tulisi näitä kierrätettyjä raaka-aineita saada myös uudelleen käyttöön uusien primäärilähteistä hankittavien raaka-aineiden sijasta. Kierrätettyjen materiaalien käyttöasteita tuotteiden valmistuksessa voidaan kuvata EOL-RIR-asteella (*end-of-life recycling input rate*), joka on monien alkuaineiden suhteen vielä hyvin alhainen. Kuvassa 4 on esitelty joidenkin metallien tunnettuja EOL-RIR-asteita.¹¹



Kuva 4. Kierrätettyjen materiaalien käyttöaste uusien tuotteiden valmistamisessa (EOL-RIR, *end-of-life recycling input rate*) prosentteina esimerkkiraaka-aineille.¹¹

5 Hydrometallurgia osana elektroniikkajätteen kierrätystä

Hydrometallurgia on metallien valmistus- ja talteenottomenetelmä, joka perustuu metallien liuottamiseen emäksisillä tai happamilla vesiliuoksilla sekä metallien erottamiseen muusta jakeesta.^{19,20} Liuotusvaiheen tarkoituksena on saada halutut metallit liukenemaan mahdollisimman hyvin haluttuun happoliuokseen. Tämän jälkeen metallien erotus sekä puhdistus voidaan suorittaa esimerkiksi saostuksen, ioninvaihdon tai neste-nesteuton avulla.²⁰ Kuvassa 5 nähdään havainnollistava kulkukaavio yksinkertaistetusta hydrometallurgisesta prosessista, joka sisältää liuotuksen sekä metallin puhdistuksen ja talteenoton. Hydrometallurgiaa voidaan hyödyntää laajasti eri materiaaleille, kuten esimerkiksi sähkö- ja elektroniikkajätteelle, joiden kierrätyksestä ja prosessoinnista kyseisellä menetelmällä ollaan hyvin kiinnostuneita tänä päivänä.¹⁹



Kuva 5. Tyypillinen hydrometallurginen prosessi yksinkertaistettuna.²¹ (kuvaa muokattu)

Hydrometallurgiset prosessit ovat nostaneet suosiotaan niiden taloudellisten etujen, alhaisemman energiankulutuksen sekä vähäisemmän jätteen syntymisen vuoksi verrattuna aiemmin enemmän käytössä olleisiin pyrometallurgisiin prosesseihin. Merkittävimpänä etuna hydrometallurgisissa prosesseissa on kuitenkin niiden ympäristöystävällisyys, sillä prosesseissa syntyvät kaasuemissiot ovat usein hyvin vähäiset tai niitä ei esiinny juuri ollenkaan.^{14,22} Lisäksi prosessit ovat helposti muunneltavissa ja liuotukset tehokkaita hyvien saantojen saavuttamiseksi. Edellä mainituista syistä johtuen hydrometallurgiset prosessit ovat viime vuosien aikana yleistyneet ja sivuuttaneet perinteisemmät pyrometallurgiset prosessit.¹⁹ Pyrometallurgia on yleisesti tunnettu menetelmä ei-rautaisten materiaalien sekä jalometallien

talteenottoon. Prosessi perustuu tyypillisesti rikastetun materiaalin sulattamiseen korkeissa lämpötiloissa.¹⁴ Pyrometallurgisten prosessien suosio on kuitenkin laskenut niiden haittapuolien takia, joita ovat muun muassa jätekaasujen, pölyn ja myrkyllisten emissioiden (dioksiini, halogeeniyhdisteet) muodostuminen, raudan ja alumiinin menettäminen prosessissa, harvinaisten maametallien talteenoton haastavuus sekä uusien jätejakeiden syntyminen. Lisäksi prosessi on hyvin energiaintensiivinen.^{10,20}

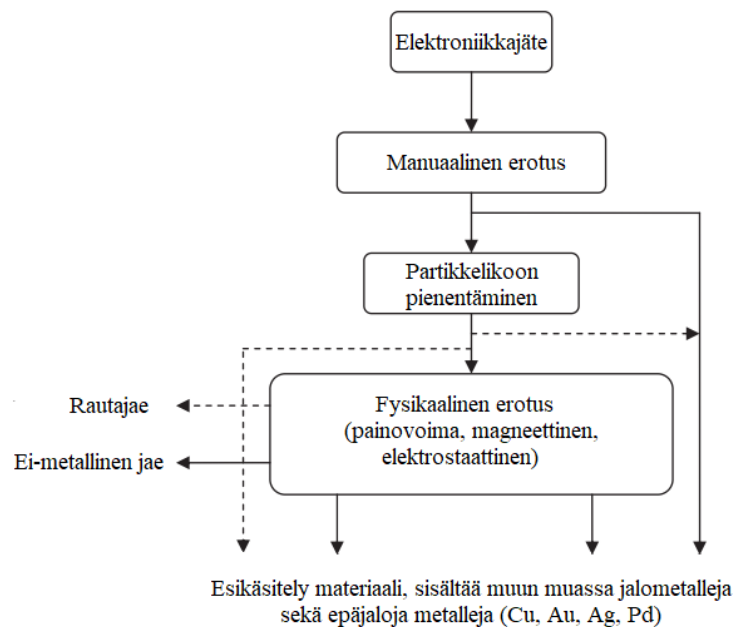
Hydrometallurgisissa prosesseissa kulutetaan suuria määriä haitallisia, syövyttäviä sekä helposti syttyviä reagensseja, jotka ovat yksi menetelmän haitoista ympäristön näkökulmasta. Lisääntyneen tiedon myötä muun muassa vahvoille hapoille on pyritty löytämään kuitenkin vähemmän haitallisia ratkaisuja esimerkiksi käyttämällä rikkihappoa epäjalojen metallien liuotukseen vetykloridin tai typpihapon sijaan sekä tioureaa, tiosulfaattia sekä halideja arvometallien liuotukseen syanidin sijasta.¹⁹ Vaikka prosesseissa käytetään usein vahvoja happoja, ovat niiden ilmastopäästöt kuitenkin huomattavasti vähäisempiä moniin muihin prosesseihin verrattuna.¹⁴

5.1 Materiaalin esikäsittely

Materiaalin esikäsittelyn tarkoituksena on käsitellä lähtömateriaali sellaiseksi, että prosessin jatkovaiheissa käsitelystä materiaalista on mahdollista saada haluttuja metalleja, tai muita materiaaleja mahdollisimman runsaasti sekä vaivattomasti talteen.¹⁹ Tämä tapahtuu eri esikäsittelyssä tehtävien menetelmien avulla, jolloin halutut fraktiot ja metallit konsentroituvat.²³ SE-jäte sisältää laajan kirjon erilaisia materiaaleja, kuten muoveja, keramiikkaa, metallisia osia, paristoja sekä piirikortteja. Näiden erottelu ennen hydrometallurgisia prosesseja on välttämätöntä metallisaantojen parantamiseksi.¹⁴

Tyypillisesti ominaisuuksiltaan erilaiset komponentit, kuten muoviset ja lasiset osat sekä paristot ja akut, voidaan erotella mekaanisesti käsin jätejakeista. Usein elektroniikkajätteen kierrätyksessä ollaan kiinnostuneita niiden piirikorttikomponenteista, joista löytyy merkittävimmät pitoisuudet arvokkaita metalleja. Piirikorttikomponenttien partikkelikoko voidaan pienentää esimerkiksi leikkaimella tai murskaimella. Tyypillisesti suositeltava partikkelikoko hydrometallurgisten prosessien edistämiseksi on alle 2 mm.¹⁴ Pienen partikkelikoon on havaittu vaikuttavan positiivisesti metallien liuotukseen, joten tällä esikäsittelyn vaiheella on suuri merkitys prosessin kokonaiskuvan kannalta.¹⁹

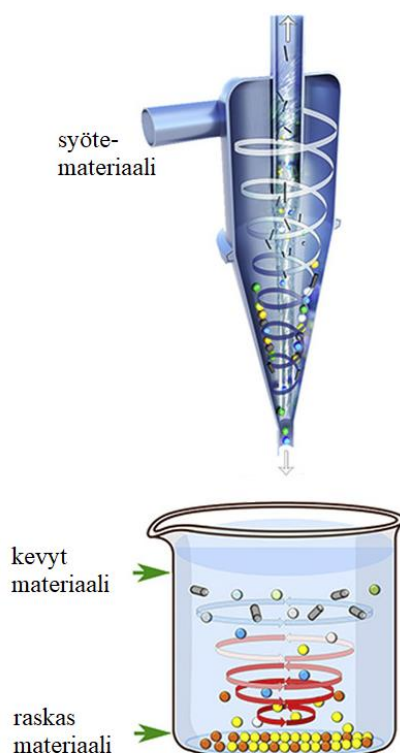
Esikäsittely voi sisältää myös erinäisiä fysikaalisia erottelutekniikoita. Fysikaalisissa erotustekniikoissa hyödynnetään erilaisten materiaalien eri fysikaalisia ominaisuuksia. Esimerkiksi gravitaation avulla voidaan erotella raskaammat metallipartikkelit kevyimmistä partikkeleista, kuten muoveista, sekä magneettisuutta hyödyntämällä voidaan magneettisen erottelun avulla rautajae erottaa ei-magneettisesta jakeesta. Muita tekniikoita ovat muun muassa elektrostaattisen erottelun hyödyntäminen metallien tai jalometallien erotteluun ei-metallisesta jakeesta sekä pyörrevirtaerottelun käyttö ei-metallisten erotteluun ei-magneettisesta materiaalista. Fysikaalisten menetelmien valinta eri tilanteissa riippuu pitkälti siitä, mitä prosessin myöhemmissä vaiheissa materiaalista halutaan saada talteen.¹⁴ Kaaviokuvassa 6 on esitelty esimerkkikaavio elektroniikkajätteen esikäsittelyprosessista, jossa jatkoprosessia varten on eroteltu rautajae sekä ei-metallinen jae muusta jättejakeesta.



Kuva 6. Esimerkkikaavio sähkö- ja elektroniikkajätteen esikäsittelyprosessista.¹⁴ (kuva muokattu)

Esikäsittelyn ongelmana ilmenee usein tärkeiden metallien päätyminen väärin jakeisiin, jolloin menetettyjen metallien osuus voi olla jopa 10–35 % kokonaismassasta. Syynä tähän voi olla esimerkiksi metallien kiinnittyminen muovisiin osiin, jolloin osa metalleista siirtyy muovijakeen mukana.¹⁴ Lisäksi elektroniikkajätteen murskauksessa harvinaisten maametallien on havaittu päätyvän syntyvään pölyjakeeseen. Pölyjakeen ollessa hyvin kevyttä, voi fraktio olla hankala saada kokonaan muun jakeen mukaan. Harvinaisten maametallien lisäksi pölyjakeessa on todettu olevan pieniä pitoisuuksia muun muassa jalometalleja, alumiinia, rautaa, nikkeliä, lyijyä ja sinkkiä.¹⁹ Jotta materiaalit saadaan haluttuihin fraktioihin, on hyvin

tärkeää kiinnittää huomiota esikäsittelyn laatuun sekä soveltuvuuteen kuhunkin tilanteeseen. Esikäsittelyssä on tärkeä tunnistaa, mitä jatkoprosessilta halutaan, jolloin materiaali voidaan käsitellä mahdollisimman optimaaliseksi prosessia varten.¹⁴ Esimerkiksi muovisten ja metallisten osien erottelua voidaan parantaa laitteella, jossa helikoidisen virtauksen avulla partikkelit törmäilevät laitteen seiniin ja näin muovipartikkelit irtoavat metalleista. Heikoidista liikettä hyödyntävästä laitteesta yksi esimerkki on hydrosykloni (kuva 7).²⁴ Vastaavasti murskauksessa syntyvä pöly voidaan ottaa talteen esimerkiksi pussisuodattimien avulla, jolloin syntynyt pöly saadaan mukaan jatkokäsittelyyn.¹⁹



Kuva 7. Havainnollistava kuva hydrosyklonista, joka hyödyntää helikoidista liikettä eri materiaalien erottamiseen toisistaan.²⁴ (kuvaa muokattu)

5.2 Metallien liuottaminen

Metallien liuotusvaiheen ideana on liuottaa halutut metallit lähtömateriaalista ionimuotoon. Ideaalisessa tilanteessa liuotuksen seurauksena saadaan kaksi fraktiota, joka toinen on kiinteä jäännös mahdolliseen jatkokäsittelyyn tai jätteeksi ja toinen fraktio taas liuos, joka sisältää halutut metalli-ionit.²¹ Hydrometallurginen prosessi koostuu usein useammasta peräkkäisestä

liuotusvaiheesta, jolloin eri liuotuksilla pyritään liuottamaan eri metalleja. Tällöin metallien erottelu puhdistus- ja talteenottovaiheessa on tehokkaampaa ja helpommin optimoitavissa.¹⁴

Epäjalojen metallien liuottaminen on tyypillisesti ensimmäinen vaihe metallien erotusprosesseissa, joka voidaan suorittaa laimealla hapolla, kuten rikkihapolla. Epäjalojen metallien osuus on usein melko suuri materiaalin kokonaispainosta, mikä voi haitata arvokkaampien jalometallien liuottamista. Tällöin epäjalojen metallien liuottamisen jälkeen, saadaan jalometallien liukenemista tehostettua. Jalometallien liuottaminen vastaavasti suoritetaan tyypillisesti vahvemmallalla hapettimella, esimerkiksi kuningasvedellä.²⁵

5.2.1 Kupari ja epäjalo metallit

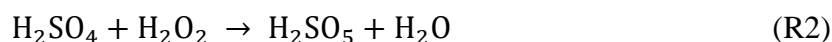
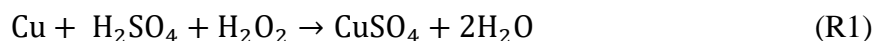
Sähkö- ja elektroniikkaromu sisältää paljon epäjaloja metalleja, joista tyypillisin on kupari. Kuparia voi esiintyä elektroniikkajätteessä jopa 27 % jätteen kokonaismassasta. Muita tyypillisiä epäjaloja metalleja ovat rauta, alumiini sekä tina, joiden osuus kullakin alkuaineella on usein alle 10 %.¹ Epäjaloja metalleja voidaan liuottaa useilla eri liuotusreagensseilla ja niiden yhdistelmillä, joista esimerkkejä ovat rikkihappo sekä typpihappo.^{19,25} Vaikka epäjaloja metalleja ei aina nähdä kovin arvokkaina, on niiden talteenotto elektroniikkajätteestä kuitenkin myös taloudellisesti kannattavaa niiden suurien pitoisuuksien vuoksi.¹

5.2.1.1 Rikkihappo

Rikkihappoliuotus on yleinen vaihtoehto epäjalojen metallien, kuten alumiinin, kadmiumin, nikkelin, sinkin ja kuparin liuottamiseksi. Lisäksi rikkihappokäsittely liuottaa tehokkaasti myös harvinaisia maametalleja. Rikkihappoliuotukseen lisätään tyypillisesti vahvaa hapetinta, kuten vetyperoksidia, metallien liukenemisen edistämiseksi. Reaktio voidaan suorittaa sekä huoneenlämmössä että lämpötilaa nostamalla, jolloin voidaan saavuttaa hyvät saannot liuotettaville metalleille.^{19,26} On myös hyvä huomata, että metallien liukenevuuteen vaikuttaa normaalipotentiali, jolloin alhaisemman potentiaalilla omaavat metallit liukenevat paremmin. Esimerkiksi alumiini- ja sinkki-ionit alhaisella normaalipotentialilla liukenevat tehokkaammin kupari-ioneihin nähden.¹⁹

Metallit liukenevat rikkihappoon sulfaatteina peroksidin läsnä ollessa, josta esimerkkinä kuparin liukeneminen reaktioyhtälössä (R1).¹⁹ Metallien liukeneminen aiheutuu rikkihapon

muodostaessa vahvana hapettimena toimivaa peroksisulfaattihappoa (H_2SO_5) vetyperoksidin läsnä ollessa, kuten reaktioyhtälöstä (R2) voidaan nähdä.²⁶ Reagoimaton vetyperoksidi hajoaa vastaavasti vedeksi ja hapeksi reaktioyhtälön (R3) mukaisesti.



Liuotus suoritetaan tyypillisesti kaksi kertaa peräkkäin, jotta metallien saannoissa ylletään haluttuihin tuloksiin. Esimerkiksi Marra *et al.*¹⁹ tutkimuksen perusteella alumiini, kadmium, nikkeli sekä sinkki saadaan liuotettua elektroniikkajätteestä lähes kokonaan kahden peräkkäisen rikkihappoliuotuksen avulla. Tässä liuotussarjassa käytettiin 2 M rikkihappoa sekä vetyperoksidia lisättiin liuokseen 30 m-% ja liuotusaikana pidettiin 3 tuntia. Kuparilla saannot ovat tällöin noin 80 % ja raudalla 60 %. Harvinaisten maametallien saannot olivat myös noin 90 %, lukuun ottamatta lantaania, jonka saanto oli noin 50 %.¹⁹ Näiden lisäksi rikkihappoliuotuksessa liukenee muun muassa rautaa, sinkkiä, nikkeliä ja alumiinia.²²

Kumar *et al.*²⁶ selvittivät tutkimuksessaan eri parametrien vaikutusta etenkin kuparin saantoon rikkihappoliuotuksessa vetyperoksidin läsnä ollessa reaktiossa. Tutkittavat parametrit olivat sekoitusnopeus, lämpötila, rikkihapon sekä vetyperoksidin pitoisuus sekä kiinteä-nestesuhde. He huomasivat tuloksissa eri parametreilla ja niiden optimoinneilla olevan hyvin merkittäviä vaikutuksia saantoon. Muun muassa liian maltillinen sekoitus ei liuottanut kuparia tarpeeksi hyvin, mutta vastaavasti liian suurella sekoitusnopeudella peroksidi hajoaa liian nopeasti ja näin vähentää liukenemistä. Optimoidulla liuotuksella he pääsivät kuitenkin ainoastaan 75,7 % kuparin saantoon, kun piirikorttimurskaa oli 100 g l^{-1} , rikkihapon konsentraatio 1,2 M, peroksidin väkevyys 10 V-%, sekoitusnopeus 500 rpm (*revolutions per minute*), lämpötila $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ja liuotusaika 4 tuntia.²⁶ Kayan¹ selvittämässä koonnissa 2 M rikkihapolla ja vetyperoksidilla $85 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa, 12 tunnin liuotusajalla kuparille oli tavoitettu 100 % saanto, kuten myös sinkille. Lisäksi nikkeliä ja alumiinia oli liennut 95 %. Materiaalina tässä kokeessa oli ollut noin 1 mm hienonnettua piirikorttimurskaa.

