

Kuparin selektiivinen talteenotto piirilevystä

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

27.06.2023

Elina Porkka

Tiivistelmä

Tutkielman kirjallisessa osassa tutustutaan yleisesti tunnettuun metalliin kupariin, sen ominaisuuksiin ja käyttökohteisiin. Kupari on merkittävässä roolissa sähkö- ja elektroniikkalaitteiden piirilevyissä, sillä jopa 30 % piirilevyn sisältämästä metallista on kuparia. Kasvava sähkö- ja elektroniikkajätteiden määrä sekä raaka-aineiden kysyntä ovat lisänneet kiinnostusta piirilevyjen asianmukaiseen kierrätykseen ja käyttöön sekundäärisenä raaka-ainelähteenä. Piirilevyjen rakenteeseen ja kierrätysprosessiin tutustutaan käsittelemällä prosessin eri vaiheet, esikäsitteystä talteenottomenetelmiin.

Kokeellisessa osassa tutkittiin kahden eri liuoksen (17 ja 22) mahdollisuuksia kuparin selektiiviseen uuttamiseen piirilevyjätteestä sekä elektrolyysin käyttömahdollisuuksia kuparin talteenottoon liuoksista. Liuos 17 koostui ammoniumoksalaaatista, sitruunahaposta ja vetyperoksidista ja liuos 22 vastaavasti ammoniumoksalaaatista, EDTA:n dinatriumsuolasta ja vetyperoksidista. Liuosta 17 käytetään tykin piipun puhdistamiseen kuparijäämistä, minkä vuoksi haluttiin tutkia sen soveltuvuutta piirilevyjätteelle. Liuos 22 valittiin sen osoittamien aiempien kuparin liuotusominaisuuksien vuoksi. Liuotusolosuhteita optimoitiin tutkimalla liuotusajan, vetyperoksidipitoisuuden ja kiinteä-nestesuhteen vaikutusta liukenemiseen ja tuloksia verrattiin kuningasvesi- ja rikkihappoliuotuksiin. Tutkimuksessa optimoiduilla liuotusolosuhteilla saavutettiin kuningasvesiliuotukseen verrattuna 25 %:n kuparipitoisuus liuokselle 17 ja 15 %:n liuokselle 22. Elektrolyysin nopeutta sekä virranmäärää optimoitiin pH:n, suolalisäyksen ja lämmityksen avulla. Optimoiduilla olosuhteilla kuparin elektrolyyttiseksi saannoksi saavutettiin 85 % ja kupari sisälsi vain hyvin vähän epäpuhtauksia.

Esipuhe

Pro gradu -tutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopiston analyttisen kemian osastolla kevään 2023 aikana. Työn ohjaajana toimi Rose Matilainen ja kokeellista osuutta ohjasi lisäksi laboratorioinsinööri Antti Tiihonen. Tutkielmassa käytetyt tieteelliset julkaisut on haettu käyttäen Tampereen yliopiston Andor- ja Google Scholar hakukoneita. Hakusanoina käytettiin muun muassa *copper recovery*, *pcb*, *copper electrolysis* ja *hydrometallurgy*.

Haluan kiittää ohjaajani Rose Matilaista mielenkiintoisesta aiheesta, ohjauksesta ja joustamisesta kokeellisen osuuden aikataulun kanssa. Lisäksi haluan osoittaa kiitokseni kokeellisen osuuden ohjaajalle Antti Tiihoselle hyvästä ohjauksesta, neuvoista ja mielenkiintoisista keskusteluista. Erityiskiitoksen osoitan aviomiehelleni tuesta ja opintojeni sekä pro gradu -tutkielman mahdollistamisesta hänen huolehtiessa tyttärestämme ja arjesta kotona minun asuessa osan ajasta Jyväskylässä.