5.2.1.2 Typpihappo

Rikkihapon lisäksi voidaan epäjalojen metallien liuottamiseen käyttää muun muassa typpihappoa. 2–3 M typpihapolla voidaan elektroniikkajätteestä liuottaa muun muassa kuparia, nikkeliä, sinkkiä, lyijyä, kadmiumia, alumiinia sekä hopeaa. Typpihappoliuotuksessa vapautuu tyypillisesti typen eri oksideja (NO_x), kuten typpioksiduulia, mitä korkeampi typpihapon konsentraatio on. Typen oksidit on kuitenkin mahdollista puhdistaa ja kierrättää uudelleen käyttöön typpihapoksi.^{17,25} Reaktioyhtälöstä (R4) nähdään esimerkkinä kuparin liukeneminen typpihappoon, missä kupari muodostaa nitraatteja.²⁶



Kumar *et al.*²⁶ selvittivät myös typpihappoliuotuksen parametrien vaikutusta kuparin liukenemiseen. Liuotuksessa optimoitiin samoja parametreja, mitä rikkihappoliuotuksessakin. Parametrien optimoinnissa huomattiin, että konsentraation tulee olla suhteellisen maltillinen, jotta liiallisilta reaktiokaasuilta vältytään. Konsentraation ollessa alhaisempi, oli sekoitusnopeus sekä lämpötila turvallista nostaa korkeammalle. Optimoidut parametrit typpihappoliuotukselle 96 % kuparisaannolla olivat lämpötilassa 90 °C, konsentraatiossa 3 M, sekoitusnopeudella 800 rpm, liuotusaikana 5 h sekä piirikorttimurskan massa 125 g litrassa liuosta.²⁶

Sheng ja Etsell¹⁷ liuottivat epäjaloja metalleja piirikortista kaksivaiheisesti typpihapolla. Ensimmäisessä vaiheessa he liuottivat murskaamattomia piirikortin osia ja toisessa vaiheessa ensimmäisen liuotuksen jälkeen murskattua piirikorttia. Ensimmäisessä liuotuksessa käytettiin liuottimena 1:2 typpihappoa ja vettä, joka lämmitettiin 70 asteeseen. Piirikorttijätettä oli liuotuksessa noin 333 g l⁻¹ ja liuotusta jatkettiin tunnin ajan. Liuotuksen tarkoituksena oli erottaa metalleja sisältävät piirikortin mikropiirit lasikuitulevyistä. Liuotuksen jälkeen mikropiirit sekä koaguloitu epoksihartsi murskattiin, jolloin seuraavassa liuotuksessa saatiin murskasta liuotettua tehokkaammin epäjaloja metalleja sekä hopeaa. Liuotusolosuhteet olivat ensimmäisen liuotuksen mukaiset. Ensimmäisessä liuotuksessa mikropiirit irtosivat tehokkaasti, jolloin seuraavassa liuotusvaiheessa saavutettiin maksimaalinen tavoiteltujen epäjalojen metallien, kuten kuparin ja nikkelin, liukeneminen.¹⁷

Rao *et al.*²⁵ tutkivat typpihappoliuotusta saavuttaen kuparille jopa 99,9 % saannon sekä liuottaen muita epäjaloja metalleja piirikorttimateriaalista, joka oli silputtu hienoksi ennen liuotusta. Tässä liuotuksessa käytettiin 3 M typpihappoa, 50 g piirikorttimateriaalia litraa liuosta kohti 30 asteen lämpötilassa ja liuotusta jatkettiin 2 tunnin ajan. Kuparin lisäksi saatiin

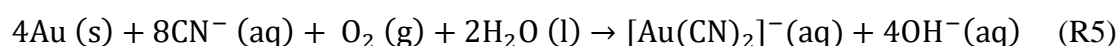
liuotettua muun muassa nikkeliä, sinkkiä, lyijyä, alumiinia, palladiumia, tinaa ja hopeaa.²⁵ Hopeaa voidaan typpihappoliuotuksella liuottaa jopa 68 % saannolla ilman, että kuparin saanto kärsii. Pelkän typpihapon lisäksi kirjallisuudessa esiintyi myös muita reagensseja typpihapon kanssa, jolloin kuparin sijaan saatiin liuotettua merkittävimmin muita metalleja. Tästä esimerkkinä n-metyylipyrrolidonin lisäys 0,2 M typpihappoon. Tällöin 90 °C lämpötilassa sekä kahden tunnin liuotusajalla saatiin liuotettua 99,99 % lyijyä piirikorttimateriaalista.¹

5.2.2 Arvokkaat jalometallit

Elektroniikkaromu sisältää myös jalometalleja, kuten kultaa, hopeaa, palladiumia sekä platinaa. Kulta on yksi metalleista, jonka talteenotosta elektroniikkajätteestä ollaan erityisen kiinnostuneita sen korkean arvon vuoksi. Kullan esiintyvyys piirikorteissa on arviolta 250–2050 mg kg⁻¹ riippuen laitteesta. Hopeaa vastaavasti 110–4500 mg kg⁻¹, palladiumia 50–4000 mg kg⁻¹ ja platinaa 5–30 mg kg⁻¹.¹ Jalometallien talteenotto SE-jätteestä voidaan suorittaa liuottimilla, kuten syanidilla, halideilla, tiourealla tai tiosulfaatilla.²⁷

5.2.2.1 Syanidi

Syanidiliuotus on jo yli 100 vuoden ajan teollisuudessa käytetty menetelmä liuottaa jalometalleja, kuten kultaa, malmista.²⁸ Vuoteen 2000 mennessä 90 % maailman kulta- ja hopeakaivoksista käytti syanidiliuotusta.²² Syanidin käytön yleisyys johtaa juurensa menetelmän tehokkuudesta liuottaa kulta hyvin saannoin, sen suhteellisen alhaisista kuluista sekä liuotuksen robustiudesta. Syanidi-ionien aktiivisuuden ansiosta muodostaa ne tehokkaasti komplekseja jalometallien kanssa. Esimerkiksi kulta liukenee syanidiliuoksessa aktiivisten syanidi-ionien (CN⁻) seurauksena syanoauraattina Au(CN)₂⁻ seuraavan reaktioyhtälön (R5) mukaisesti^{18,23,28}:



Liuoksen pH:n on tutkittu olevan merkittävä tekijä jalometallien liukenemisessä liuokseen. Maksimaalinen kullan, hopean, palladiumin sekä platinan liukeneminen voidaan saavuttaa pH:ssa 10–10,5, jolloin vapaa syanidi on syanidi-ioneina.^{22,27} Liuotuksessa on tärkeä pysyä emäksisessä pH:ssa, sillä sen lisäksi, että liian alhainen pH heikentää metallien liukenemistä, voi se myös aiheuttaa myrkyllisen vetysyanidin (HCN) syntymisen. Vetysyanidin

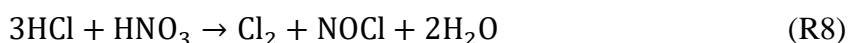
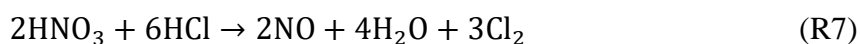
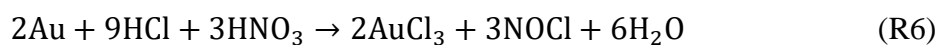
muodostumisen on tutkittu alkavan pH:n ollessa alle 8.2.²³ Lisäksi on huomattu, että liukoisen hapen lisääminen kasvattaa liukenemisnopeutta.²² Kulta liukenee tyypillisesti parhaiten syanidiliuokseen, jonka jälkeen aktiivisuus alenee järjestyksessä hopea, palladium ja platina.²⁷ Kulta saadaan liuotettua jopa 99,99 % puhtausasteella syanidin avulla.²⁹ Piirikorteista kultaa on liuotettu 46,4 %, hopeaa 51,3 % ja kuparia 62,3 % saannoilla.¹ Koska syanidi liuottaa kuparin tehokkaasti jo 45 °C:ssa, suoraa syanidiliuotusta etenkin piirikorteista ei suositella. Kuparipitoisuuden ollessa suuri, arvokkaampien jalometallien liukeneminen heikkenee. Vastaavasti SE-jätteestä, josta kupari ja muita epäjalvoja metalleja on poistettu, voidaan syanidiliuotuksella liuottaa palladiumia 99 %, kultaa 95 % ja hopeaa 93 % saannoilla. Tällöin liuotusolosuhteina on ollut yli 10 pH ja lämpötila noin 25 °C.²²

Syanidi on kuitenkin erittäin myrkyllistä, suurina pitoisuuksina jopa kuolettavaa. Sen haitallisuus aiheutuu syanidi-ionin sitoutumisella elimistön rautaa kuljettaviin entsyymeihin, joita solut käyttävät hapen kuljetukseen. Tällöin hapen vapauttaminen estyy verestä, mikä aiheuttaa hapen puutetta. Lisäksi vapaat syanidi-ionit reagoivat luonnossa nopeasti monien eri kemiallisten aineiden sekä molekyylien kanssa muodostaen haitallisia yhdisteitä. Syanidivuotoja on ilmennyt maailmalla useita, minkä seurauksena teollisuusalueen lähiympäristö ja järviolueet ovat saastuneet. Tämän johdosta syanidin käyttöä on alettu kyseenalaistamaan ja pyritty löytämään sen tilalle ympäristöystävällisempiä sekä turvallisempia ratkaisuja.^{27,28}

5.2.2.2 Halidit

Eri halidien, kuten fluorin, kloorin, bromin sekä jodin vaikutusta etenkin kullan liukenemiseen on tutkittu. Näiden perusteella on todettu kullan liukenevan kloori-, bromi- ja joditaustaisiin liuoksiin reaktio-olosuhteiden ollessa kunnossa. Kloori on kuitenkin ainoa halidi, joka on toimiva liuotin myös teollisessa mittakaavassa. Kullan sekä muiden platinaryhmän metallien liukenemiseen käytetään tyypillisesti klooria sisältävää kuningasvettä.²⁷ Kuningasvesiliuotus on noussut esille viime vuosien aikana sen tehokkaan liuottamisen sekä hyvien kultasaantojen ansiosta.¹⁸ Kuningasveden käyttöön liittyy kuitenkin myös ongelmia, kuten haitalliset emissiot.³ Kuningasvesi on typpihapon ja vetykloridin muodostama happojen seos (1:3). Kullan liukeneminen kuningasvedessä tapahtuu reaktion (R6) mukaisesti. Reaktiossa typpihappo toimii voimakkaana hapettimena Au³⁺-ioneille ja vetykloridi tarjoaa vastaavasti ylimäärän

kloridi-ioneja $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ muodostamiseen.¹⁸ Lisäksi reaktiossa muodostuu kaasuja, kuten kloridi-, nitrosyylikloridi- ja typpioksidikaasuja reaktion (R7) ja (R8) mukaisesti.¹⁷



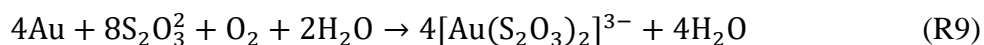
Liukenemisen tehokkuutta saadaan kasvatettua alentamalla pH:ta, kasvattamalla kuningasveden pitoisuutta, nostamalla lämpötilaa sekä kasvattamalla liuotettavan materiaalin reaktiopinta-alaa. Optimoiduilla olosuhteilla kullalle voidaan saavuttaa jopa 98 % saanto. Lisäksi kuningasvesiliuotusta suorittaessa tulee muistaa käyttää siihen soveltuvia astioita sekä syntyvää kloorikaasua tulee kontrolloida.^{23,27}

Kuningasvesi liuottaa kullan lisäksi myös muita jalometalleja sekä epämetalleja. Muun muassa hopea on saatu liuotettua elektroniikkajätteestä 98 %:sti ja palladium vastaavasti 93 %:sti.²³ Toisaalta osa platinaryhmän metalleista, kuten iridium, ruthenium, rodium ja osmium, eivät liukene ollenkaan kuningasveteen. Tina puolestaan muodostaa kuningasveteen liuetessaan yhdisteen (H_2SnO_3), mikä taas estää kullan liukenemistä.¹⁷ Kuningasveden lisäksi voidaan esimerkiksi kloridiliuotolla vetykloridia tai natriumkloridia taustana käyttämällä sekä hapetinta, kuten typpihappoa ja vetyperoksidia lisäämällä liuottaa palladiumia. Palladiumin saannoksi vetykloriditaustassa molemmilla hapettimilla on tavoitettu noin 93–95 %. Vastaavasti 1,1 % jodilla ja 1,5 % vetyperoksidilla kultaa liukenee jopa 97,5 %, kun lämpötila on 25 °C ja liuotusaika 4 tuntia.²²

5.2.2.3 Tiosulfaatti

Tiosulfaatti ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) on noussut syanidin rinnalle viimeisellä vuosisadalla yhdeksi käytetyksi emäksiseksi reagenssiksi kullan liuottamiseen malmista, mutta sen käyttöä elektroniikkajätteen liuottamiseen on tutkittu myös paljon.^{22,27} Tiosulfaatti on myrkytön sekä syövyttämätön reagenssi, mikä on herättänyt kiinnostuksen sen käyttöön.¹ Tyypillisesti liuotuksissa käytetään ammoniumtiosulfaattia, missä ammoniakki stabilisoi tiosulfaatin hajoamista.²² Tiosulfaatin vaikutusta tehostetaan usein kupari-ioneilla, jotka toimivat reaktiossa katalyyttinä.²³ Kupari-ioneja (Cu^{2+}) lisätään liuotukseen hyvin maltillisesti, esimerkiksi pitoisuutena 30–120 mg l⁻¹.²² Kupari-ionien läsnä ollessa tarvitaan reaktioon lisäksi ammoniakkia estämään tiosulfaatin

hajoaminen. Kyseisissä olosuhteissa kullan liukeneminen on edullista ja tällöin reaktio noudattaa seuraavaa reaktioyhtälöä (R9)²³:

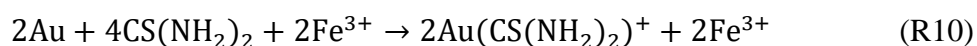


Jotta kullan liukeneminen tiosulfaattiin tapahtuu, täytyy liuotusolosuhteiden olla mahdollisimman optimaaliset. Tiosulfaatin vaatimat emäksiset olosuhteet ovat optimaalisimmat pH:ssa 9–10.²³ Alhaisen pH:n lisäksi myös liian korkea lämpötila heikentää tiosulfaatin stabiilisuutta.²⁷ Optimoiduilla olosuhteilla tiosulfaattiliuotuksessa on mahdollista päästä erittäin hyviin, jopa 91–98 %, kultasaantoihin.²³ Esimerkiksi 0,5 M ammoniumtiosulfaatilla, 0,2 M kuparisulfaatilla sekä 1 M ammoniakilla voidaan piirikorteista liuottaa kultaa 98 % ja hopeaa 93 % saannoilla. Tässä liuotuksessa pH on 9, lämpötila 40 °C ja liuotusaika 48 tuntia.²²

Tiosulfaatin käyttö ei ole täysin ongelmaton. Yksi merkittävimmistä haitoista on tiosulfaatin suuri kulutus reaktiossa reagenssin nopean hajoamisen vuoksi. Tämä johtaa herkästi myös alhaisiin saantoihin. Tiosulfaattiliuotus on siis suhteellisen hintavaa etenkin teollisessa mittakaavassa.^{22,27} Tämän lisäksi reaktio etenee myös hitaasti, etenkin silloin, kun reaktiossa ei hyödynnetä kuparia katalyyttinä.^{23,27}

5.2.2.4 Tiourea

Tiourea ((NH₂)₂CS) on ympäristöystävällinen sekä tehokas vaihtoehto liuottaa kultaa sekä hopeaa.²³ Liuotuksen teho perustuu typpi- ja rikkiatomien elektronipareihin, jotka muodostavat kationisen kompleksin happamassa ympäristössä.¹ Liuotuksen onnistumiseksi tiourealiuotuksessa on tyypillisesti läsnä rauta-ioneja, jotka lisäävät liuoksen redox-potentiaalia ja näin tehostavat liuotusta sitomalla tioureaan rauta-tioureakomplekseiksi.^{23,27} Kullan liukeneminen tioureaan on esitetty reaktioyhtälössä (R10):



Ding *et al.*²³ ovat saaneet liuotettua piirikorteista kultaa tiourealiuotuksella 89,7 % saannolla ja hopeaa vastaavasti 48,3 % saannolla. Tässä liuotuksessa tioureaa oli 24 g l⁻¹, rautaioneja 0,5 % sekä liuotus suoritettiin 25 °C:ssa kahden tunnin ajan. Vastaavasti Kayan¹ selvityksessä 10 g l⁻¹ tiourealiuotuksessa käytettiin rautasulfaatin lisäksi rikkihappoa, jolloin liuotukseen saatiin happamampi ympäristö. Tällöin kullan saannoksi kahden tunnin liuotuksella saatiin 90 %.

Tämän lisäksi kuparia, rautaa, lyijyä sekä sinkkiä liukeni 28–69 %.¹ Vastaavasti 97 % kullasta sekä 94 % hopeasta voidaan liuottaa piirikorttimateriaalista, kun tioureaa lisätään 10 g l⁻¹, rautaioneja (Fe³⁺) 5 g l⁻¹ sekä rikkihappoa 10 g l⁻¹. Liuotus suoritettiin 20 °C lämpötilassa vuorokauden aikana. Lisäksi epäpuhtauksia, kuten alumiinia, rautaa, nikkeliä ja sinkkiä liukenee pieniä pitoisuuksia.²² Myös harvinaisten maametallien on todettu liukenevan tiourealiuoksessa etenkin olosuhteiden ollessa hyvin happamat.¹⁹

Vaikka tioureaan käyttö olisi suositeltavaa sen myrkyttömien ominaisuuksiensa vuoksi, on se kuitenkin merkittävästi hintavampi vaihtoehto esimerkiksi syanidiliuotukseen nähden. Tähän syynä on muun muassa tioureaan suuri kulutus sen hapettuessa nopeasti liuoksessa, jolloin tioureaa tarvitaan suuria määriä liuotukseen, jotta saannoissa ylletään mahdollisimman korkealle.^{1,27}

5.3 Erotus- ja talteenottomenetelmiä

Erotus- sekä talteenottomenetelmillä tarkoituksena on erottaa haluttu metalli muista metalleista muun muassa neste-nesteuuton, saostuksen tai ioninvaihdon avulla. Liuotusvaihe on hyvin harvoin selektiivinen tietylle metallille, minkä takia erotus- ja talteenottovaihe on liitetty hydrometallurgiseen prosessiin. Tällöin haluttu metalli saadaan erotettua ja konsentroitua muista metalleista.²¹ Metallien erotusprosesseja on usein suhteellisen helppo optimoida ja muuttaa metalleille sopivaksi säätämällä muun muassa pH, lämpötila, aika, sekoitusnopeus, kiinteäneste-suhde sekä partikkelikoko sopiviksi.²⁰

5.3.1 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto (*liquid-liquid extraction, solvent extraction*) on kemiallinen puhdistus- ja erotusmenetelmä, jota hyödynnetään paljon teollisuudessa muun muassa kemiallisten yhdisteiden ja jätevesien puhdistamiseen sekä raskasmetallien poistoon esimerkiksi farmaseuttisista ja biolääketieteellisistä tuotteista.³⁰ Menetelmän käyttö on yleistynyt myös hydrometallurgian alalla sen tuomien monipuolisten mahdollisuuksien myötä. Neste-nesteuuton etuina ovat menetelmän yksinkertaisuus, selektiivisyys eri metalleille, mahdollisuudet haastavienkin liuosten käsittelyyn sekä skaalautuvuus teolliseen mittakaavaan, mitkä ovatkin johtaneet sen laajaan käyttöön myös teollisuudessa.^{20,31}

5.3.1.1 Peruseriaate

Neste-nesteutto perustuu liuenneen metallin tai yhdisteen jakautumiseen kahden toisiinsa sekoittumattoman faasin välillä. Aineiden jakaantuminen faasien välillä taas johtuu aineiden eri liukoisuuksista eri liuottimiin, mihin vaikuttavat vuorovaikutukset ja niiden vahvuudet liukenevan aineen sekä liuottimen välillä.³⁰ Näin ollen viskositeetti, pinta-ala, paine, tiheys, polaarisuus sekä polarisaatio ovat ominaisuuksia, jotka vaikuttavat olennaisesti neste-nesteuttoon. Metallien neste-nesteutossa tavoitellaan mahdollisimman selektiivistä lopputulosta. Tasapainotilassa metallin jakautumista faasien välille voidaan kuvata jakaantumissuhteen D (*distribution ratio*) avulla, jonka yhtälö (1) on seuraavanlainen³¹:

$$D_A = \frac{[A]_{\text{kok,org}}}{[A]_{\text{kok,aq}}}, \quad (1)$$

missä A kuvaa analyyyttiä. Usein kirjallisuudessa metallien siirtyminen faasien välillä esitetään kuitenkin uuttotehokkuuden $E\%$ (*extraction efficiency*) avulla, sillä se on informatiivisempi jakaantumissuhteeseen verrattuna. Uuttotehokkuuden yhtälö (2) voidaan esittää seuraavanlaisesti:

$$E\% = \frac{D_A}{D_A + 1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

missä luku 1 kuvaa faasien tilavuuksien olevan identtiset. Vastaavasti, jos AO-suhde (vesifaasin suhde orgaaniseen faasiin) on eri, voidaan luvun 1 tilalle vaihtaa $\frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}$, mikä kuvaa faasien tilavuuksien suhdetta.³¹

Uutto koostuu tyypillisesti vesiliuoksesta sekä orgaanisesta liuottimesta. Orgaaninen faasi, josta puhutaan usein liuottimena, sisältää uuttoaineen eli metallin kanssa muodostavan kompleksin sekä sen mahdollisen laimentimen ja faasimodifikaattorin.^{30,31} Tyypillisiä orgaanisia liuottimia, jotka eivät liukene merkittäviä määriä veteen, ovat esimerkiksi kerosiini, heksaani ja tolueni.³⁰ Faasimodifikaattoria taas käytetään tyypillisesti tilanteissa, joissa halutaan esimerkiksi kasvattaa syntyvän kompleksin liukoisuutta orgaaniseen faasiin tai poistaa mahdollinen kolmas faasi.³¹ Faasimodifikaattorina voidaan käyttää esimerkiksi tributyylyfosfaattia. Vesifaasissa taas ovat liuenneet metallit tai yhdisteet, jotka usein pyritään uuttamaan orgaaniseen faasiin. Liuotinta, johon halutut metallit ovat liuenneet uuton jälkeen, kutsutaan ladatuksi faasiksi. Vastaavasti faasi, josta metallit ovat lähteneet, on raffinaatti. Orgaaninen on usein kevyempi faasi sen alhaisemmasta tilavuudesta johtuen, jolloin se asettuu vesifaasin alapuolelle.

Laboratoriomittakaavassa neste-nesteutto suoritetaan tyypillisesti erotussuppilossa, josta on esitetty havainnollistava esimerkki kuvassa 8.³⁰



Kuva 8. Neste-nesteutto erotussuppilossa.

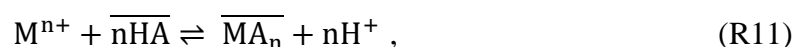
Neste-nesteutto sisältää tyypillisesti kolme vaihetta: uutovaiheen, pesun sekä takaisinuu-ton.²¹ Ideaalisessa tilanteessa uuttoa-ine reagoi nopeasti halutun analyytin kanssa muodostaen orgaaniseen faasiin liukenevan kompleksin, mutta ei reagoi muiden yhdisteiden tai metallien kanssa uuton aikana.³¹ Todellisuudessa uutossa orgaaniseen faasiin siirtyy usein myös mukana epäpuhtauksia, jotka voidaan pestä orgaanisesta faasista sopivalla vesiliuoksella. Orgaanisen faasin pesu (*scrubbing*) suoritetaan tyypillisesti vedellä, laimennetulla hapolla, emäksellä tai metallisuolan vesiliuoksella.³⁰ Puhdistuksen jälkeen orgaaniselle faasille suoritetaan tyypillisesti takaisinuu-tto (*stripping*), jolloin haluttu metalli uutetaan takaisin vesiliuokseen. Käytetty liuos voi olla esimerkiksi happo- tai emäsluos. Takaisinuu-tto suoritetaan usein, jotta orgaaninen liuotin saadaan regeneroitua, ja tällöin uudestaan kierto on uuton alkuvaiheeseen.

5.3.1.2 Uuttoaineista

Uuttoaineen valinta on yksi merkittävimmistä tekijöistä saavuttaa selektiivinen erotusprosessi halutulle metallille. Muita uuttoa-ineen olennaisia ominaisuuksia ovat muun muassa sen kapasiteetti uutettavalle aineelle, stabiilisuus, kyky kompleksoida haluttu metalli-ioni

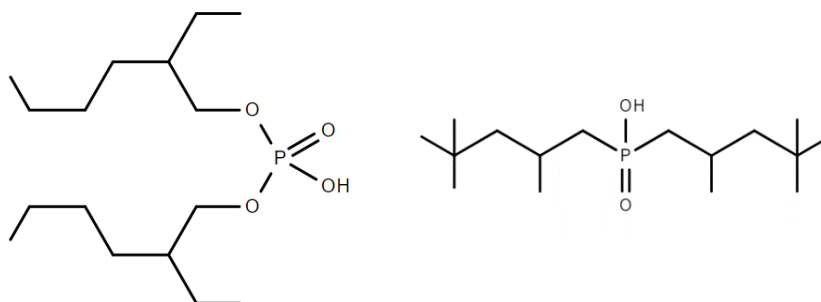
vesipitoisesta faasista orgaaniseen faasiin sekä nopea kinetiikka uuttoaimeen ja analyytin kompleksin syntymiselle ja hajoamiselle.³¹ Uuttoaineet ovat tyypillisesti veteen liukenemattomia tai huonosti liukenevia aineita, jotka reagoidessaan metalli-ionin kanssa muodostaa orgaaniseen liuokseen liukenevan yhdisteen.³⁰ Neste-nesteuutossa on laajat mahdollisuudet eri uuttoaimeiden käyttöön tai jopa eri liuottimien yhdistämiseen.²⁰ Eri uuttoaimeita on tutkittu laajasti ja yleisesti käytettyjä vaihtoehtoja on tarjolla jo suuri kirjo. Koska uuttoaimeita löytyy hyvin monipuolisesti erilaisia, ei niiden jakaminen ole täysin yksiselitteistä. Suurin osa uuttoaimeista voidaan kuitenkin lukea kolmeen yleisimpään ryhmään: anionisiin, kationisiin ja solvatoiviin uuttoaimeisiin.³¹

Kationisten ja anionisten uuttoaimeiden erotus tapahtuu ionisten vuorovaikutusten kautta, jolloin niiden uuttomekanismi tapahtuu myös ioninvaihdon avulla.^{21,32} Kationiset eli happamat uuttoaimeet ovat anionisia yleisempiä, sillä neste-nesteuutto tapahtuu useimmin happamassa ympäristössä, missä kationiset ioninvaihtajat toimivat.³⁰ Kationinvaihtajien uuttoprosessi sisältää metallikationin vaihdon orgaaniseen faasiin liunneen uuttoaimeen protonin kanssa.²¹ Kationisten uuttoaimeiden reaktio noudattaa tyypillisesti seuraavaa reaktioyhtälöä (R11)³⁰:



missä M kuvaa metalli-iona, HA uuttoaimeetta ja yläviiva orgaanista faasia.³⁰ Kationinvaihtaviin uuttoaimeisiin kuuluvat muun muassa karboksyylihapot ja organofosforit (fosfori-, fosfoni- ja fosfiinihapot).³¹ Karboksyylihapot ovat heikkoja happoja ja toimivat parhaiten pH:ssa 7–7.5, sillä liian alhaisessa pH:ssa karboksyylihappojen teho heikkenee. Tämä on todettu yhdeksi haasteeksi karboksyylihappojen käytössä uuttoaimeena, sillä uuttoaimeen aikana liuoksen pH tyypillisesti laskee siirtyvien protonien johdosta. Ongelman vuoksi karboksyylihapot eivät ole kovin suosittuja uuttoaimeita, sillä usein kyseiset uuttoaimeet tarvitsevat lisäksi emäksen tasapainottamaan laskevaa pH:ta.²¹ Kaupallisesti tunnettuja kationisia organofosforisia uuttoaimeita sen sijaan on useita, joihin kuuluu muun muassa D2EHPA eli Bis(2-etyyliheksyyli)fosfaatti sekä Cyanex-272 (fosfiinihappo) (kuva 9).³¹ D2EHPA on suosittu uuttoaime muun muassa nikkelin ja koboltin sekä harvinaisten

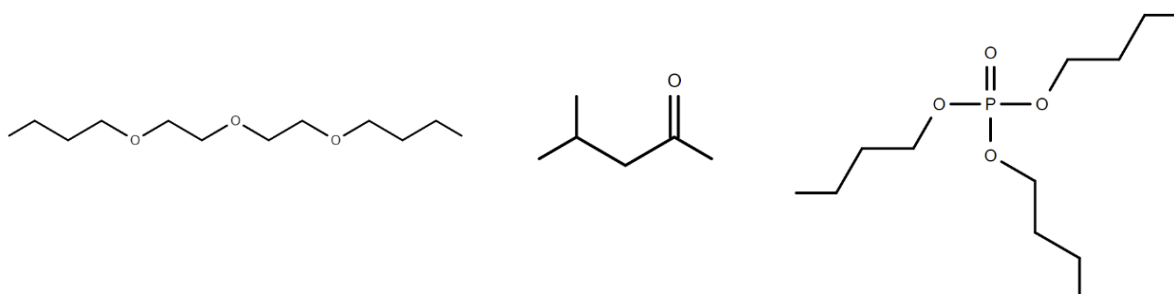
maametallien erottamiseen.²¹ Cyanex-272 taas on käytetty uuttoaaine muun muassa lantanidien ja koboltin uuttamiseen.³¹



Kuva 9. Kationisten uuttoaaineiden D2EHPA (vas.) ja Cyanex-272 (oik.) rakennekaavat.

Anionisiin, toisella nimellä emäksisiin, uuttoaineisiin luetaan muun muassa veteen liukenemattomat primaariset, sekundaariset sekä tertiääriset ja kvaternääriset amiinit ja niiden derivaatat. Esimerkiksi koboltti(II) muodostaa helposti tetraedrisen anionisen kompleksin, joka voidaan uuttaa esimerkiksi amiinilla tai kvaternäärisellä ammoniumyhdisteellä nikkelistä. Anionisia uuttoaaineita käytetään kuitenkin laajemmin biologisissa ja biokemiallisissa prosesseissa.³¹

Solvatoivat uuttoaaineet ovat neutraaleja uuttoaaineita, joihin luetaan muun muassa amidit, eetterit ja ketonit.³¹ Solvaatio sisältää additiokompleksin muodostumisen, joka koostuu dissosioitumattomasta, sähköisesti neutraalista molekyylistä sekä orgaanisesta uuttoaaineesta.²¹ Tällöin uuttoainemolekyylit korvaavat hydratoituneen veden, jotka ovat sitoutuneena metalli-ioneihin ja muodostavat orgaaniseen faasiin liukenevan metallikompleksin.³² Solvatoiviin uuttoaineisiin kuuluu monia kaupallisia uuttoaaineita, joita hyödynnetään laajasti myös hydrometallurgisissa metallien puhdistuksissa. Kirjallisuudessa usein esitettyjä solvatoivia uuttoaaineita ovat muun muassa metyyli-isobutyryliketoni (MIBK), tributyylifosfaatti (TBP) sekä dibutyylkarbitoli (DBC) (kuva 10). Kyseiset uuttoaaineet ovat myös yleisesti käytettyjä kullan uutossa.^{30,31}



Kuva 10. Solvatoivien uuttoaaineiden DBC:n (vas), MIBK:n (kesk.) ja TBP:n (oik.) rakennekaavat.

Dibutylikarbitoli (DBC, *dibutyl carbitol*, *diethyleneglycol*, *dibutylether*) on orgaaninen liuotin, jolla saadaan uutettua kulta(III)kloridi tehokkaasti happoliuoksesta. DBC:n on todettu olevan tehokkaampi vaihtoehto sen korkean selektiivisyyden sekä suuren latauskapasiteetin ansiosta aiemmin paljon kullan neste-nesteuutossa käytetyille uuttoaaineille, kuten TBP:lle. DBC voi sitoa kultaa jopa 190 g l^{-1} ilman, että epäpuhtauksia, kuten platinaa, palladiumia, hopeaa, kuparia ja sinkkiä siirtyy merkittäviä pitoisuuksia mukana. Dibutylikarbitolilla on suhteellisen korkea syttymispiste ($118 \text{ }^\circ\text{C}$), alhainen liukenevuus veteen ($2,7 \text{ g l}^{-1}$) sekä se on heikosti haihtuva yhdiste, mitkä ovat sopivia ominaisuuksia uuttoaaineelle myös teollista mittakaavaa ajatellen.^{29,32} Lisäksi mukana uuttuneet metallit ovat helppo pestä orgaanisesta liuottimesta esimerkiksi laimennetulla vetykloridilla. Dibutylikarbitolin sekä kultakloridin uuttoa kloriditaustassa voidaan kuvata seuraavalla reaktioyhtälöllä (R12)²⁹:



Dibutylikarbitoli uuton avulla kloriditaustaisesta liuoksesta, kulta saadaan uutettua lähes 100 % tehokkuudella. Lisäksi 2 M vetykloridilla pienet pitoisuudet epäpuhtauksia, kuten hopeaa ja rautaa, saadaan pestyä orgaanisesta faasista. Kulta voidaan takaisinuuuttaa DBC:stä ammoniakilla, jolloin kultakloridi muuntuu fulminoituneeksi kullaksi ($\text{Au}_2\text{O}_3 \times 3\text{NH}_3$). Lopuksi fulminoitunut kulta voidaan pelkistää esimerkiksi vetyperoksidilla tai hydratsiinilla (N_2H_4) ja pestä kultasaostuma typpihapolla. Jung *et al.*²⁹ saivat tällä menetelmällä otettua kultaa talteen jopa 98 % puhtauden ollessa 99,9998 %. Neste-nesteuuton sekä liuottimen pesun jälkeen voidaan kulta pelkistää myös suoraan ilman takaisinuuuttoa helposti esimerkiksi oksaalihapolla $90 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, jolloin lopputuotteena suodatuksen jälkeen saadaan puhtaita kultahiutaleita.³⁰

DBC:tä voidaan käyttää myös kullan uuttamiseen emäksisestä ympäristöstä, kuten syanidiliuoksesta. Lu³³ selvitti tutkimuksessaan, että kulta on mahdollista uuttaa jopa 96 % saannolla syanidiliuoksesta DBC:n avulla. Tähän tulokseen hän pääsi lisäämällä 40 %:iin (v/v) dibutylikarbitoliin 50 %:sta (v/v) n-oktanolia sekä laimentimeksi 10 %:sta (v/v) kerosiinia. Lisäksi kulta pystyttiin takaisinuuuttamaan orgaanisesta faasista tehokkaasti, noin 95 % saannolla, natriumtiosulfaattia ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) hyödyntämällä.³³

Metyyli-isobutyliketoni (MIBK, *methyl isobutylketone*) eli 4-metyyli-2-pentanoni on yleisesti kullan uutossa käytetty uuttoaaine. MIBK uuttoaaineena uuttaa 0,1–5 M HCl taustasta kullan 99 %:sti. Vahvemmassa vetykloriditaustassa epäpuhtauksien määrä alkaa olla kuitenkin huomattavasti suurempaa. Tällöin esimerkiksi gallium ja rauta uuttuvat 100 % uuttoaaineeseen

sekä indium 94 %:sti. Laimeammassa kloriditaustossa siirtyy muun muassa platinaa (< 30 %) ja kadmiumia (< 5 %). MIBK soveltuu siis kullan lisäksi muun muassa raudan ja galliumin uuttamiseen kloriditaustasta. Vaikka MIBK:llä on korkea uuttoaaste, se ei ole yhtä selektiivinen kullalle kuin DBC, mikä näkyy suurempina epäpuhtauksina MIBK:n kohdalla. Lisäksi uuttoaainetta ei suositeta, sillä siitä on haastava takaisinuuuttaa kulta. Takaisinuuutto voidaan suorittaa esimerkiksi tislattulla vedellä, HCl:llä tai natriumhydroksidilla. Takaisinuuutossa saannot kullalle jäävät kuitenkin 2,9–6,7 %, mikä on hyvin alhainen. Usein kulta pelkistetään esimerkiksi raudalla, josta saadaan tuotteeksi epäpuhtaampaa kulta, joka voidaan jatkojalostaa myöhemmissä vaiheissa.^{30,32} Uuttoaineen ominaisuudet eivät ole yhtä suotuisat neste-nesteuuttoon DBC:hen verrattuna sen korkeamman veteen liukenevuuden (19,1 g l⁻¹) sekä alhaisemman syttymispisteen (17 °C) vuoksi.³²

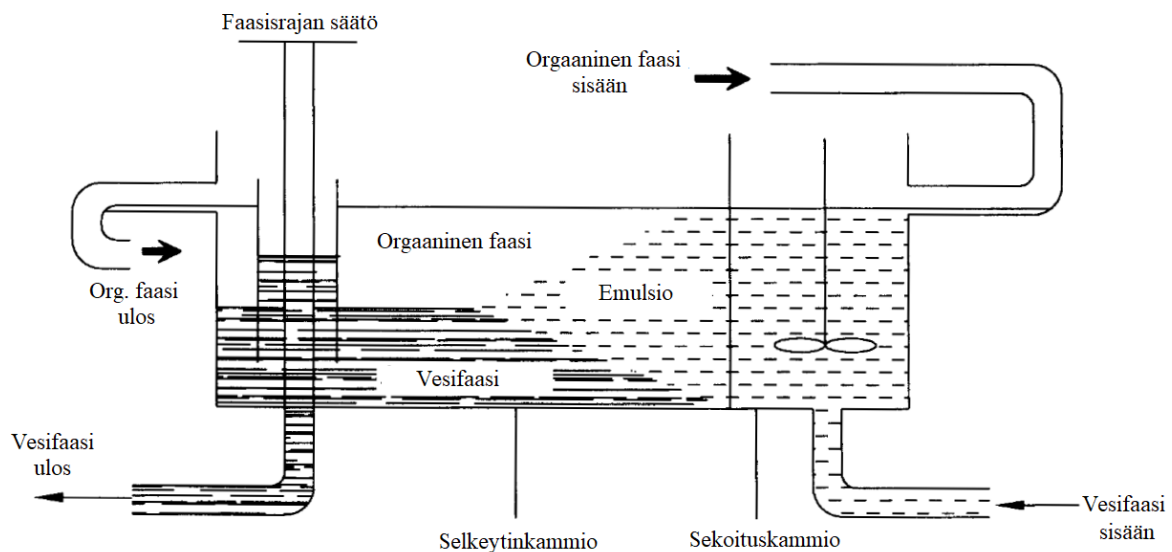
Tributyylifosfaatti (TBP, *tributyl phosphate*) on yksi käytetyimpiä uuttoaaineita. TBP:n uutto on ylittänyt esimerkiksi amiinien käytön sen paremman latauskapasiteetin sekä faasien erottumisen vuoksi. TBP:tä käytetään kullan uuttamisen lisäksi teollisuudessa muun muassa niobiumin ja tantaalin sekä zirkoniumin ja hafniumin erottamiseen. TBP on esimerkiksi MIBK:iin verrattuna parempi vaihtoehto uuttoaaineeksi sen pienempien metallihäviöiden sekä alhaisemman syttyvyyden ansiosta.²¹ Neste-nesteuutto TBP:llä ja kerosiinilla laimentaen voi saavuttaa jopa yli 96 % kultasaannon. Uuton tehokkuus kasvaa alhaisemmassa pH:ssa ja TBP konsentraatiota nostaessa noin 0,5 M asti. Kulta voidaan takaisinuuuttaa noin 99 % saannolla 0,5 M tiourealla.³ Kullan uuttamisen lisäksi TBP:tä voidaan käyttää muun muassa palladiumin, indiumin ja lantanidien uuttoon.³¹ Fysikaalisilta ominaisuuksilta TBP on lähempänä DBC:tä kuin MIBK:n ominaisuuksia. TBP:n syttymispiste on edellisiin uuttoaaineisiin nähden korkein (146 °C) ja liukenevuus veteen myös DBC:n tapaan melko vähäistä (6 g l⁻¹), mitkä ovat edullisia ominaisuuksia teollista mittakaavaa ajatellen.³⁴

5.3.1.3 Neste-nesteuuton käyttö teollisuudessa

Neste-nesteuuttoa on hyödynnetty teollisuudessa jo 1940-luvulta lähtien tähän päivään. Hydrometallurgiassa neste-nesteuuton hyödyntäminen on yleistynyt muun muassa malmin sekä eri romujen ja jätteiden sisältävien metallien talteenotossa. Menetelmää on kehitetty etenkin arvokkaiden metallien, kuten jalometallien sekä harvinaisten maametallien talteenottoon ja erotteluun. Myös koboltin ja nikkelin talteenotossa menetelmää hyödynnetään laajasti teollisuudessa.³⁰ Yksi kriittisimmistä tekijöistä neste-nesteuuton hyödyntämisestä teollisuudessa on usein sen kustannukset, johon vaikuttavat muun muassa uuttoaaine sekä sen

toimivuus. Teollisuudessa uutto vaatii tyypillisesti monivaiheisen uuton tehokkuuden kasvattamiseksi yksivaiheisen uuton sijaan.³¹