Tampereella 8.6.2023

Elina Porkka

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	v
KIRJALLINEN OSA	1
1 Johdanto	1
2 Kupari.....	2
2.1 Kuparin ominaisuuksia	2
2.2 Kuparin reaktiivisuus.....	3
2.3 Kupari piirilevyssä.....	4
2.4 Kuparin elektrolyysi	5
3 Piirilevyt.....	5
4 Sähkö- ja elektroniikkajätteiden kierrätys.....	7
4.1 Esikäsittely.....	9
4.2 Hydrometallurgia.....	11
4.2.1 Typpihappo	11
4.2.2 Rikkihappo.....	13
4.2.3 Ammoniakki	14
4.2.4 Rautaliuotus	15
4.2.5 Orgaaniset liuottimet.....	16
4.2.6 Syanidi	18
4.2.7 Halidit	18
4.2.8 Tiourea	20
4.2.9 Tiosulfaatti	21
4.3 Pyrometallurgia.....	22
4.3.1 Pyrolyysi	23
4.3.2 Sulatus.....	24
4.3.2.1 Kuparisulatus.....	24
4.3.2.2 Lyijysulatus	26
4.3.3 Muut menetelmät	26
4.4 Biometallurgia	27
4.5 Metallien talteenotto menetelmiä	29
4.5.1 Elektrolyysi	29
4.5.2 Saostus	32

4.5.3. Sementointi	33
4.5.4 Neste-nesteuutto.....	35
4.5.5 Ioninvaihto	37
4.6 Ei-metallisen jakeen käsittely	40
5 ICP-OES.....	42
KOKEELLINEN OSA.....	44
6 Työn tarkoitus	44
7 Materiaalit, reagenssit ja laitteistot.....	44
8 Tulosten käsittely	47
9 ICP-OES mittaukset	49
10 Liuotuskokeet.....	51
10.1 Vertailupitoisuudet	51
10.1.1 Kuningasvesiliuotus.....	51
10.1.2 Rikkihappoliuotus.....	52
10.2 Liuotuskokeet liuoksilla 17 ja 22.....	53
10.2.1 Liuotusajan vaikutus	53
10.2.2 Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus.....	57
10.2.3 Liuostilavuuden vaikutus	61
10.2.4 Liuotussarja.....	64
10.2.5 Näytteisiin muodostuneet saostumat.....	67
11 Kuparin talteenotto elektrolyysillä	71
11.1 Virtakäyrät	71
11.1.1 pH:n muutos	74
11.1.2 Suolalisäys	78
11.1.3 Lämmitys	80
11.2 Kvantitatiiviset elektrolyysit.....	81
12 Yhteenveto	84
Kirjallisuusluettelo	86
Liitteet	95

Käytetyt lyhenteet

AR	kuningasvesi
BA2	poltettu piirilevy
CEM	komposiittiepoksi
DCTA	diaminosykloheksaanitetraetikkahappo
DTPA	dietyleenitriamiinipentaetikkahappo
EDTA	etyleenidiamiinitetraetikkahappo
FR	palonestoaine
HEDTA	hydroksietyylietyleenidiamiinitrietikkahappo
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometri
M	mol/l
MA11	polttamaton piirilevy
m-%	massaprosentti
SBH	natriumboorihydridi
SE	Sähkö- ja elektroniikkalaite
v-%	tilavuusprosentti

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Monet maat ovat riippuvaisia teollisuuden kannalta ratkaisevien raaka-aineiden tuonnista. Mineraalien ja metallien maailman laajuinen kysyntä sekä raaka-aineiden hintavaihtelut ovat korostaneet niiden merkitystä maailmantaloudelle. Raaka-aineiden tuotanto primääriresursseista (malmit) on vielä pääosassa, mutta toissijaisten resurssien, kuten sähkölaite- ja elektroniikka (SE) romun kierrätys monipuolistaa raaka-ainehankintalähteitä. Elektroniikkaromun piirilevyt sisältävät taloudellisesti ja strategisesti tärkeitä metalleja, kuten kuparia.¹

Kupari on elintärkeä raaka-aine kaikilla teollisuuden aloilla. Suurin osa nykyisestä kuparista saadaan huonolaatuisista malmeista, jotka sisältävät kuparia vain noin 1 %. Kuparia tuottavat monet yritykset ympäri maailmaa. Sen primäärituotanto on vielä pääosassa, mutta sekundäärinen tuotanto on kasvanut tasaisesti. Nykyisin noin kolmasosa kuparista tuotetaan sekundäärisesti. Sekundäärisen tuotannon kasvua tukee myös sen taloudellinen kannattavuus, sillä kuparin kierrättäminen on usein halvempaa kuin uuden metallin valmistaminen malmista.²