Laboratoriomittakaavassa hyödynnettäviä erotussuppiloita ei nähdä teollisuudessa niiden tehottomuuden vuoksi. Teollisuudessa neste-nesteutto suoritetaan tyypillisesti jatkuvana prosessina, jossa voidaan hyödyntää esimerkiksi yksinkertaisia sekoitin-selkeytin-yksiköitä (*mixer-settler*) (kuva 11). Sekoitin-selkeytin-yksikkö koostuu faasit keskenään sekoittavasta pyörivästä sekoittimesta sekoituskammiossa, johon vesi- ja orgaaninen faasi johdetaan eri lähtöastioista. Faasien seos ohjautuu hitaasti kohti selkeytinkammiota, jolloin faasit erottuvat toisistaan gravitaation avulla. Tämän jälkeen erotetut faasit ohjataan omiin astioihin.³⁰ Ladattu faasi ohjataan tyypillisesti tämän jälkeen faasin pesuun ja/tai takaisinuuuttoon seuraavaan sekoitin-selkeytin-yksikköön. Oleellista sekoitin-selkeytin-yksikön käytössä on kiinnittää huomiota liuosten syöttönopeuteen sekä faasien erottumiseen. Muita tyypillisiä neste-nesteuuton laitteistoja teollisuudessa ovat muun muassa pulssia hyödyntävät sekoittimet (*pulsing mixers*), missä nestettä työnnetään kolonnissa edestakaisin männän avulla.³¹



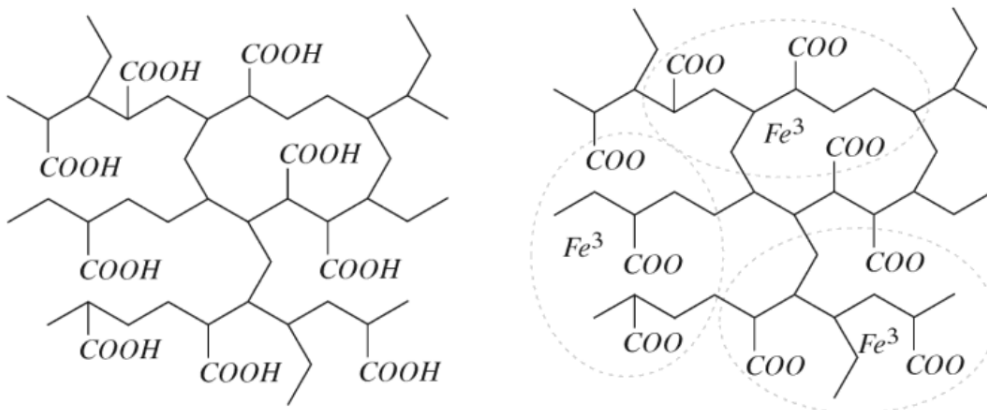
Kuva 11. Neste-nesteuutossa käytetty erotin-selkeytin.²¹ (kuvaa muokattu)

5.3.2 Ioninvaihto

Ioninvaihto on myös tunnettu sekä paljon hyödynnetty erotus- ja puhdistusmenetelmä. Tekniikkaa voidaan käyttää esimerkiksi poistamaan liuoksesta myrkyllisiä metalleja korvaamalla ne myrkyttömällä. Vastaavasti ioninvaihdon avulla liuoksesta voidaan erottaa

haluttuja metalleja selektiivisesti muista metalleista.³⁵ Ioninvaihto onkin käytetty menetelmä etenkin sellaisten metallien talteenottoon, joiden jatkokäytössä vaaditaan suuret puhtaudet. Tällaisia metalleja ovat esimerkiksi harvinaiset maametallit, joiden puhtaudeksi vaaditaan vähintään 99,99 % muun muassa niitä hyödyntävissä huipputeknologisissa sovelluksissa.^{20,31} Lisäksi ioninvaihdon avulla voidaan ottaa selektiivisesti talteen jalometalleja, kuten platinaa, palladiumia ja kultaa.³⁶

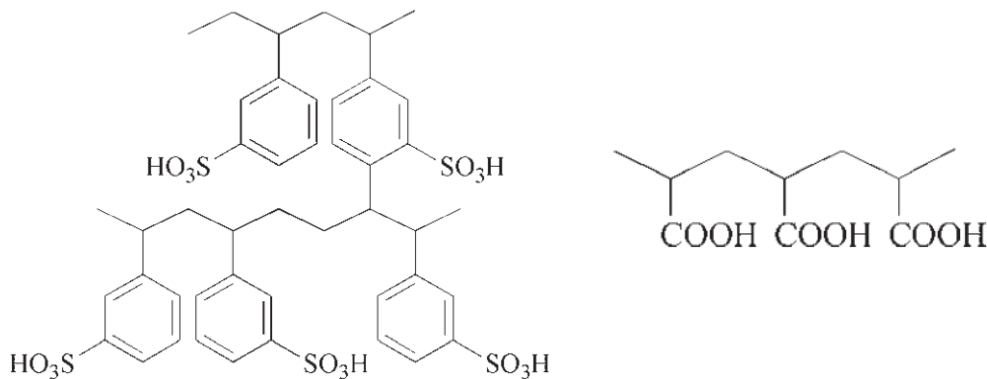
Ioninvaihto perustuu ionien adsorboitumiseen kiinteään materiaaliin liuoksesta, jolloin vastaavasti kiinteästä materiaalista vapautuu ekvivalentti määrä ionivaroja liuokseen (kuva 12). Ioninvaihtaja koostuu tyypillisesti polymeerimatriisista sekä siihen kiinnittyneistä funktionaalisista ryhmistä, joissa ioninvaihto tapahtuu.^{35,37} Polymeerimatriisi on kolmiulotteinen materiaali, joka rakentuu tyypillisesti lineaarisesta ristisilloitetusta polymeeriketjusta.³⁷ Tyypillisiä polymeerimatriiseja ovat polystyreeni, polyakryyli, polyalkyyliamiini sekä fenoli-formaldehydi. Polymeerimatriisi on kemiallisesti inertti, jolloin ioninvaihtomateriaalien luokittelu tapahtuu funktionaalisten ryhmien mukaan.^{35,36}



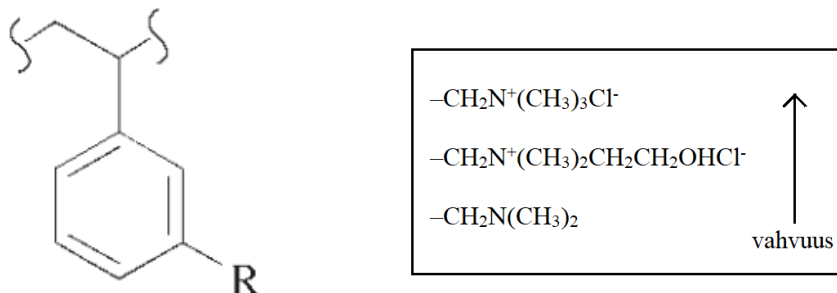
Kuva 12. Esimerkki ioninvaihdosta, missä ristisilloitetun karboksyylihappojen vetyionit (H^+) korvautuvat rautaioneilla (Fe^{3+}).³⁷

Ioninvaihtomateriaaleja on erilaisia ja ne voivat olla niin suoloja, happamia tai emäksisiä veteen liukenemattomia kiinteitä materiaaleja. Tyypillisesti ioninvaihtomateriaalit jaetaan kuitenkin kationisiin- ja anionisiin ioninvaihtajiin. Kationisia ioninvaihtajia ovat happamat materiaalit, joihin kuuluu vahvat hapot, kuten sulfonihapot, sekä heikosti happamat, kuten karboksyylihapot (kuva 13). Anioninvaihtajat jaetaan vastaavalla tavalla vahvoihin sekä heikkoihin emäksiin. Vahvoja emäksiä ovat muun muassa kvaternääriset ammoniumryhmät sekä heikkoja taas amiiniryhmät.^{35,36} Emäksiset ioninvaihtajat ovat usein rakenteeltaan polystyreenejä, joihin on sitoutuneena emäksinen amiini- tai ammoniumryhmä (kuva 14).

Sulfonihapot ovat erittäin stabiileja kationinvaihtajia toisin kuin anioninvaihtajat, jotka ovat suurimmaksi osaksi lämpötilariippuvaisia. Anionisia ioninvaihtajia lämmittäessä esimerkiksi vahvana emäksenä tunnettu kvaternäärinen ammoniumryhmä voi hajota heikoksi emäkseksi, tertiääriseksi amiiniksi, tai vastaavasti funktionaalinen ryhmä voi tuhoutua kokonaan.³⁵ Anionisten ja kationisten ioninvaihtajien lisäksi muun muassa kelatoivat hartsit ovat tunnettuja ioninvaihtajia, joiden toiminta perustuu tyypillisesti kompleksin muodostamiseen metallin kanssa.³⁷



Kuva 13. Kationinvaihtajien rakennekaavat: ristosilloitettu polystyreeni 3-sulfonihappo (vas.) ja polyakryyli karboksyylihappo (oik.).



Kuva 14. Emäksiset ioninvaihtajat ovat tyypillisesti polystyreenejä (vas.), jossa R-ryhmä voi olla amiini- tai ammoniumryhmä (oik.).

Ioninvaihtomateriaaleja on useita erilaisia, joista ehdottomasti teollisuudessa suosituimpina ilmenee ioninvaihtopolymeerit. Ioninvaihtopolymeerit, yleisemmältä nimeltään ioninvaihtohartsit, ovat tyypillisesti geelimäisiä tai makrohuokoisia materiaaleja. Geelimäisillä hartseilla on suhteellisen homogeeninen polymeeritiheys, kun taas makrohuukoisilla hartseilla tämä on heterogeenisempää. Ioninvaihtohartsien merkittävimpiä kemiallisia ominaisuuksia ovat muun muassa matriisin tyyppi, ristosilloituksen aste, funktionaalisen ryhmän tyyppi, ioninvaihtajan kapasiteetti sekä ioninen muoto. Fysikaalisista ominaisuuksista vastaavasti

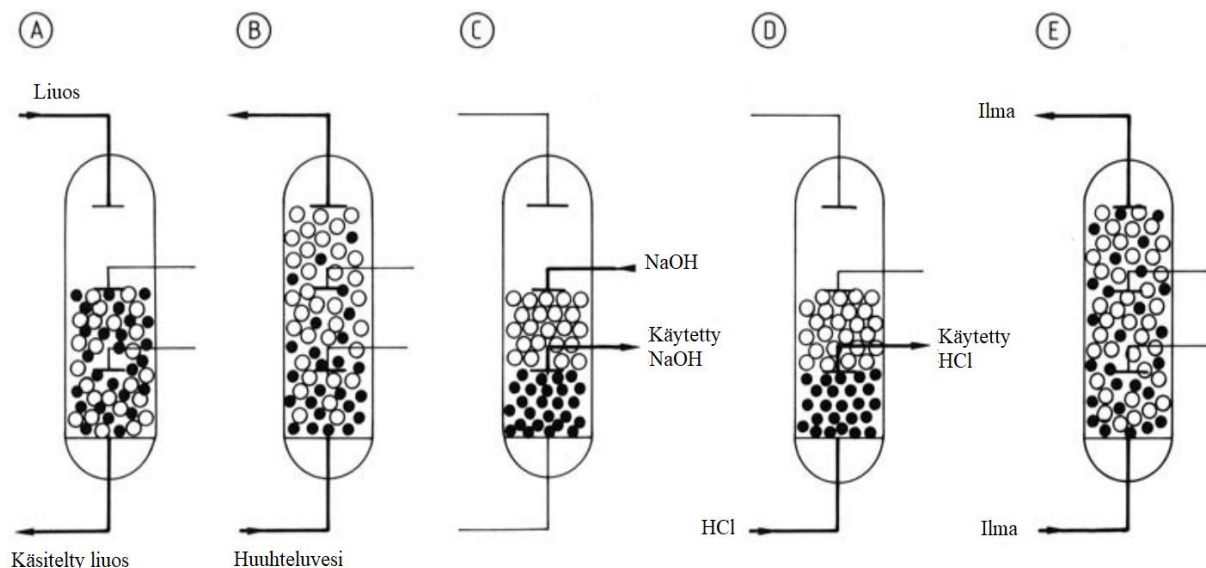
rakenne ja sen morfologia, partikkelikoko, huokoskoko sekä pinta-ala ovat ominaisuuksia, jotka vaikuttavat ioninvaihtohartsien ominaisuuksiin.³⁷

Kaupallisia ioninvaihtohartseja on tarjolla hyvin laaja kirjo ja ioninvaihtohartsin valinta riippuukin hyvin monesta tekijästä, kuten matriisista, talteen otettavasta metallista sekä epäpuhtauksista.³⁷ Tyypillisesti ioninvaihto hartseilla tapahtuu yksinkertaisesti asettamalla ioninvaihtohartsit sekä metalleja sisältävä liuos kontaktiin, jolloin ioninvaihdon tapahduttua metallit ovat sitoutuneet hartseihin. Sopivalla eluentilla, kuten laimennetulla hapolla, nämä metallit voidaan adsorboida pois hartsista. Esimerkiksi Nikoloski *et al.*³⁸ testasivat jalometallien, kuten platinan, palladiumin ja rhodiumin talteenottoa kloriditaustaisesta liuoksesta vahvalla emäksisellä hartsilla (Lewatit M + MP 600) heikolla emäksisellä hartsilla (Purolite S985) sekä kelatoivalla hartsilla (XUS 43600.00:lla). Kelatoivalla hartsilla platina ja palladium saatiin talteen yli 99 %:sti ja rhodium vastaavasti 75,3 %:sti. Vahvalla emäksisellä hartsilla platinan ja palladiumin saannoissa päästiin yli 91 %:iin, kun rhodiumilla saanto jäi noin 8 %:iin. Heikko emäksinen hartsi tehosi hyvin platinaan ja rhodiumiin saannoilla 81,6 % ja 87,8 %.³⁸ Tulosten perusteella voidaan hyvin havaita, kuinka eri hartsit ovat selektiivisempiä eri metalleille.

Vastaavasti Goc *et al.*³⁹ selvittivät heikkojen emäksisten ioninvaihtajien Puromet MTS9200 sekä Puromet MTS9850 sekä vahvan emäksisen ioninvaihtajan Lewatit K 6362 toimivan jalometallien, kuten kullan, palladiumin ja platinan talteenottoon kloriditaustasta. Lewatit K 6362 ioninvaihtohartsilla kyseisten metallien saanto oli yli 99 %. Myös Purometin valmistamalla ioninvaihtohartseilla palladiumin sekä platinan saannot olivat yli 99 %, kun kullalla ne jäivät noin 92 %:iin. Rhodiumin talteenotto todettiin testeissä haasteellisimmaksi, sillä metallin saannot testatuilla hartseilla olivat noin 70–80 %. Testeissä käytettiin 1:10 (hartsi:neste) suhdetta sekä 15-30 min reaktioaikaa. Eluenttina käytettiin tiourealiuosta.³⁹

Ioninvaihtoa hyödynnetään myös teollisessa mittakaavassa. Tällöin ioninvaihto suoritetaan usein ioninvaihtokolonneissa, joiden läpi liuos syötetään ja hartsit regeneroidaan uudelleen käytettäväksi. Teollisuudessa hyödynnetään tyypillisesti hartsien sekoitusta (*mixed-bed*) puhdistusmenetelmänä, jolloin samassa kolonnissa on sekä anionisia että kationisia ioninvaihtajia (kuva 15). Tyypillisesti puhdistettava liuos syötetään kolonniin, jossa on anionin- ja kationinvaihtajia sekoitettuna keskenään. Ladatut ioninvaihtajat erotellaan vastavirtahuuhtelun avulla anionisiin ja kationisiin, jolloin samalla myös hartsien seasta poistetaan ylimääräinen sakka sekä hartsien osia. Järjestetyt hartsit regeneroidaan kullekin hartsityypille sopivalla, usein muutaman prosentin vahvuisella, regenerointiliuoksella, kuten

anioniset esimerkiksi natriumhydroksidilla sekä kationiset vetykloridilla. Lisäksi hartsit pestään usein lopuksi vedellä. Lopuksi kolonniin syötetään ilmaa, jotta hartsit saadaan sekoitettua seuraavaa kiertoa varten.³⁵



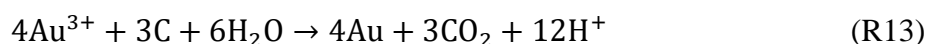
Kuva 15. Ioninvaihtokierto teollisessa mittakaavassa: A) Liuoksen syöttö; B) Vastavirtahuuhtelu; C) ja D) anionien ja kationien regenerointi sekä pesu; E) Hartsien sekoitus.³⁵ (kuvaa muokattu)

5.3.3 Saostaminen

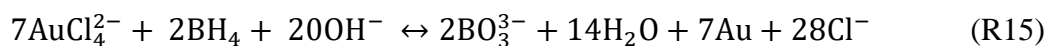
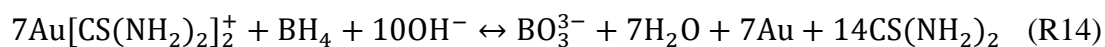
Saostaminen on käytetty erotus- ja puhdistusmenetelmä niin haluttujen metallien erottamiseen kuin epäpuhtauksien poistamiseen liuksesta. Tyypillisimmin saostusta käytetään tilanteissa, joissa halutaan saostaa liuksesta useampia epäpuhtauksia samanaikaisesti. Saostamisen edut, kuten sen yksinkertaisuus, edullinen toteutus sekä sen tarjoamat mahdollisuudet helppoon optimointiin ja kontrollointiin, ovat johtaneet sen käytön yleisyyteen. Lisäksi edellisiin menetelmiin verrattuna saostuksen etuna on sen kiinteä lopputuote. Kerasaostuminen aiheuttaa myös helposti ongelmia, mikä näkyy lopputuotteiden alhaisempina puhtauksina. Alhainen puhtausaste on yksi merkittävimmistä syistä, miksi saostusta käytetään pääasiassa epäpuhtauksien poistoon eikä niinkään metallien talteenottoon.²⁰

Kirjallisuudesta löytyy kuitenkin useita eri menetelmiä saostaa jalometalleja liuksesta erittäin hyvin saannoin. Tyypillisiin saostusreagensseihin kuuluu sinkkijauhe, jota käytetään yleisesti kullan ja hopean saostamiseen syanidiliuoksisesta. Kyseinen reagenssi ei sovi kuitenkaan happamiin liuoksiin sinkin liuetessa matriisiin.¹⁶ Tämän sijaan esimerkiksi aktiivihiili on jo

pitkään käytössä ollut tapa saostaa kulta happamasta kloriditaustasta. Kyseinen saostuminen tapahtuu seuraavan reaktioyhtälön (R13) mukaisesti²¹:



Kullan pelkistymisen jälkeen aktiivihiili voidaan polttaa ja näin kulta saadaan talteen.²¹ Aktiivihiilen käytössä on kuitenkin haittoja, sillä muun muassa osa kullasta menetetään saostuksen yhteydessä. Lisäksi aktiivihiilellä saavutetaan hyvin alhainen kullan puhtaus.³³ Behnamfard *et al.*¹⁶ käyttivät vastaavasti kullan sekä hopean saostukseen happamasta tiourealiuoksesta natriumboorihydridiä. Kullan saannolle saavutetaan lähes 100 % ja hopealle 99,5 %, kun natriumboorihydridin pitoisuus on 8 g l⁻¹ ja pelkistysaikana pidetään 15 minuuttia huoneenlämpötilassa. Pelkistyminen tapahtuu yhtälön (R14) mukaisesti. Behnamfard *et al.*¹⁶ selvittivät myös saman pelkistinreagenssin toimivan palladiumin ja kullan pelkistämiseen kloridiliuoksesta. Tällöin natriumboorihydridin pitoisuus oli ainoastaan 2 g l⁻¹, pelkistysaika 15 minuuttia huoneenlämmössä ja metalleille saavutettiin 100 % saannot. Kullan todettiin pelkistyvän reaktiossa täydellisesti jo 1 g l⁻¹ natriumboorihydridipitoisuudella. Kyseinen pelkistyminen tapahtuu, kuten yhtälössä (R15) on esitetty.



KOKEELLINEN OSA

6 Työn tarkoitus

Kokeellisen osan tarkoituksena oli optimoida kullan talteenottoa neste-nesteuutolla. Tavoitteena oli saavuttaa mahdollisimman tehokas kullan uuttaminen kuningasvedestä orgaaniseen liuottimeen dibutylikarbitoliin. Vesi- sekä orgaanista faasia pyrittiin laimentamaan väkevistä liuoksista liuosten käsittelyn helpottamiseksi sekä reagenssien kulumisen vähentämiseksi. Lisäksi orgaaniseen faasiin uutetuista häiritsevistä aineista pyrittiin pääsemään eroon ennen kullan pelkistystä. Kullan pelkistystä askorbiinihapolla optimoitiin säätämällä eri parametreja, kuten lämpötilaa, sekoitusnopeutta sekä askorbiinihapon väkevyyttä ja lisäysnopeutta. Optimoinnilla pyrittiin saavuttamaan mahdollisimman hyvä saanto sekä puhtaus kullalle. Työn metallipitoisuuksia seurattiin ICP-OES mittausten avulla.

7 Näytemateriaali, käytetyt reagenssit ja laitteet

Työn näytemateriaali oli sähkö- ja elektroniikkaromusta peräisin olevia komponentteja, kuten piirikortteja ja liittimiä, jotka oli esikäsitelty ennen kuningasvesiliuotusta ja neste-nesteuuttoa. Esikäsitelyssä materiaali poltettiin (900 °C, 4 h), murskattiin 1 mm raekokoon sekä magneettieroteltiin rautajae muusta materiaalista. Esikäsitellylle materiaalille oli suoritettu lisäksi rikkihappoliuotus kuparin talteen ottamiseksi ennen kuningasvesiliuotusta. Varsinainen tämän työn materiaali oli rikkihappoliuotuksesta jäänyt kuivattu kiintoaines.

Työssä käytetyt laitteet, niiden valmistajat ja mallit ovat koottu taulukkoon 5. Lisäksi työn suorituksessa käytetyt reagenssit, niiden valmistajat sekä puhtausasteet ovat koottu taulukkoon 6. Koko kokeellisen työn aikana käytettiin ultrapuhdasta vettä.

Taulukko 5. Kokeellisessa työssä käytetty laitteisto sekä niiden valmistaja ja malli

Laite	Valmistaja	Malli
ICP-OES	PerkinElmer	Optima 8300
Puhdasvesilaitteisto	ELGA	PureLab Ultra
Peristalttinen pumppu	Shenchen	LabV1, YZ1515x
Uuni	Carbolite	CWF1300
Vaaka	Kern	ABJ-NM/ABS-N

Taulukko 6. Kokeellisessa työssä käytetyt reagenssit sekä niiden molekyylikaavat, valmistajat ja puhtausasteet

Reagenssi	Molekyylikaava	Valmistaja	Puhtausaste
Dibutylikarbitoli	$C_{12}H_{26}O_3$	Acros Organics	99+ %
Kerosiini	-	Sigma-Aldrich	Reagent grade
Kloroformi	$CHCl_3$	VWR International GmbH	$\geq 99,9$ %
L(+)-askorbiinihappo	$C_6H_8O_6$	VWR Chemicals BDH®	Technical
Natriumhydroksidi	NaOH	J. T. Baker	98 %
Typpihappo	HNO_3	Honeywell Fluka™	Pro analysis
Vetykloridi	HCl	Honeywell Fluka™	Pro analysis

8 Tulosten käsittely

Työssä määritetyt näytteiden pitoisuudet ovat esitetty rinnakkaisnäytteiden keskiarvona \bar{x} yhtälön (3) mukaisesti. Lisäksi rinnakkaisille näytteille on määritetty pitoisuuden keskihajonta s yhtälön (4) mukaan:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{n}, \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (4)$$

Yhtälöissä esiintyvä x_i kuvaa yksittäisen mittaustuloksen pitoisuutta sekä n rinnakkaisten näytteiden lukumäärää. Työssä ICP-OES kvantitatiivisella mittaumenetelmällä määritetyille alkuaineille määritettiin toteamis- (LOD) sekä määrittysrajat (LOQ) seuraavasti:

$$LOD = \frac{3s_b}{b}, \quad (5)$$

$$LOQ = \frac{10s_b}{b}, \quad (6)$$

missä s_b kuvaa kalibrointisuoran leikkauspisteen virhettä ja b kalibrointisuoran kulmakerrointa. Toteamisrajalla tarkoitetaan alhaisinta tilastollisesti merkittävää pitoisuutta, jonka laite kykenee havaitsemaan eli tällöin voidaan todeta näytteen sisältävän tutkittavaa analyyyttiä. Määrittämisrajalla vastaavasti kuvataan pienintä pitoisuutta, joka voidaan määrittää näytteestä riittävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä.

Neste-nesteuutossa määritetyt analyyttien saantoprosentit eli siirtyneen analyytin osuus lähtöfaasista uutettuun faasiin voidaan selvittää yhtälön (7) mukaan seuraavasti:

$$\text{saanto}(\%) = \frac{c_2}{c_1} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

jossa merkintä c_1 kuvaa analyytin pitoisuutta lähtöfaasissa eli esimerkiksi kullan neste-nesteuuton tapauksessa vesifaasia. c_2 taas merkitsee faasia, johon analyytti on uutettu eli edellisen esimerkin mukaisesti orgaanista faasia. Samaa yhtälöä voidaan hyödyntää myös orgaanisen faasin pesussa käytettyjen liuosten pitoisuuksien määrittämiseen.

Kullan puhtaus määritettiin pelkistetyn kullan uudelleenliuotuksen avulla yhtälöiden (8) ja (9) avulla seuraavasti:

$$m_{\text{analyytti}} = \frac{c_{\text{analyytti}}}{V}, \quad (8)$$

$$\text{puhtaus}(\%) = \frac{m_{\text{analyytti}}}{m_{\text{näyte}}} \cdot 100 \%, \quad (9)$$

missä $m_{\text{analyytti}}$ on määritettävän analyytin massa ja $c_{\text{analyytti}}$ vastaavasti analyytin pitoisuus. Suure V kuvaa tilavuutta, johon tutkittava analyytti on liuotettu sekä $m_{\text{näyte}}$ taas näytteen punnittua kokonaismassaa.

9 ICP-OES

Kaikki kokeellisen työn analyysit suoritettiin induktiivisesti kytketyn plasma-optinen emissiospektrometrin (ICP-OES, eng. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) avulla. ICP-OES on yksi käytetyimmistä analyyttisistä laitetekniikoista sen tehokkuuden ansiosta määrittää laaja kirjo eri alkuaineita erilaisista matriiseista.⁴⁰ Tekniikka koostuu kolmesta pääelementistä: näytteensyötöstä, plasmasta sekä optiikasta. Näytteensyötön avulla näyte pumpataan sumuttimelle, jossa näyteaerosoli muodostetaan. Sumutinkammiossa muodostuneesta aerosolista poistetaan suuret, mittausta häiritsevät, pisarat. Näytteensyöttö on

avainasemassa tehokkaan analyysin atomisoinnin ja ionisoinnin saavuttamiseksi plasmassa. Kantajaakason, tyypillisesti inertin argonin, avulla pienet pisarat kuljetetaan plasmaan.⁴¹ Plasman lämpötila on noin 10 000 K, jolloin aerosoli saadaan höyrytettyä tehokkaasti ja analyytit tällöin vapaiksi atomeikseen. Atomit ja ionit voivat virittyä, jolloin spontaani palaaminen takaisin perustilalle johtaa fotonien emissioon atomin tai ionin ominaisella aallonpituudella. Optiikan tehtävänä taas on muun muassa erotella nämä aallonpituudet toisistaan sekä tuottaa signaali fotonien lukumäärän avulla. Fotonien ominaisten säteilyenergioiden vuoksi laite kykenee tunnistamaan alkuaineet spesifisti. Lisäksi fotonien lukumäärä on suoraan verrannollinen alkuaineen pitoisuuteen näytteessä, mistä tyypillisesti ollaan kiinnostuneita laitetta käyttäessä.⁴⁰

ICP-OES:lla mitattavat näytteet vaativat hyvin usein näytteen valmistuksen. Tyypillisimpiä näytteenvalmistusmenetelmiä ovat suodatus suurien partikkelien poistamiseksi näytteestä sekä näytteen laimentaminen. Kiinteille näytteille vastaavasti suoritetaan matriisin hajotus esimerkiksi mikroaltoaavusteisesti. Näytteestä sekä näytteensyötöstä riippuen tulee ICP-OES:n mittaussparametrit asettaa mahdollisimman optimaalisiksi.⁴¹ Tässä työssä käytetyt mittaussparametrit ovat esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. ICP-OES mittaussparametrit

Mittaussparametri	Arvo
Plasmakaasun virtausnopeus	8,0 l min ⁻¹
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l min ⁻¹
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l min ⁻¹
RF-teho	1500 W
Näytteen virtausnopeus	1,5 ml min ⁻¹

Kokeellisen työn ICP-OES mittaukset suoritettiin työn alkuvaiheessa semikvantitatiivisesti, missä mittausten kalibrointiin käytettiin valmiita PerkinElmerin multistandardiliuoksia. Käytetyt multistandardiliuokset ja niiden sisältämät alkuaineet ovat esitetty taulukossa 8. Näiden lisäksi kalibroinnissa käytettiin 10 mg l⁻¹ hopealiuosta.

Kvantitatiivisiin mittauksiin siirryttäessä valittiin 10 eri seurattavaa alkuainetta, jotka ovat esitetty taulukossa 9. Kalibrointia varten valmistettiin nollaliuos sekä kolme kalibrointiliuosta, jotka valmistettiin PerkinElmerin Atomic Spectroscopy Standard 1000 mg l⁻¹ perusliuoksista. Nolla- sekä kalibrointiliuokset tehtiin 10 % kuningasvesitaustaan. Kvantitatiiviset mittaukset suoritettiin lisäksi sisäisen standardin avulla, jotta orgaanisesta liuottimesta aiheutuvaa

mittaushäiriötä ja sen vaikutusta mittauspitoisuuksiin pystyttiin seuraamaan. Sisäiseksi standardiksi valittiin skandium, koska näitä ei esiinny mitattavissa näyteliuksissa. Sisäistä standardia lisättiin 1 mg l^{-1} nollaliuokseen, kalibrointiliuoksiin sekä kaikkiin mitattaviin näyteliuoksiin. Taulukossa esitetyt LOD ja LOQ arvot ovat määritetty yhtälöiden (5) ja (6) mukaisesti kunkin alkuaineen kalibrointisuorasta saatujen leikkauspisteen virheen sekä kulmakertoimen avulla.

Taulukko 8. ICP-OES semikvantitatiivisessa mittauksessa käytetyt PerkinElmerin multistandardit, niiden sisältämät alkuaineet sekä pitoisuudet

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

Taulukko 9. Kvantitatiivisessa mittauksessa määritetyt alkuaineet sekä niiden mittausaallonpituudet, mittaussuunnat, regressiokertoimet (R), toteamis- (LOD) ja määrittämissrajat (LOQ) sekä kalibraatioalueet

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Mittaussuunta	R	LOD (mg l^{-1})	LOQ (mg l^{-1})	Kalibraatioalue (mg l^{-1})
Al	308,215	Radiaalinen	0,999994	0,96	3,21	1,5–150
Au	242,795	Aksiaalinen	0,999998	0,04	0,12	0,5–50
B	249,677	Aksiaalinen	0,999989	0,08	0,27	0,1–10
Cu	327,393	Radiaalinen	0,999982	0,96	3,32	1,5–150
Fe	238,204	Radiaalinen	0,999993	0,18	0,59	0,5–50
Ni	231,604	Aksiaalinen	1,000000	0,04	0,14	0,5–50
P	214,914	Aksiaalinen	0,999993	0,12	0,40	0,5–50
Sb	217,585	Aksiaalinen	0,999998	0,01	0,04	0,1–10
Sn	235,485	Aksiaalinen	1,000000	0,14	0,47	0,5–50
Zn	206,200	Aksiaalinen	1,000000	0,09	0,30	0,5–50

10 Työn suoritus

Kokeellisen osan suoritus aloitettiin selvittämällä kuningasveden sekä dibutyylkarbitolin laimentamisen vaikutus neste-nesteuuton tehokkuuteen. DBC:n laimennusta testattiin orgaanisilla liuottimilla, kerosiinilla sekä kloroformilla. Lisäksi uutun AO-suhteen vaikutusta uuttoon tutkittiin työn aikana. Orgaanisen faasin pesu uuttojen jälkeen suoritettiin 1 M vetykloridilla häiritsevien aineiden poistamiseksi. Lisäksi työssä tutkittiin kullan pelkistykseen optimointia, jota tarkkailtiin säätelemällä pelkistykseen lämpötilaa, sekoitusaikaa ja nopeutta sekä askorbiinihapon pitoisuutta ja syöttönopeutta.

10.1 Kuningasvesiliuotus

Ennen neste-nesteuuttoja tuli rikkihappoliuotuksen käyneelle materiaalille suorittaa kuningasvesiliuotus, jotta kiintoaineksessa oleva kulta saatiin liukoiseen muotoon. Liuotus suoritettiin 2 litran kolmikaulakolvissa, jota varten valmistettiin 1 litra kuningasvettä (3:1 HCl ja HNO₃). Kolviin punnittiin 100 grammaa heterogeeniseksi jauhettua näyttemateriaalia, jolloin kiinteä-nestesuhde liuotuksessa oli 1:10 (w/v). Kuningasvesi lisättiin varoen osissa 250 ml paineentasaajan sisältävällä tiputussuppilolla ja liuosta samalla magneettisekoittajalla sekoittaen. Kolviin kiinnitettiin fraktiokolonni, joka oli yhteydessä litran 2 M NaOH:a sisältävään hönkäpesuriin. Hönkien kulkemisen varmistamiseksi lisättiin kolviin lisäksi ilmaletku, jotta alipaineen muodostuminen kolviin pystyttiin estämään. Kuningasvesiliuotuksen koejärjestelmä on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Kuningasvesiliuotuksen koejärjestelmä.

Kuningasvesiliuotusta jatkettiin noin kahden tunnin ajan. Liuotuksen jälkeen kiintoaines laskeutettiin ja kuningasvesiliuos siirrettiin säilöpulloon. Kuningasvesiliuoksesta tehtiin metallipitoisuuksien analysoimiseksi ICP-OES näytteet. Liuoksen sisältämät merkittävimmät metallipitoisuudet ovat esitetty taulukossa 10. Taulukon tulokset ovat laskettu yhtälön (3) mukaisesti rinnakkaisnäytteiden keskiarvona sekä lisäksi rinnakkaisnäytteille määritettiin keskihajonta yhtälön (4) avulla.

Taulukko 10. Kuningasvesiliuoksen sisältämät metallipitoisuudet

Alkuaine	Pitoisuus (mg l ⁻¹)	Pitoisuus (mg kg ⁻¹)
Al	8 870 ± 60	88 700 ± 600
Au	51,15 ± 0,04	511 ± 0,4
B	95 ± 6	950 ± 60
Cu	11 520 ± 90	115 200 ± 900
Fe	317 ± 2	3 170 ± 20
Ni	501 ± 1	5 010 ± 10
Sb	85,1 ± 0,5	851 ± 5
Sn	1 403 ± 8	14 030 ± 80
P	119 ± 2	1 190 ± 20
Zn	1 161 ± 6	11 610 ± 60

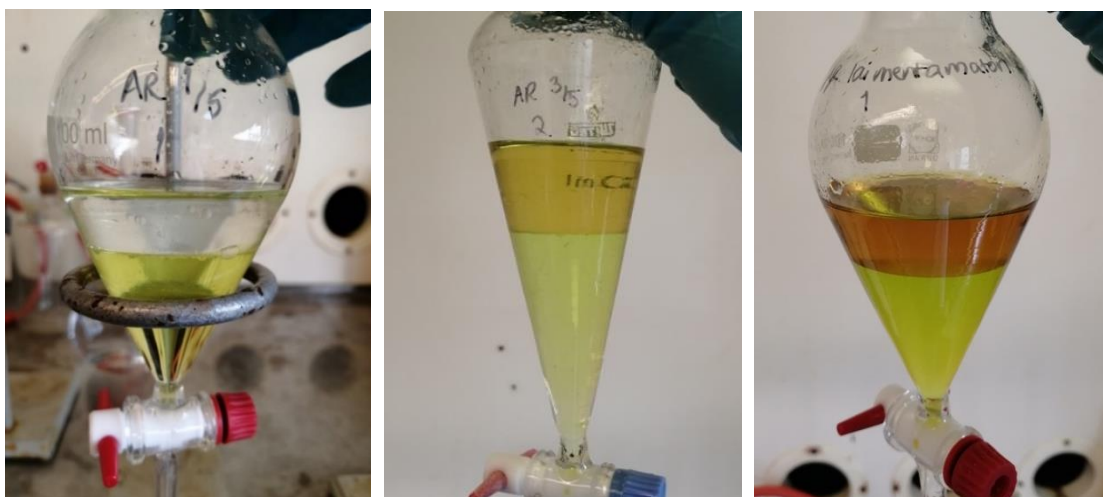
10.2 Neste-nesteuuttotestit

Neste-nesteuuttotesteissä tarkasteltiin kuningasveden sekä dibutyylikarbitolin laimentamisen vaikutusta kullan uuttoon. Lisäksi optimoitiin vesi- ja orgaanisen faasin AO-suhdetta.

10.2.1 Kuningasveden laimentaminen

Kuningasveden laimentamisella haluttiin selvittää, miten laimentaminen vaikuttaa kullan talteenoton tehokkuuteen neste-nesteuutossa. Kuningasveden laimentamisella nähdään olevan etuja muun muassa DBC:n kestävyteen sen ollessa kontaktissa laimeamman hapon kanssa. Tällöin DBC:tä olisi mahdollista myös kierrättää. Lisäksi kuningasveden käsittely laimeampana on turvallisempaa eikä haitallisia hönkiä muodostu yhtä paljon.

Kuningasvedelle tehtiin ensimmäisessä testissä viisi eri laimennosta ja kaikille laimennoksille kaksi rinnakkaista näytettä. Laimennokset tehtiin kuningasvesipitoisuuksilla 20, 40, 60, 80 sekä 100 % (laimentamaton). Ensimmäisen testin tuloksien perusteella tehtiin lisäksi 5, 10 ja 15 % kuningasvesilaimennokset. Kaikki neste-nesteuutot suoritettiin 100 ml erotussuppiloissa, joihin lisättiin 25 ml kuningasvesiliuosta ja 25 mL DBC:tä. Vesi- ja orgaanisen faasin suhde oli tällöin 1:1. Faaseja sekoitettiin voimakkaasti keskenään noin 30 sekunnin ajan. Vesi- ja orgaanisen faasin erottaminen toisistaan tapahtui nopeasti sekä faasien rajapinta oli hyvin selkeä kaikissa tapauksissa (kuva 17). Metallien siirtyminen määritettiin käänteisesti mittaamalla vesifaasin alkuainepitoisuudet ennen sekä jälkeen uuton, jolloin teoreettiset alkuainepitoisuudet orgaanisessa faasissa saatiin selville. Rinnakkaisnäytteiden tulokset määritettiin laskemalla keskiarvo yhtälöllä (3). Kullan, raudan ja tinan siirtymistä vesifaasista orgaaniseen faasiin on esitetty saantoprosentteina eri kuningasvesilaimennoksilla kuvassa 18. Saantoprosentit selvitetään hyödyntämällä yhtälöä (7).