Kuparin talteenotto piirilevyistä on taloudellisesti erittäin kiinnostavaa, sillä kuparilla on merkittävä arvo hyödykemarkkinoilla. Toinen talteenottoa tukeva tekijä on sen puhtausaste, sillä piirilevyistä saatu kupari on usein malmista saatua puhtaampaa. Talteenotossa suurena haasteena on vielä piirilevyjen materiaalien heterogeenisyys.³ Tällä hetkellä piirilevyjätteestä teollisesti talteen otetaan vain jalometalleja, kuten kultaa ja hopeaa.^{4a}

Tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään tarkemmin kuparia, sen käyttökohteita ja ominaisuuksia. Lisäksi syvennytään piirilevyjen rakenteeseen sekä niiden kierrätykseen esikäsittelystä metallien talteenottoon. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin kuparin liukenemistä piirilevyjätteestä kahdella eri liuottimella (17 ja 22). Liuos 17 koostui ammoniumoksalatista, sitruunahaposta ja vetyperoksidista ja liuos 22 vastaavasti ammoniumoksalatista, EDTA:n dinatriumsuolasta ja vetyperoksidista. Liuotusolosuhteita optimoitiin ajan, vetyperoksidipitoisuuden ja tilavuuden suhteen. Lisäksi tutkittiin elektrolyysin mahdollisuutta

kuparin selektiiviseen talteenottoon liuoksista ja optimoitiin elektrolyysin nopeutta pH:n, suolalisäyksen ja lämmityksen avulla.

2 Kupari

Ensimmäiset tiedot kuparin käytöstä ovat peräisin noin 6000 vuoden takaa (4000 eKr) Kaukasian alueelta.⁵ Nykyisin suurimmat kuparivarannot löytyvät Chilestä, Pohjois- ja Etelä-Amerikasta, Sambiasta, Perusta sekä Kongon demokraattisesta tasavallasta. Noin 90 % hyödynnettävistä kuparimalmeista ovat sulfideja, 9 % oksideja ja alle 1 % metallisia kuparimalmeja.²

Tärkeimmät kuparin käyttökohteet ovat johdot ja kaapelit, elektroniikka teollisuuden sovellukset sekä astiat, säiliöt ja vesiputket. Kupari on myös tärkeä seosaine, jota käytetään esimerkiksi messingissä (kupari-sinkki) ja pronssissa (kupari-tina).² Kupari on hyvä sähkönjohdin, minkä vuoksi sitä käytetään laajasti piirilevyissä. Sen pitoisuus piirilevyn koostumuksesta vaihtelee 5–27 % välillä.⁶

2.1 Kuparin ominaisuuksia

Kupari on punertavan ruskea, pehmeä ja helposti muokattava metalli, joka johtaa erinomaisesti lämpöä ja sähköä.² Sen kiderakenne normaalilämpötilassa on pintakeskeinen kuutio.⁷ Kuparin järjestysluku on 29 ja se kuuluu siirtymäalkuaineiden ryhmään 11 ja jaksoon 4, kullan ja hopean tavoin. Kuparin elektronikonfiguraatio on $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$ ja se sijaitsee d-lohkossa eli uloimmat elektronit sijaitsevat d-kuorella. Sillä on 26 isotooppia, joista kaksi on pysyviä, ^{63}Cu ja ^{65}Cu . Pysyvien isotooppien luonnolliset esiintymämäärät ovat 69,2 % ja 30,8 %.²

Kupari voi esiintyä hapetusasteilla 0, +1, +2 ja +3, Hapetusasteella +1 kupari muodostaa alkalimetallien kanssa samankaltaisia yhdisteitä elektronirakenteensa takia. Kupari voi luovuttaa uloimman s-kuoren elektroninsa, jolloin muodostuu kupari(I)-ioni. Täysi d-kuori suojaa s-kuoren elektronia p-kuorta huomattavasti enemmän, joten sen ensimmäinen ionisaatioenergia on vastaavien alkalimetallien ionisaatioenergiaa huomattavasti suurempi ja ionin säde pienempi. Vastaavasti toinen ja kolmas ionisaatioenergia ovat alkalimetalleja alhaisemmat, koska d-kuoren elektronit reagoivat uloimman p-kuoren elektroneja herkemmin. Tästä syystä se voi

luovuttaa elektroneja d-kuorelta, saada korkeampia hapetusasteita ja muodostaa kompleksiyhdisteitä.^{2,8}