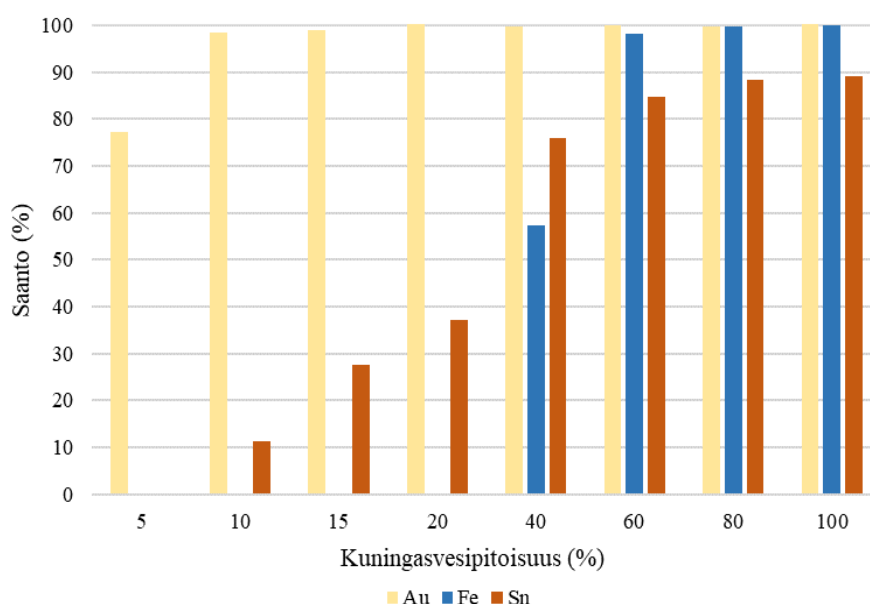


Kuva 17. Kuningasveden laimennustestien neste-nesteuuttoliuoksia kuningasvesilaimennoksilla 20 % (vas.), 60 % (kesk.) ja laimentamaton (oik.).

DBC:n pesut suoritettiin kaikille orgaanisille liuoksille erikseen, jotta neste-nesteuuton vaikutus pesuun pystyttiin havaitsemaan. Pesut suoritettiin kahteen kertaan 1 M HCl:llä myös AO-suhteella 1:1 ja samoilla liuostilavuuksilla kuin uutokin. Molemmista pesuliuoksista määritettiin alkuainepitoisuudet erikseen, jotta molempien pesujen vaikutukset alkuaineiden siirtymisen suhteen voitiin havaita. Tulokset määritettiin ICP-OES mittauksella ja tulokset kullan, raudan ja tinan suhteen saantoprosentteina on esitetty kuvissa 18 ja 19.

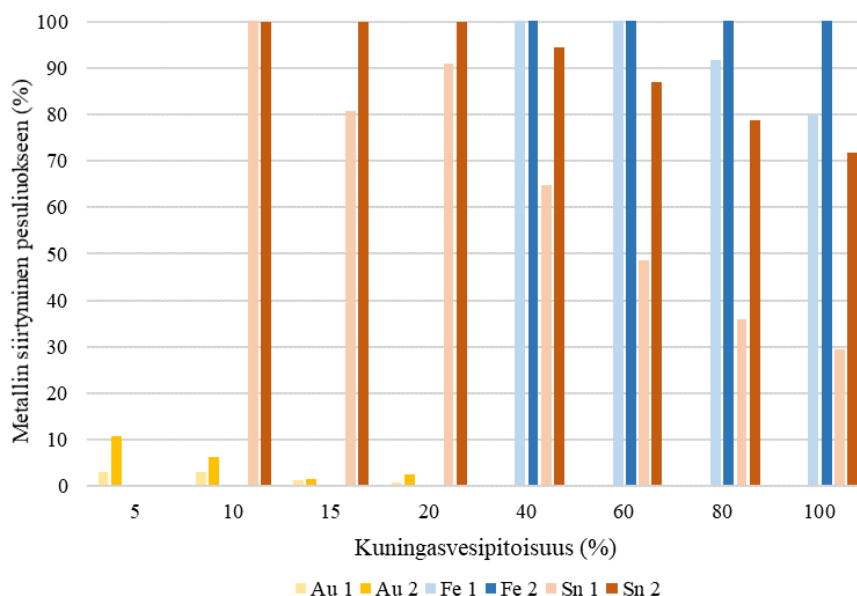
Tuloksista nähdään, että kuningasveden laimentaminen (kuva 18) heikentää kullan siirtymistä orgaaniseen faasiin ainoastaan laimeammassa kuningasvesitaustossa, selkeimmin vasta 5 % taustassa. 20 % ja sitä vahvemmissa kuningasvesitaustossa siirtyminen on noin 100 %:sta. Myös rauta siirtyy orgaaniseen faasiin noin 100 %:sti 80 %:ssa sekä laimentamattomassa

kuningasvedessä, mutta siirtyminen heikentyy hieman jo 60 % kuningasvesitaustassa. Merkittävä raudan siirtymisen heikentyminen havaitaan kuitenkin vasta 40 % kuningasvesitaustassa, jossa se on noin 55 %. Tätä laimeammissa kuningasvesitaustoissa rautaa ei juuri siirry orgaaniseen faasiin. Tinalla havaitaan melko selkeä käyttäytyminen eli mitä laimeampaan kuningasveteen mennään, sitä heikompaa myös siirtyminen on. Tinaa siirtyy orgaaniseen faasiin noin 85–89 % kuningasvesipitoisuuden ollessa 60 % tai vahvempi. 40 % kuningasvedessä siirtyminen on vielä 75 %:sta, mutta laimeammissa kuningasvesitaustoissa tinaa siirtyy 35 % tai alle. Laimeimmassa (5 %) kuningasvesitaustassa tinaa ei havaita enää orgaanisessa faasissa.



Kuva 18. Kullan, raudan ja tinan saantoprosentit DBC:ssä eri kuningasvesilaimennoksissa

Orgaanisen faasin pesuissa (kuva 19) kultaa siirtyy pesuliuokseen, kun kuningasvesitausta oli 20 % tai laimeampi neste-nesteuuttovaiheessa. Tähän voi olla syynä esimerkiksi epäpuhtauksien vähäisyys orgaanisessa faasissa, jolloin epäpuhtauksien sijaan kultaa siirtyy pesuliuokseen. Rauta saadaan pestyä lähes täysin kahdella peräkkäisellä pesulla orgaanisesta faasista. Tinan peseytyminen orgaanisesta faasista vastaavasti heikkenee, mitä vahvempi kuningasvesitausta on. Laimentamattoman kuningasveden tapauksessa DBC:stä saadaan pestyä noin 72 % tinasta. Toisen pesun huomataan olevan kuitenkin merkittävä orgaanisen faasin pesun tehostamiseksi. Sen merkitys havaitaan vahvistuvan sekä tinan että raudan tapauksessa, mitä vahvempi kuningasvesitausta on ollut uutossa.



Kuva 19. Kullan, raudan ja tinan siirtyminen pesuliuokseen (%) eri kuningasvesilaimennostapauksissa. Numerointi 1 = 1. pesuliuoksen metallipitoisuudet ja 2 = 2. pesuliuoksen metallipitoisuudet

10.2.2 Dibutyylkarbitolin laimentaminen

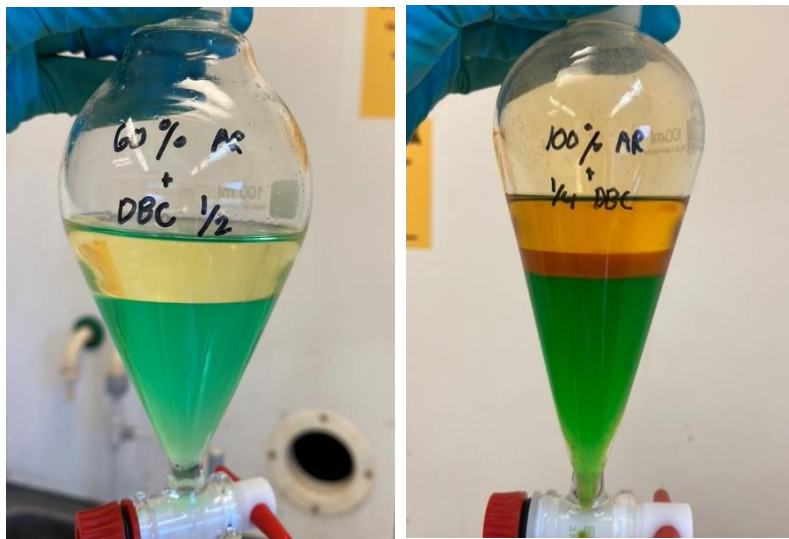
Kuten kuningasveden laimennustesteissä, myös dibutyylkarbitolin laimennustestien tarkoituksena oli selvittää laimentamisen vaikutus neste-nesteuton tehokkuuteen. DBC:n laimentaminen kuluttaisi vähemmän arvokasta DBC:tä, jolloin etenkin isompaa mittakaavaa ajatellen olisi se huomattava taloudellinen etu. DBC:n laimentamista testattiin kerosiinilla ja kloroformilla, jotka molemmat ovat yleisesti käytettyjä orgaanisia liuottimia.

10.2.2.1 Kerosiini

Dibutyylkarbitolille tehtiin 1/8 (12,5 %), 1/4 (25 %) ja 1/2 (50 %) laimennokset kerosiinilla laimentaen. Kuningasveden laimennustestien perusteella kuningasvesitaustoiksi valittiin 20, 60 ja 100 % kuningasvesi, sillä näissä kaikissa kulta siirtyi lähes täydellisesti laimentamattomaan DBC:hen. Eri uuttopisteitä oli siis testissä yhteensä yhdeksän.

Laimentaessa havaittiin, että DBC ja kerosiini eivät liukene keskenään vaan sekoittuvat toisiinsa muodostaen valkean seoksen. Tämä aiheuttaa liuottimien erottumisen toisistaan, kun laimennetut liuokset seisovat säilöpulloissa. Neste-nesteuutot suoritettiin 100 ml erotussuppiloissa ja sekä vesi- että orgaanista faasia lisättiin 30 ml, jolloin faasien suhde oli 1:1.

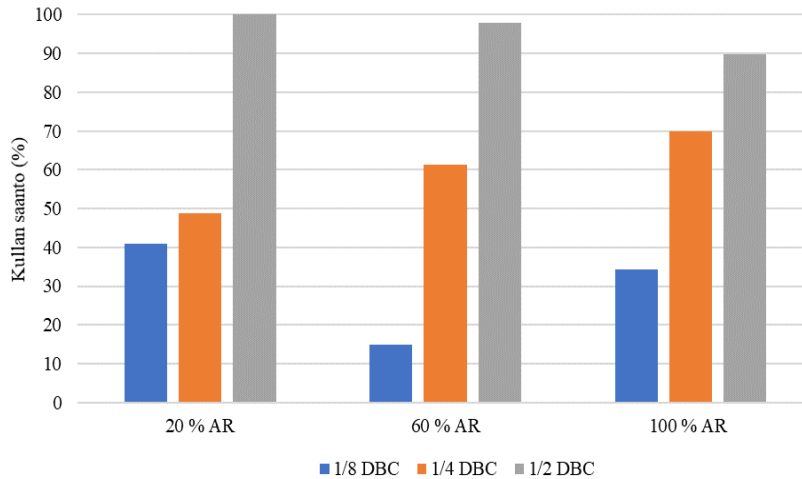
Erotussuppiloa ravisteltiin voimakkaasti arviolta 30 sekunnin ajan. Käytännön työskentely uuttojen kanssa oli sujuvaa, sillä laimennettu DBC sekä kuningasvesi erottuivat hyvin ja näiden rajapinta oli selkeä (kuva 20). 100 % kuningasvesitaustassa muodostui kuitenkin kolmas faasi (kuva 21), johon epäillään syyksi mahdollisesti kerosiin ja DBC:n erottuminen toisistaan. Lisäksi kaikissa uutoissa orgaanisen faasin päälle muodostui hyvin ohut kerros erillistä faasia, joka oli värin perusteella vesifaasia. Vesifaaseista otettiin näytteet ICP-OES mittauksia varten. Orgaanisille faaseille suoritettiin edellisen testin tapaan kaksi peräkkäistä pesua 1 M HCl-liuoksella. Pesuliuoksen sekä orgaanisen faasin AO-suhde oli myös 1:1. Molemmista pesuliuoksista otettiin erilliset näytteet ICP-OES mittauksia varten.



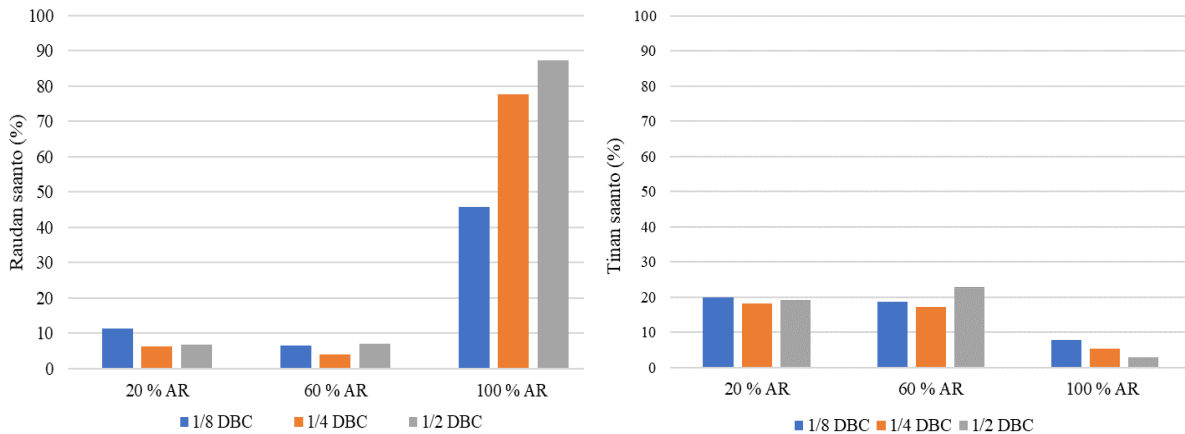
Kuva 20. Dibutyylikarbitolin laimentaminen kerosiinilla.

Kuva 21. Kolmannen faasin muodostuminen laimentamattomalla kuningasvedellä.

Mittaustuloksissa huomattiin epäjohdonmukaisuutta (liite 1), sillä etenkin epäpuhtauksien pitoisuuksia tarkastellessa teoreettisesti kuningasvedestä siirtyvät pitoisuudet orgaaniseen faasiin eivät olleet loogiset, vaan metallien pitoisuudet muun muassa kasvoivat alkutilanteeseen nähden. Orgaaninen liuotin voi näkyä ICP-OES mittauksissa näytteen sumuttumisen tehostumisena, mikä johtaa todellista suurempiin mittaustuloksiin. Orgaanisen aineen vaikutusta voidaan kuitenkin poistaa lisäämällä mittausten sisäinen standardi, joka otettiin käyttöön tuleviin mittauksiin. Skandiumia lisättiin sisäiseksi standardiksi kaikkiin mitattaviin liuoksiin ja tätä varten tehtiin myös uusi kvantitatiivinen mittausten menetelmä sekä valmistettiin tähän sopivat kalibrintiliuokset. Kerosiinin laimennustestin liuokset mitattiin uudelleen ja tulokset olivat merkittävästi paremmat sekä johdonmukaisemmat. Nämä tulokset kullalle, raudalle sekä tinalle ovat esitetty kuvissa 22, 23 ja 24. Vastaavasti pesujen tulokset ovat koottu kyseisille alkuaineille taulukkoon 11.



Kuva 22. Kullan saantoprosentit eri DBC-laimennoksilla (kerosiini) ja eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia).



Kuva 23 ja 24. Raudan ja tinan saannot eri DBC-laimennoksilla (kerosiini) ja eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia).

Tuloksista nähdään, että mitä laimeampaa DBC on, sitä heikommin kulta siirtyy orgaaniseen faasiin. Trendi eri kuningasvesipitoisuuksien välillä on sama. 50 % DBC:n laimennoksella kullan siirtyminen on 90–100 %. Raudan tapauksessa siirtymisen havaittiin tapahtuvan samaan tapaan kuin kullalla 100 % kuningasvesilaimennoksella. Vastaavasti laimeammassa kuningasvesiliuoksissa rautaa siirtyi noin 10 % tai alle orgaaniseen faasiin huolimatta DBC:n laimennoksesta. Tinan osalta 20 % ja 40 % kuningasvesilaimennoksissa tinaa siirtyi noin 20 % orgaaniseen faasiin huolimatta DBC:n laimennoksesta. Vastaavasti 100 % kuningasvedessä tinan siirtyminen heikkeni entisestään. Orgaanisen faasin pesun tuloksissa havaittiin merkittäväksi ongelmaksi myös kullan siirtyminen pesuliuokseen. Siirtymisen havaittiin olevan jopa 75–80 % kuningasvesilaimennoksilla 60 ja 100 % sekä 1/8 ja 1/4 DBC:n laimennoksilla. Rauta saatiin pestyä hyvin saannoin pois orgaanisesta faasista, mutta tinalla saannot jäivät vastaavasti pääosin hyvin alhaisiksi (< 36 %). Kerosiinin todettiin olevan näiden testien

perusteella epäsopeva DBC:n laimennin, sillä kullan saannot jäivät tavoiteltua alhaisemmaksi sekä kultaa siirtyi myös merkittäviä määriä pesuliukseen.

Taulukko 11. Kullan, raudan ja tinan siirtyminen pesuliukseen prosenttiosuuksina orgaanisen faasin sisältämiin metallipitoisuuksiin nähden eri dibutylikarbitolin laimennoksilla sekä eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia)

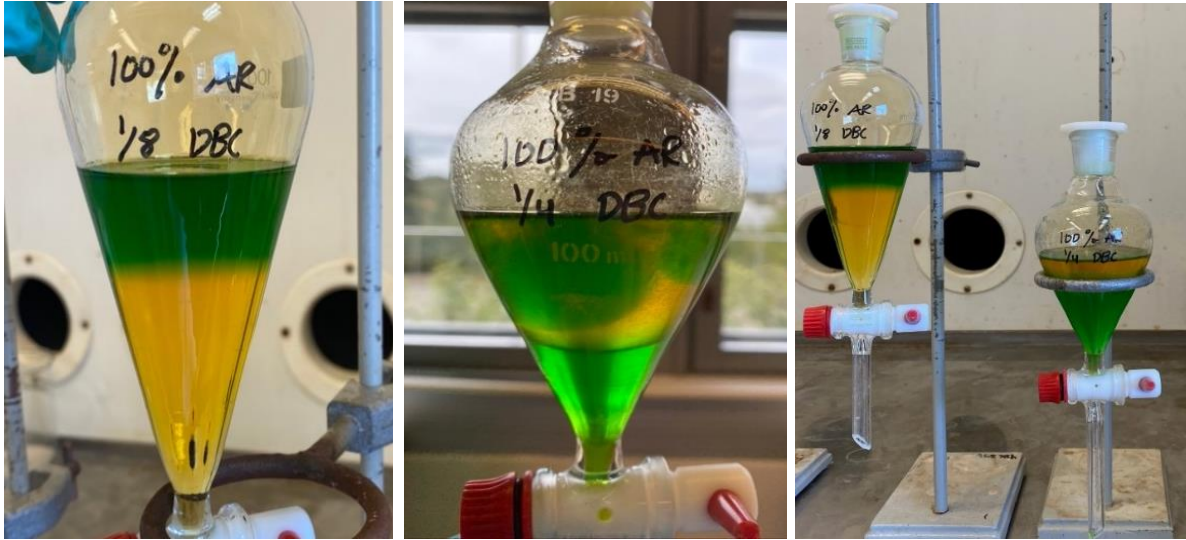
Kuningasvesi- pitoisuus	DBC:n laimennos	Au (%)		Fe (%)		Sn (%)	
		1. pesu	2. pesu	1. pesu	2. pesu	1. pesu	2. pesu
20 % AR	1/8 DBC	< 0	< 0	6,8	15,5	0,5	0,5
	1/4 DBC	< 0	< 0	52,5	108,1	0,1	0,1
	1/2 DBC	13,9	25,6	0,4	0,4	2,9	2,9
60 % AR	1/8 DBC	38,3	39,1	5,1	6,9	1,4	1,4
	1/4 DBC	74,5	80,1	17,6	19,6	6,8	6,8
	1/2 DBC	17,5	17,5	110,1	111,3	36,0	36,0
100 % AR	1/8 DBC	75,3	76,1	90,8	96,8	8,3	8,3
	1/4 DBC	74,9	84,1	88,8	89,1	36,8	36,8
	1/2 DBC	7,1	35,0	90,9	91,4	> 100	> 100

10.2.2.2 Kloroformi

Dibutylikarbitolin laimentaminen kloroformilla suoritettiin kuten kerosiinilla. DBC:lle tehtiin samat laimennokset eli 1/8, 1/4 ja 1/2 sekä laimennoksia testattiin 20, 60 ja 100 % kuningasvedelle. DBC ja kloroformi liukenivat toisiinsa hyvin ja liuos oli kirkas. Myös tässä uuttotestissä käytettiin 100 ml erotussuppiloita sekä AO-suhteena 1:1. Faasien sekoitus suoritettiin voimakkaasti noin 30 sekunnin ajan. Kloroformin tapauksessa faasien erottuminen oli hidasta sekä rajapinta oli epäselvä (kuva 25). Faasien välille muodostui saostumaa sekä osaan muodostui misellejä (kuva 26). Kloroformi on vettä kevyempää, jolloin suurimassa osassa tapauksia kloroformi on vesifaasin alapuolella. Osassa testeistä faasit olivat kuitenkin toisinpäin, jolloin faasien erottamisessa tuli olla tarkkana, mikä faasi oli kyseessä (kuva 27).

Neste-nesteuuttotestin tulokset on esitetty kuvissa 28, 29 ja 30. Lisäksi pesuvaiheen tulokset ovat esitetty taulukossa 12. Pesut suoritettiin, kuten aiemmissa testeissä. Kuten tuloksista nähdään, kullan, raudan ja tinan siirtymisen trendit orgaaniseen faasiin muistuttaa kerosiin

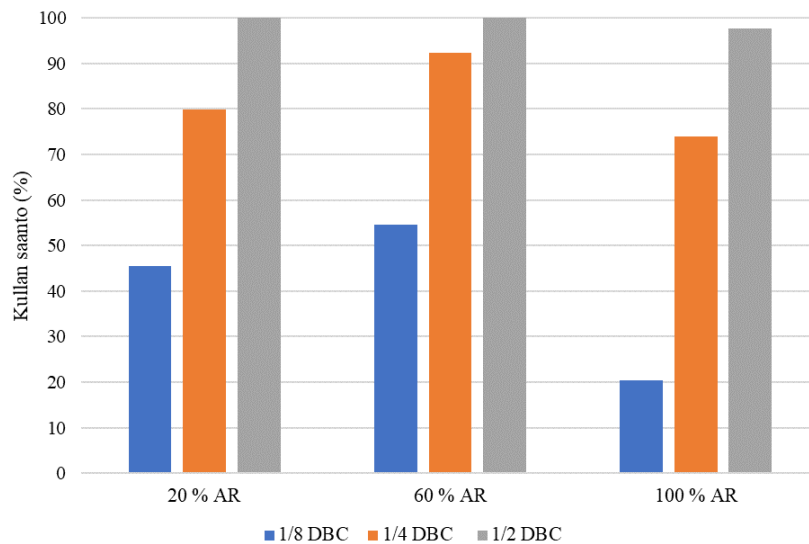
tapausta. Kulta siirtyy sitä heikommin orgaaniseen faasiin, mitä laimeampi DBC on. 50 % DBC:n laimennoksella kullin siirtyminen on noin 100 %. Raudan siirtyminen toistaa hyvin samaa kaavaa kuin kerosiin tapauksessa. Tinaa vastaavasti siirtyy huomattavasti enemmän orgaaniseen faasiin kuin kerosiin tapauksessa, lähes 40 %. Ainoastaan laimentamattoman kuningasveden tapauksessa tämä jää hieman alhaisemmaksi, noin 32–35 %.



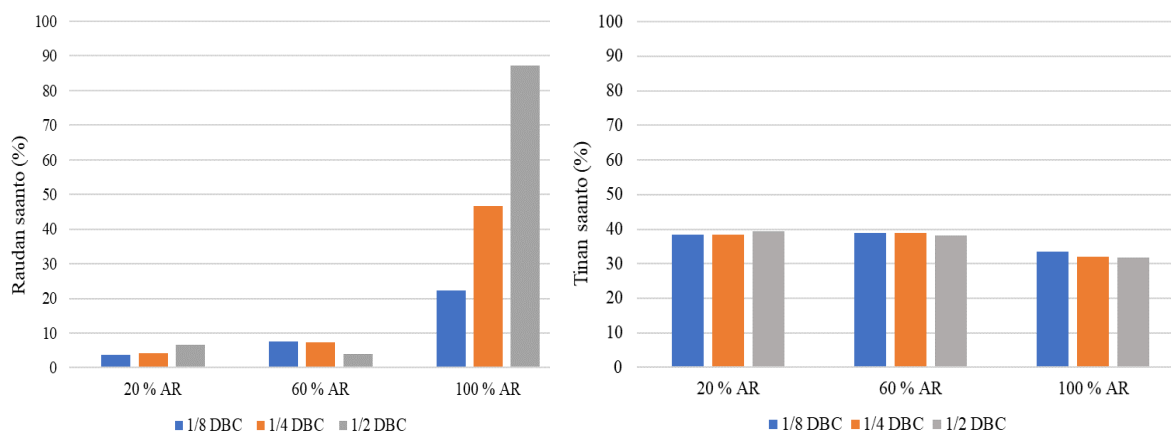
Kuva 25. Epäselvä faasirajapinta.

Kuva 26. Misellien muodostuminen.

Kuva 27. Vesi- ja orgaanisen faasin vaihtelevuus toisinpäin: vasemmalla puolella orgaaninen faasi on raskaampaa alempana, oikealla vastaavasti kevyempänä ylempänä faasina.



Kuva 28. Kullin saantoprosentit eri DBC-laimennoksilla (kloroformi) ja eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia).



Kuva 29 ja 30. Raudan ja tinan saannot eri DBC-laimennoksilla (kerosiini) ja eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia).

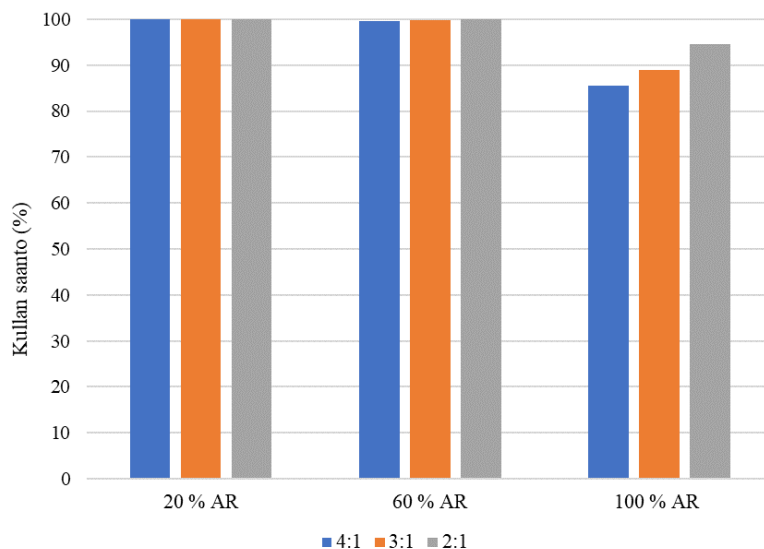
Myös orgaanisen faasin pesuissa huomattiin vastaavaa ilmiö kuin kerosiin tapauksessa eli kulta peseytyy herkästi pesuliuokseen. Lisäksi tinan peseytyminen orgaanisesta faasista oli hyvin heikkoa. Näiden tulosten sekä kloroformin haasteellisen käsittelyn perusteella todettiin, että kloroformi ei tuota myöskään tavoiteltua tulosta näissä neste-nesteuutoteisteissä.

Taulukko 12. Kullan, raudan ja tinan siirtyminen pesuliuokseen prosenttiosuuksina orgaanisen faasin sisältämiin metallipitoisuuksiin nähden eri dibutylikarbitolin laimennoksilla sekä eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia)

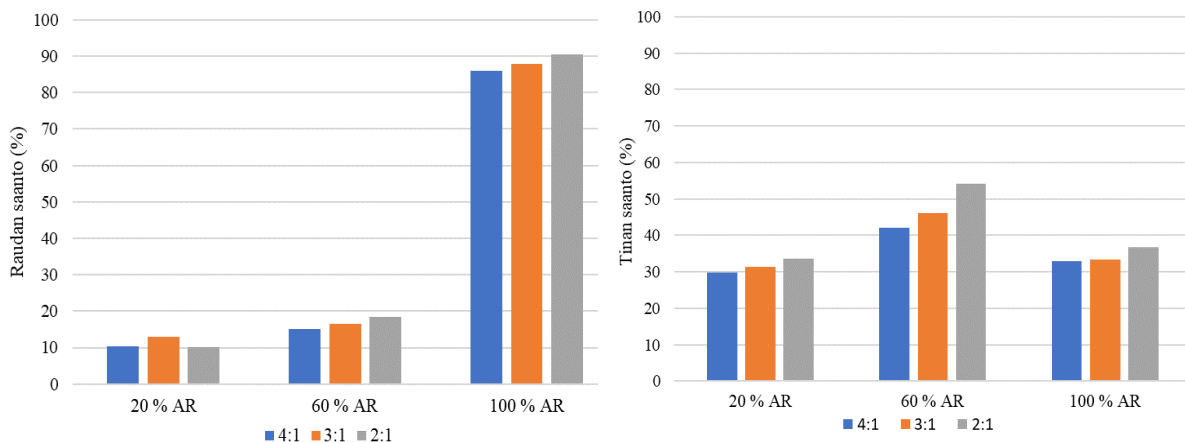
Kuningasvesipitoisuus	DBC laimennos	Au (%)		Fe (%)		Sn (%)	
		1. pesu	2. pesu	1. pesu	2. pesu	1. pesu	2. pesu
20 % AR	1/8 DBC	< 0	< 0	26,1	26,2	< 0	< 0
	1/4 DBC	7,1	7,1	20,5	20,5	< 0	< 0
	1/2 DBC	4,7	5,0	6,0	6,0	< 0	< 0
60 % AR	1/8 DBC	40,8	40,8	9,4	9,4	< 0	< 0
	1/4 DBC	53,9	66,2	8,1	8,1	< 0	< 0
	1/2 DBC	5,6	24,5	127,3	128,7	8,4	8,4
100 % AR	1/8 DBC	66,4	66,4	49,9	50,0	2,6	2,6
	1/4 DBC	44,8	72,9	78,6	78,6	35,7	35,7
	1/2 DBC	2,4	23,4	87,2	88,3	13,2	13,2

10.2.3 Neste-nesteuuton AO-suhde

Orgaanisen faasin laimennustestien sijaan päätettiin tutkia orgaanisen ja vesifaasin AO-suhteen vaikutusta neste-nesteuuton tehokkuuteen. DBC:n laimentamisen huomattiin olevan haastavaa monilta osin. Ensimmäisten testien perusteella tiedettiin laimentamattoman DBC:n kuitenkin uuttavan erinomaisesti kultaa. Tässä testissä AO-suhteet olivat 4:1, 3:1 ja 2:1. Myös tässä tapauksessa testit tehtiin 20, 60 ja 100 % kuningasvedelle, joten uuttopisteitä oli yhdeksän. Koeolosuhteet olivat samat, kuten edellisessä testeissä niin uutto- kuin pesuvaiheessakin. Uutot sujuivat, kuten ensimmäisissä testeissä eli faasien erottuminen tapahtui nopeasti ja faasirajapinta oli selkeä. Metallipitoisuudet analysoitiin ICP-OES:lla ja testin tulokset ovat esitetty kuvissa 31, 32 ja 33.



Kuva 31. Kullan saantoprosentit uuttoliuosten eri AO-suhteilla ja eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia).



Kuva 32 ja 33. Raudan ja tinan saannot uuttoliuosten eri AO-suhteilla ja eri kuningasvesipitoisuuksissa (AR = aqua regia).

Kullan saannot eri DBC:n ja kuningasveden AO-suhteilla ovat erittäin hyvät. Ainoastaan laimentamattomassa kuningasvedessä saannot jäävät hieman alhaisemmiksi, noin 85–95 % riippuen AO-suhteesta. Laimentamattomassa kuningasvedessä on suurempi määrä liikkuvia analyyttejä kuin laimeammissa, joten pidemmällä sekoitusajalla voisi olla mahdollista tavoittaa myös tässä tapauksessa korkeammat saannot. Rautaa liikkuu noin 90 % orgaaniseen faasiin laimentamattomasta kuningasvedestä huolimatta AO-suhteista. 60 % kuningasvedessä rautaa siirtyy enää noin 15–20 % ja 20 % kuningasvedessä noin 10 %. Tinan tapauksessa analyyttiä siirtyi suurin määrä 60 % kuningasvedessä eli 40–52 %. 20 % ja laimentamattomassa kuningasvedessä siirtyminen oli noin 30 %. Selkeänä trendinä tinan tapauksessa oli myös tinan liikkuminen tehokkaammin, mitä pienempi laimennos oli kyseessä.

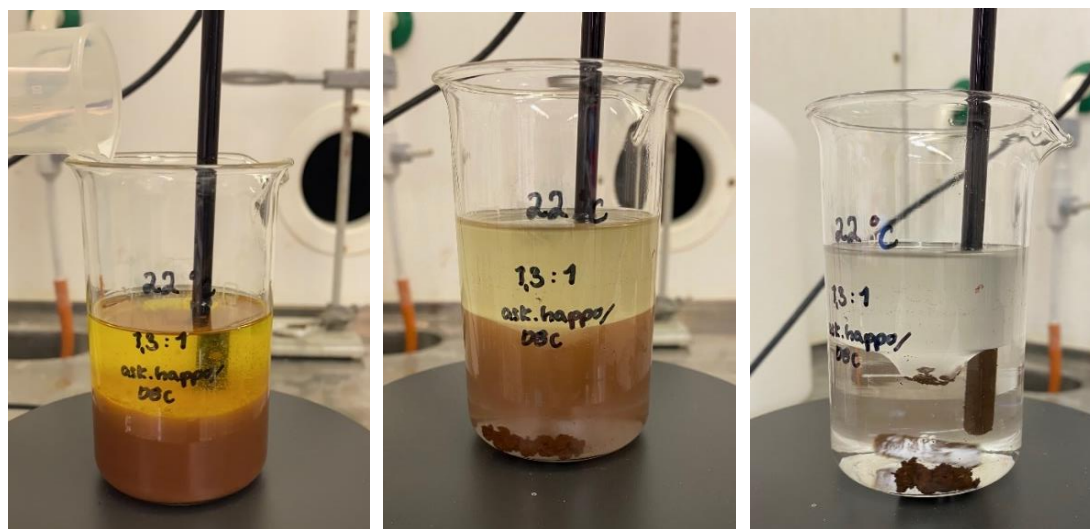
10.3 Kullan pelkistäminen

Kullan pelkistystä optimoitiin seuraamalla lämpötilan, sekoituksen sekä askorbiinihapon vahvuuden ja lisäysnopeuden vaikutusta pelkistymiseen. Pelkistyskokeita varten valmistettiin vedellä laimentaan 60 % kuningasvettä, johon tehtiin lisäksi erillinen kultalisäys, jotta kullan pelkistyminen pystyttiin havaitsemaan selkeämmin. Neste-nesteuutto suoritettiin AO-suhteella 1:1, jonka jälkeen orgaaninen faasi pestiin 1 M HCl:llä kahteen kertaan. Metallipitoisuuksia ja niiden liikkumista eri faaseissa seurattiin analysoimalla vesifaasien metallipitoisuuksia ICP-OES-mittauksilla. Ladatun DBC:n kultapitoisuudeksi määritettiin 2105,4 mg/L. Pelkistystestit tehtiin 50 mL DBC panoksilla, jolloin teoreettisesti arvioitu kultapitoisuus oli 105,3 mg/50 mL. Kaikissa tehdyissä kokeissa askorbiinihapon ja DBC:n AO-suhde oli 1,3:1, jolloin askorbiinihappoa lisättiin 65 mL. Pelkistymisaika testeissä oli 1 h sekä sekoittajana käytettiin magneettista namua.

10.3.1 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan optimointi suoritettiin huoneenlämmössä (noin 22 °C), 40 °C:ssa sekä 60 °C:ssa. Liuoksen lämpötilan stabiloitumista seurattiin lämpölevyyn kiinnitettävillä lämpötilantureilla. DBC lämmitettiin ensin haluttuun lämpötilaan ja tämän jälkeen suoritettiin 5 m-% askorbiinihapon lisäys. Askorbiinihapon lisäys tehtiin noin 20–30 sekunnin lisäysnopeudella ja sekoitus asetettiin vastaavasti noin 200–250 rpm:lle. Lämpötila stabiloitiin kaikissa tilanteissa lisäyksen jälkeen tavoitelämpötilaan. Kaikissa tilanteissa pelkistyminen alkoi melko nopeasti,

noin puolen minuutin kuluessa, lisäyksestä ja pelkistyminen oli kiivasta. Askorbiinihappofaasiin muodostui ruskea ja paksu saostuma, joka ajan kuluessa alkoi kirkastumaan ja faasiin muodostui pienempiä saostumakasoja. Pelkistymisajan päätyttyä askorbiinihappofaasiin jäi kevyt vaaleanliilan sävy sekä DBC faasi oli muuttunut kirkkaan keltaisesta valkoiseksi. Lisäksi faasien rajapintaan oli kertynyt pelkistynyttä kultaa. (kuva 34) Eri lämpötilojen välillä pelkistymisessä ei havaittu merkittävää eroa.



Kuva 34. Kullan pelkistyminen huoneenlämmössä alussa, ajan hetkellä 10 min sekä tunnin kuluessa.

Pelkistetyt kultasaostumat suodatettiin imusuodatuksella ja suodatinpaperit kultasaostumineen jätettiin kuivumaan yön yli. Suodatinpaperit tuhkistettiin taarattuihin upokkaisiin bunsenpolttimen avulla, minkä jälkeen kultasaostumat siirrettiin 900 °C uuniin noin tunnin ajaksi. Kultajäännös oli saanut kellertävän, kullalle ominaisen värin uunissa. Jäännösmassat punnittiin ja näistä laskettiin saantoprosentit, jotka ovat esitetty taulukossa 13. Kuten tuloksista nähdään, lämpötilalla ei ole juuri vaikutusta saantoprosenttiin. Hyvin vähäisen kultasaostuman vuoksi saantoprosentti heittelee herkästi, joten saantoprosentteja tulee tarkastella suuntaa antavina.

Taulukko 13. Kullan pelkistyminen eri lämpötiloissa

Lämpötila (°C)	Kullan saanto (mg)	Saantoprosentti (%)
22	97,8	92,9
40	98,9	93,5
60	94,9	90,2

10.3.2 Askorbiinihapon pitoisuuden vaikutus

Askorbiinihaposta valmistettiin 1; 2,5; 5; 7 ja 10 m-% askorbiinihappoliuokset. Lämpötilaksi valittiin edellisten testien perusteella huoneenlämpö (22 °C). Muut parametrit pidettiin samoina edelliseen testiin nähden sekä askorbiinihappolisäys suoritettiin samalla tavalla. Pelkistymisen havaittiin tapahtuvan, kuten lämpötilatestissä eli askorbiinihappofaasiin muodostui ruskea, paksu lieju nopeasti lisäyksen alettua. 5–10 min kuluessa lisäyksestä alkoi liuoksesta erottumaan selkeitä saostumaryppäitä. 1 m-% askorbiinihappo muodosti muihin nähden selkeästi tummemman, harmahtavan saostuman sekä pienempiä niin sanottuja hiutaleita (kuvat 35 ja 36). Muuten liuosten välillä ei havaittu merkittävää eroa pelkistymisen aikana. Lopussa askorbiinihappoissa havaittiin sama vaalean liila sävy sekä DBC-faasit olivat muuttuneet kirkkaan keltaisista valkoisiksi.



Kuvat 35 ja 36. Kullan pelkistyminen 1 m-% askorbiinihapolla heti lisäyksen jälkeen sekä 15 minuutin kuluttua lisäyksestä. Samat tilanteet vastaavasti 2,5 m-% askorbiinihapolla.