Kuparin laajin reaktiokemia on hapetusasteella +2, mikä onkin sille tyypillisin hapetusaste. Se esiintyy harvoin hapetusasteella +3 tai yli. Kupari muodostaa yksinkertaisia suoloja useimpien anionien kanssa, pois lukien CN^- ja I^- anionit. Näiden kanssa se muodostaa kovalenttiset, veteen liukenemattomat Cu(I)-yhdisteet. Kuparin muodostamat suolat ovat usein vesiliukoisia ja muodostavat liulessaan tyypillisen sinisen värin, mikä aiheutuu syntyneistä $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -ioneista.^{2,9}

Kupari (II):n yleisimmät koordinaatioluvut ovat 4, 5 ja 6, mutta säännöllinen geometria on sille harvinaista. Jahn-Teller-efektin takia muodostuneet kompleksit ovat yleensä tasoneliöitä tai vääristyneitä oktaedreja. Tärkeimmät kupari (II):n muodostamat kompleksit ovat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ ja $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Vesiliuoksissa kupari(I) on erittäin epästabiili. Se voidaan kuitenkin stabiloida heikosti liukenevissa yhdisteissä tai kompleksoimalla ligandien kanssa. Vakaimpia kupari(I)-komplekseja ovat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Cu}(\text{tiourea})_3^+$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, CuCl_2^- ja CuBr_2^- . Kupari (III)-kompleksit ovat hyvin harvinaisia, sillä ne pelkistyvät helposti. Kaksi tunnettua kupari (III)-kompleksia ovat CuO_2^- ja CuF_6^{3-} .^{2,9}

2.2 Kuparin reaktiivisuus

Kupari muodostaa pysyviä komplekseja useimpien kompleksin muodostajien kanssa, joita ovat esimerkiksi etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA), diaminosykloheksaanitetraetikkahappo (DCTA), dietyleenitriamiinipentaetikkahappo (DTPA) ja hydroksietyylietyleenidiamiinitrietikkahappo (HEDTA). EDTA on yksi tunnetuimmista kompleksin muodostajista. Sillä on kuusi donoriatomia ja se muodostaa metallikationin kanssa viisirengasrakenteen.¹⁰ EDTA on hyvin epäselektiivinen reagenssi, sillä se kompleksoituu useiden di-, tri- ja tetra-arvoisten metallikationien kanssa.¹¹ Se muodostaa stabiilin 1:1 kompleksin kaikkien metallikationien kanssa metallin varauksesta riippumatta. EDTA:n muodostamat kompleksit ovat stabiileja häkkimäisestä rakenteesta johtua, jolloin metalli on tehokkaasti suojattu.¹⁰ EDTA:lla ja orgaanisilla hapoilla, kuten sitruuna-, viini- ja oksaalihapoilla, on korkea metallien uuttokyky.¹²

Kupari liukenee hyvin sekä väkevään että laimeaan typpihappoon vapauttaen typpioksidia tai -dioksidia hapon väkevyyden mukaan.² Se liukenee myös kuumaan, väkevään rikkihappoon ja

kuumaan väkevään suolahappoon. Ei-hapettaviin happoihin (esim. laimea suolahappo) kupari liukenee vain hapettimen läsnä ollessa (esim. happi),¹³ joten sitä voidaan käyttää ei-hapettavien happojen (etikkahappo, fosforihappo) hapettomissa tai vähähappisissa liuoksissa. Kuparin liukenemisnopeus on suurempi kuumissa ja väkevissä hapoissa kuin kylmissä ja laimeissa. Orgaaniset hapot syövyttävät kuparia huomattavasti enemmän kuin epäorgaaniset.¹⁴

Kupari ei liukene orgaanisissa aineissa, kuten eettereissä, ketoneissa, aldehydeissä, estereissä, alkoholeissa tai glykoleissa. Se kestää useimmat orgaaniset liuottimet, kun taas kiehuvat kosteat klooratut hiilivedyt (mm. hiilitetrakloridi, trikloorietyleeni) syövyttävät sitä, ellei hiilivetyjä ole stabiloitu neutralointiaineilla. Kupari ei liukene myöskään laimeisiin lämpimiin alkaliliuoksiin tai natrium- ja kaliumhydroksidiliuoksiin huoneenlämpötilassa. Ammoniumhydroksidi sekä ammoniakki ja ammoniumsuolojen vesiliuokset liuottavat kuparia. Myös syanidiliuokset liuottavat kuparia. Kupari ei liukene neutraalien suolojen liuoksiin (nitraatit, sulfaattit, natrium- ja kaliumkloridi) eikä hapettavien suolojen (esim. kromaattit) neutraaleihin tai alkaliliuoksiin. Kloridit, elohopea, elohopean suolat sekä monet hydrolysoituvat metallisuolat (erityisesti rauta(III)kloridi ja -sulfaatti) ja happamat suolat ovat syövyttäviä.¹⁴

2.3 Kupari piirilevyssä

Kupari on olennainen osa piirilevynrakennetta, sen poikkeuksellisten sähköisten ja termisten ominaisuuksien vuoksi. Se esiintyy pääasiassa alkuainemuodossa tai seoksena, ja sen tehtävänä on toimia signaalin ja lämmön välittäjänä.¹⁵ Piirilevyjen rakennetta kuvataan tarkemmin luvussa 3, mutta yleisesti piirilevyn metallit liukenevat seuraavassa järjestyksessä $Ba < As < Se < Cd < Ni < Al < Zn < Cu < Pd$ eli palladiumia lukuun ottamatta kupari liukenee kaikkein mieluiten.¹² Kupari voidaan liuottaa tehokkaasti hydrometallurgisesti esimerkiksi hapoilla tai ammoniakilla. Ammoniakkiliuokset ovat selektiivisempiä kuparin suhteen, mutta siitä huolimatta usein käytetään erilaisia happoja, pääasiassa rikkihappoa tai kuningasvettä. Yleensä liuotus suoritetaan vahvan hapettimen läsnä ollessa (Cl_2 , O_2 , H_2O_2 tai Fe^{3+}) liuotuksen tehostamiseksi. Happo-hapetin yhdistelmä erottelee ja saostaa jalometallit metallijauheesta, kuparin liuotessa happoon.^{16, 17} Piirilevyjen hydrometallurgiaa käsitellään laajemmin luvussa 4.2.

2.4 Kuparin elektrolyysi

Kupari voidaan käsitellä elektrolyytisesti neutraaleista tai emäksisistä liuoksista, mutta hyvin usein esimerkiksi malmien tapauksessa menetelmä vaatii happaman ympäristön (vetyionien läsnäolon). Kuparin normaalipotentiali on 0,345 V suurempi kuin vedyllä eli sen katodipotentiali on vetyä alhaisempi, jolloin se voidaan saostaa elektrolyysin avulla. Kuparin elektrolyysi rikkihappoliuksesta on käytetyin menetelmä, mutta muodostunut kupari on usein huokoista vapautuneen vedyn vaikutuksesta. Kuparin huokoisuus voidaan estää lisäämällä typpihappoa. Typpihapon lisäksi liuokseen tulee lisätä ureaa typpihapokkeen muodostumisen estämiseksi, sillä typpihapoke voi estää kuparin saostumisen.¹⁸

3 Piirilevyt

Elektroniikkaromun arvokkaimpia komponentteja ovat piirilevyt, joten niiden hyödyntäminen on strategisesti ja taloudellisesti järkevää.¹ Piirilevyjä löytyy kaikista elektronisista laitteista ja ne muodostavatkin suuren osan (2–22 %) elektroniikan kokonaispainosta. Tärkeimmät piirilevyjätteen lähteet ovat tietokoneet, matkapuhelimet ja tv-vastaanottimet.⁸