Pelkistymisen jälkeen liuokset suodatettiin imusuodatuksella, suodatinpaperit tuhkistettiin sekä kultasaostumat annettiin olla 900 °C uunissa tunnin ajan. Saadut tulokset kullan saannoille on esitetty taulukossa 14. Tuloksista nähdään, että askorbiinihapon pitoisuudella ei ole juuri vaikutusta kullan saantoon.

Taulukko 14. Askorbiinihapon pitoisuuden vaikutus kullan pelkistymiseen

Askorbiinihappo (m-%)	Kullan saanto (mg)	Saantoprosentti (%)
1	95,9	91,1
2,5	97,2	92,3
5	95,3	90,5
7	96,4	91,6
10	98,2	93,3

10.3.3 Askorbiinihapon lisäysnopeuden vaikutus

Askorbiinihapolle valittiin lisäysnopeuksiksi lisäys kerralla, 30 sekunnissa, 5, 15 sekä 30 minuutissa. Lisäys suoritettiin peristalttisella pumpulla, joka kalibroitiin ennen varsinaisia testejä. Testiin valittiin 5 m-% askorbiinihappo, huoneenlämpö sekä 200 rpm sekoitusnopeus. Pelkistyminen tapahtui kuten suurimmassa osassa aiemmissa testeissä eli alussa muodostui selkeää ruskeaa saostumaa askorbiinihappofaasiin, jonka jälkeen alkoi erottua pienempiä saostumakasoja.

Kultasaostumat käsiteltiin tuttuun tapaan ja käsitellyt testin tulokset ovat esitetty taulukossa 15. Tuloksista nähdään, että kerralla syötetty askorbiinihappo johti alhaisempaan kullan saantoprosenttiin, noin 83 %. Muissa tapauksissa kullan saanto noudatti edellisten kokeiden tuloksia eli saanto oli hieman yli 90 %. Eri syöttönopeuksilla, kerrallaan syöttö pois lukien, ei siis nähty olevan vaikutusta kullan pelkistymiseen.

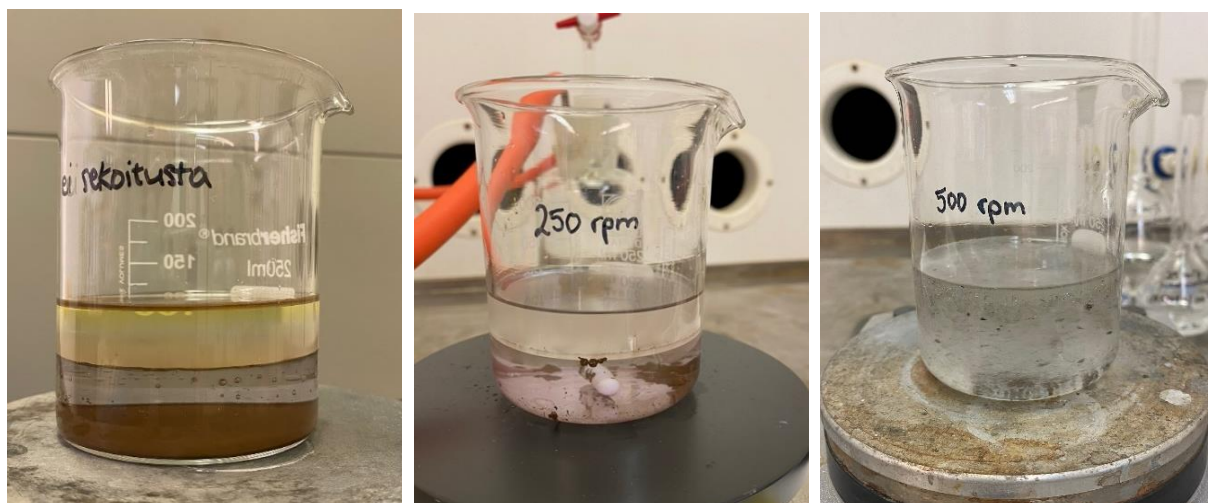
Taulukko 15. Askorbiinihapon syöttönopeuden optimoinnin tulokset

Syöttönopeus (min)	Syöttönopeus (ml min ⁻¹)	Kullan saanto (mg)	Saantoprosentti (%)
0 (kerralla)	-	90,7	83,8
0,5	130	98,8	91,3
5	13	99,6	92,0
15	4,3	101,9	94,1
30	2,2	101,2	93,5

10.3.4 Sekoituksen vaikutus

Sekoituksen optimointi suoritettiin ilman sekoitusta sekä 150, 200, 300 ja 500 kierrosnopeuksilla (rpm) magneettisekoittajalla. Askorbiinihappona käytettiin 5 m-% askorbiinihappoliuosta sekä lämpötilana huoneenlämpöä. Muut parametrit pidettiin samoina edellisiin testeihin nähden, ainoastaan ilman sekoitusta olleella testillä pelkistymisaikana pidettiin kaksi tuntia. Kaikissa pelkistyminen tapahtui totuttuun tapaan, mutta ilman sekoitusta pelkistyminen oli kuitenkin hitaampaa sekä suurin osa sakasta havaittiin laskeutuvan dekanterilas pohjalle (kuva 37). Lisäksi DBC faasi jäi hieman kellertäväksi toisin kuin muissa testeissä sekä muodostunut kultasaostuma oli paljon hienojakoisempaa. Toisessa

ääripäässä, sekoituksen ollessa 500 rpm, havaittiin sekoituksen aiheuttavan faasien sekoittumisen keskenään (kuva 37). Pelkistetty kulta käsiteltiin kuten aiemmissa testeissä.



Kuva 37. Kullan pelkistymisen ilman sekoitusta (vas.), maltillisella sekoituksella (kesk.) sekä nopealla sekoituksella (oik.).

Saadut kultasaannot ovat esitetty taulukossa 16. Saantoprosentit olivat pääosin 92–94 % välillä, mikä on linjassa edellisten testien kanssa. Ainoastaan 500 rpm sekoitusnopeudella, missä faasit sekoittuivat keskenään, jäi kulta saanto 84 %:iin. Tämä testipiste pois lukien ei sekoitusnopeudella nähty olevan merkittävää vaikutusta kullan saantoon.

Taulukko 16. Sekoituksen optimoinnin tulokset

Sekoituksen nopeus (rpm)	Kullan saanto (mg)	Saantoprosentti (%)
0	102	94,2
150	100,9	93,2
200	99,8	92,2
300	101,1	93,3
500	91,1	84,2

10.3.5 Kullan puhtaus

Kullan puhtaus määritettiin punnitsemalla pelkistettyä kultaa (kuva 38) 100 mg sekä liuottamalla se 10 ml:aan kuningasvettä. Kulta oli pelkistetty huoneenlämmössä, 7 m-% askorbiinihapolla sekä 100–200 rpm sekoitusnopeudella. Kullan puhtauden määrittäminen tehtiin kahdelle kultasaostumalle sekä näille molemmille tehtiin kolme rinnakkaista näytettä. Kullan liuettua kokonaan kuningasveteen, suodatettiin liuos suodatinpaperilla 20 ml mittapulloon ja

täytettiin merkkiin ultrapuhtaalla vedellä. Tästä tehtiin näytteet metallipitoisuuksien määrittystä varten.



Kuvat 38. Pelkistetty kulta tuhkistuksen jälkeen.

Kullan puhtaudeksi ensimmäiselle kultanäytteelle saatiin 98,9 % ja toiselle 98,8 %, joten kulta on erittäin puhdasta ja epäpuhtauksien määrä hyvin pientä. Kullan puhtaus laskettiin hyödyntämällä yhtälöitä (8) ja (9) sekä keskihajonnat yhtälöllä (4). Yksittäisten epäpuhtauksien osuudet olivat keskimäärin 0,02–0,4 % ja nämä aiheutuivat muun muassa alumiinista, kuparista, kalsiumista, kaliumista, sinkistä, boorista ja antimonia. Kullan puhtausasteet ovat esitetty taulukossa 17 rinnakkaistulosten keskiarvona sekä keskihajontana. Lisäksi merkittävimmät epäpuhtaudet ovat esitetty taulukossa.

Taulukko 17. Kullan puhtauden määrittämisen tulokset

Alkuaine	Kulta I saanto (%)	Kulta II saanto (%)
Au (%)	98,9 ± 0,2	98,8 ± 0,2
Al (%)	0,062 ± 0,008	0,06 ± 0,04
Cu (%)	0,05 ± 0,02	0,04 ± 0,02
Ca (%)	0,29 ± 0,06	0,28 ± 0,06
Fe (%)	0,04 ± 0,04	0,1 ± 0,2
K (%)	0,208 ± 0,02	0,4 ± 0,2
Zn (%)	0,05 ± 0,06	0,02 ± 0,03
B (%)	0,08 ± 0,02	0,05 ± 0,03
Si (%)	0,034 ± 0,003	0,02 ± 0,005
Ir (%)	0,1 ± 0,2	-
Sb (%)	0,044 ± 0,005	0,023 ± 0,005

11 Yhteenveto

Kirjallisessa osassa havaittiin kiertotalouden olevan merkittävänä osana raaka-aineiden kriittisyyden vähentämiseksi. Kiertotalouden mukaisesti sekundäärilähteitä hyödyntämällä voidaan syntyvän jätteen määrää vähentää sekä säästää väheneviä primaarilähteitä.^{12,13} Elektroniikkajäte on yksi optimaalinen sekundäärilähde raaka-aineille sen monipuolisen raaka-aineskaalan ansiosta. Hydrometallurgisten prosessien avulla voidaan elektroniikkajätteen sisältämistä piirikorteista kierrättää muun muassa kuparia ja kultaa selektiivisesti. Kupari voidaan erottaa muusta materiaalista esimerkiksi rikkihappoliuotuksen avulla 100 % saannolla ja kulta vastaavasti kuningasvesiliuotuksella 98 % saannolla.^{1,23} Lopuksi metallit voidaan ottaa selektiivisesti talteen esimerkiksi neste-nesteuutolla, ioninvaihdolla tai saostamalla.²⁰

Kokeellisessa osassa kullan talteenotto neste-nesteuutolla saatiin optimoitua, kuten työn alussa oli tavoiteltu. Neste-nesteuuton vesifaasina oli kuningasvesi, johon kulta oli liuotettu ja orgaanisena faasina dibutyylkarbitoli. Testien perusteella havaittiin, että raaka kuningasvesi voidaan laimentaa jopa 20 % asti ilman, että se vaikuttaa neste-nesteuuton tehokkuuteen eli kullan siirtyminen orgaaniseen faasiin pysyy 100 % saannossa. Orgaanisen faasin laimentaminen orgaanisilla faaseilla, kerosiinilla tai kloroformilla, ei havaittu toimiviksi tämän tutkielman testien perusteella. Tämän sijaan AO-suhdetta muuttamalla jopa 4:1 on kullan siirtyminen edelleen täydellistä ja tällöin dibutyylkarbitolin kulutus on vähäisempää. Lisäksi kullan pelkistyksessä osoitettiin pelkistuksen onnistuvan huoneenlämmössä sekä maltillisella sekoituksella (150–300 rpm). Askorbiinihapon vahvuudella ei näissä testeissä huomattu olevan merkittävää vaikutusta pelkistymiseen. Kulta saatiin pelkistettyä askorbiinihapolla noin 93 % saannolla ja kullan puhtauden ollessa 98,9 %.

Kullan pelkistyminen osoitettiin onnistuvan pienessä mittakaavassa erittäin hyvin optimoinnin seurauksena. Neste-nesteuutossa tavoitteet kuningasveden käsittelyn helpottamisesta sekä orgaanisen faasin pienemmän kulutuksen johtavista taloudellisista eduista saavutettiin. Lisäksi kullan pelkistys osoitettiin onnistuvan hyvin huoneenlämmössä, jolloin reaktiossa ei tarvita lämmitystä. Lisäksi pelkistys onnistuu hyvin myös laimeammalla askorbiinihapolla. Tulevaisuuden tavoitteena on tutkia, toimiiko kullan talteenotto optimoiduilla parametreilla pienen mittakaavan lisäksi myös suuremmassa mittakaavassa.

12 Kirjallisuusluettelo

1. Kaya, M., Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *J. Waste Manag.*, **2016**, 57, 64–90.
2. Bobba, S.; Carrara, S.; Huisman, J.; Mathieux, F. and Pavel, C., *Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - a Foresight Study*, 2020.
3. Ilyas, S.; Srivastava, R. R. and Kim, H., Gold recovery from secondary waste of PCBs by electro-Cl₂ leaching in brine solution and solvo-chemical separation with tri-butyl phosphate, *Journal of Cleaner Production*, **2021**, 295, 126389.
4. International Energy Agency, *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*, 2021.
5. Butterman, W. C. and Amey, E. B., *Mineral Commodity Profiles - Gold*, 2005.
6. Bond, G. C. and Thompson, D. T., Catalysis by Gold, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1999**, 41, 319–388.
7. Gold markets, <https://www.mining.com/markets/commodity/gold/> (10.2.2022).
8. Zhou, J.; Jago, B. and Martin, C., *Establishing the Process Mineralogy of Gold Ores*, 2004.
9. Norgate, T. and Haque, N., Using life cycle assessment to evaluate some environmental impacts of gold production, *J. Clean. Prod.*, **2012**, 29–30, 53–63.
10. Vesa, J., *Kriittiset metallit ja huoltovarmuus*, 2017.
11. European Commission, *Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020)*, 2020.
12. Sitra, *Kierrolla kärkeen - Suomen tiekartta kiertotalouteen 2016-2025*, 2016.
13. Euroopan Parlamentti, *Mitä kiertotalous on ja miksi sillä on merkitystä?* , <https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/economy/20151201STO05603/mita-kiertotalous-on-ja-miksi-silla-on-merkitysta> (16.2.2022).

14. Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E. Y. and Deveci, H., Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, **2012**, *25*, 28–37.
15. Tanskanen, P., Management and recycling of electronic waste, *Acta Mater.*, **2013**, *61*, 1001–1011.
16. Behnamfard, A.; Salarirad, M. M. and 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, *J. Waste Manag.*, **2013**, *33*, 2354–2363.
17. Sheng, P. P. and Etsell, T. H., Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia, *Waste Manag. Res.*, **2007**, *25*, 380–383.
18. Rao, M. D.; Singh, K. K.; Morrison, C. A. and Love, J. B., Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 4300–4309.
19. Marra, A.; Cesaro, A. and Belgiorno, V., Recovery opportunities of valuable and critical elements from WEEE treatment residues by hydrometallurgical processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2019**, *26*, 19897–19905.
20. Chagnes, A.; Cote, G.; Ekberg, C. and Nilsson, M., *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies*, 2016.
21. Gubta, C. K., *Chemical Metallurgy - Principles and Practice*, 2003.
22. Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S. ekhar; Ozgun, M.; Sahin, M. and Tuncuk, A., Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review, *J. Waste Manag.*, **2015**, *45*, 258–271.
23. Ding, Y.; Zhang, S.; Liu, B.; Zheng, H.; Chang, C.-C. and Ekberg, C., Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2019**, *141*, 284–298.
24. Bilesan, M. R.; Makarova, I.; Wickman, B. and Repo, E., Efficient separation of precious metals from computer waste printed circuit boards by hydrocyclone and dilution-gravity methods, *J. Clean. Prod.*, **2021**, *286*, 125505.

25. Dhanunjaya Rao, M.; Singh, K. K.; Morrison, C. A. and Love, J. B., Recycling copper and gold from e-waste by a two-stage leaching and solvent extraction process, *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 263, 1–7.
26. Kumar, M.; Lee, J.-C.; Yoo, K.; Kim, M.-S. and Jeong, J., Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs) Using Sulfuric and Nitric Acids, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2014**, 13, 2601–2607.
27. Cui, J. and Zhang, L., Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 158, 228–256.
28. Hilson, G. and Monhemius, A. J., Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?, *J. Clean. Prod.*, **2006**, 14, 1158–1167.
29. Jung, B. H.; Park, Y. Y.; An, J. W.; Kim, S. J.; Tran, T. and Kim, M. J., Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di-N-butyl ether (dibutyl carbitol), *Hydrometallurgy*, **2009**, 95, 262–266.
30. Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C. and Choppin, G. R., *Solvent extraction: Principles and practice*, 2004.
31. Kislik, V. S., *Solvent Extraction - Classical and Novel Approaches*, 2012.
32. Oshima, T.; Koyama, T. and Otsuki, A. N., A Comparative Study on the Extraction of Au(III) Using Cyclopentyl Methyl Ether, Dibutyl Carbitol, and Methyl Isobutyl Ketone in Acidic Chloride Media, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2021**, 39, 477–490.
33. Lu, P., Solvent extraction of gold(I) from alkaline cyanide solution by dibutylcarbitol (DBC) with n-octanol, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2008**, 83, 1428–1432.
34. Tributyl phosphate, 97 % | Sigma-Aldrich, https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/158615?gclid=Cj0KCQiA9OiPBhCOARIsAI0y71B3kjgNWmkEljHNwMSTBEzI2qi-fFaOMqiYIsI9AEcKRUQlaxjOaWkaAkt_EALw_wcB (2.2.2022).
35. de Dardel, F. O. and Haas, R., Ion Exchangers, *Ullmann's encycl. ind. chem.*, 2012, 474–545.

36. Cyganowski, P.; Jermakowicz-Bartkowiak, D. and Wilkowski, P., Recovery of precious metals on ion-exchange polymers, *Chemik*, **2013**, *67*, 317–324.
37. Zagorodni, A. A., *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*, 2007.
38. Nikoloski, A. N.; Ang, K. L. and Li, D., Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins, *Hydrometallurgy*, **2015**, *152*, 20–32.
39. Goc, K.; Kluczka, J.; Benke, G.; Malarz, J.; Pianowska, K. and Leszczyńska-Sejda, K., Application of Ion Exchange for Recovery of Noble Metals, *Minerals*, **2021**, *11*, 1188.
40. Hou, X.; Amais, R. S.; Jones, B. T. and Donati, G. L., Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, **2016**, 1–25.
41. Dean, J. R., *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, 2005.

Liitteet

Liite 1. ICP-OES mittaustulokset (mg l^{-1}) ennen sisäisen standardin käyttöä dibutyylikarbitolin laimennuksessa kerosiinilla kullalle, raudalle ja tinalle (taulukot 18–20)

ICP-OES mittaustulokset (mg l⁻¹) ennen sisäisen standardin käyttöä
dibutyylidikarbitolin laimennuksessa kerosiinilla kullalle, raudalle ja tinalle
(taulukot 18–20)

LIITE 1

Taulukko 18. Kullan tulokset

Kuningasveden vahvuus	DBC:n laimennussuhde	Kullan saantoprosentti orgaaniseen faasiin (%)	Kullan osuus orgaanisessa faasissa pesujen jälkeen (%)
20 % AR	1/8	0,5	-731,9
	1/4	5,0	-84,7
	1/2	72,7	43,5
60 % AR	1/8	24,4	68,3
	1/4	62,9	15,1
	1/2	96,6	49
100 % AR	1/8	42,2	43,8
	1/4	75,5	29,4
	1/2	91,5	66,7

Taulukko 19. Raudan tulokset

Kuningasveden vahvuus	DBC:n laimennussuhde	Raudan saantoprosentti orgaaniseen faasiin (%)	Raudan osuus orgaanisessa faasissa pesujen jälkeen (%)
20 % AR	1/8	6,9	87,8
	1/4	2,8	56,7
	1/2	0,8	-2743,7
60 % AR	1/8	70,8	97,6
	1/4	2,3	78,0
	1/2	0,0	-23491,6
100 % AR	1/8	-55,1	165,7
	1/4	-81,3	172,5
	1/2	-90,3	174,0

Taukukko 20. Tinan tulokset

Kuningasveden vahvuus	DBC:n laimennussuhde	Tinan saantoprosentti orgaaniseen faasiin (%)	Tinan osuus orgaanisessa faasissa pesujen jälkeen (%)
20 % AR	1/8	-0,2	642,7
	1/4	-4,5	-72,5
	1/2	-0,3	426,3
60 % AR	1/8	4,1	-106,4
	1/4	2,0	-53,5
	1/2	10,2	-4,3
100 % AR	1/8	11,6	-96,6
	1/4	9,8	-82,6
	1/2	6,7	-4,6