Piirilevyt ovat alustoja, joille komponentit (kuten puolijohdesirut ja kondensaattorit) asennetaan ja ne tarjoavat sähköiset liitännät komponenttien välillä. Piirilevy voi olla yksipuolinen, kaksipuolinen tai monikerroksinen ja fyysisiltä ominaisuuksiltaan joustava, jäykkä tai näiden yhdistelmä. Se koostuu kolmesta perusosasta: johtamaton alusta/laminaatti, johtavat piirit ja asennetut komponentit.^{19,20a,21} Piirilevytyyppejä on useita, kuten FR1, FR2, FR4, FR6, CEM1-CEM8 ja G10. Lyhenne FR tarkoittaa palonestoaineita, CEM komposiittiepokseja ja G lasikuitua. Piirilevytyypit eroavat käytettyjen vahvistus- ja hartsimateriaalien perusteella. Yleisimmin käytetyt laminaatit ovat FR2, FR4, CEM1 ja CEM3.^{4a} FR4-tyypin laminaatit ovat palamattomia monikerroksisia, lasikuidulla vahvistettuja epoksihartseja, jotka pinnoitetaan kuparilla. FR2-tyypin laminaatit ovat palamattomia, yksikerroksisia lasikuidulla tai selluloosapaperilla vahvistettuja fenolihartseja, jotka pinnoitetaan myös kuparilla.^{19,20a,22} CEM1-laminaatit ovat lasikuidulla vahvistettuja puuvillapaperi epoksihartseja ja CEM3-laminaatit lasikuidulla vahvistettuja kuitukangas epoksihartseja.^{4a}

CEM1-piirilevyt tarjoavat FR2-levyjä paremmat sähköiset ja fysikaaliset ominaisuudet, mutta niitä voidaan käyttää vain yksikerroksisina. CEM3-levyjä voidaan käyttää FR4-levyjen korvaajina, sillä ne sopivat hyvin läpivientireikien pinnoittamiseen, mutta ovat toisaalta kalleimpia piirilevyjä. FR4-levyt ovat erinomaisia monenlaisiin sovelluksiin niiden sähköisten-, mekaanisten- ja lämpöominaisuuksien vuoksi. Noin 90 % käytetyistä piirilevyistä ovat FR4-tyypin levyjä ja loput 10 % FR2- ja muita tyyppisiä. FR4-levyjä käytetään enimmäkseen arvokkaissa SE-laitteissa, kuten tietokoneissa ja tietoliikenne-elektroniikassa ja FR2-levyjä kodinelektroniikassa, kuten televisioissa ja leluissa.^{4a}

Piirilevyjen sisältämät materiaalit luokitellaan kolmeen ryhmään, orgaanisiin materiaaleihin, metalleihin ja keramiikkaan. Orgaaniset materiaalit koostuvat pääasiassa muoveista, mutta myös nailonia ja polyuretaania käytetään pieninä määrinä. Metallit koostuvat perusmetalleista (kupari, rauta, alumiini ja tina), harvinaisista metalleista (esim. tantaali, gallium) ja jalometalleista (kulta, hopea ja palladium), mutta mukana on myös ympäristölle vaarallisia metalleja, kuten kromia, elohopeaa, kadmiumia ja lyijyä. Piirilevyissä käytetyt keraamiset materiaalit ovat pääasiassa piidioksia ja alumiinioksia. Näiden lisäksi käytetään myös maa-alkalioksia ja bariumtitanaattia.^{19,20a}

Piirilevyn sisältämien materiaalien pitoisuudet vaihtelevat muun muassa tuotteiden käyttökohteiden ja tarvittavien sähkökomponenttien mukaan. Toistettavan ja edustavan näytteen saaminen elektroniikka jätteestä on haastavaa sen heterogeenisyyden vuoksi.¹ Etenkin epäorgaanisten aineiden pitoisuudet vaihtelevat ja esimerkiksi jalometalleja on suhteellisen vähän kupariin verrattuna.²³ Piirilevyn metallikoostumuksessa suurin pitoisuus onkin kuparilla.^{8,22} Taulukossa 1 on esitetty kootusti useamman lähteen ilmoittamat piirilevyn metallipitoisuudet.

Taulukko 1. Esimerkkejä piirilevyjen metallipitoisuuksista (yläindeksi %-merkissä kuvaa lähdettä).

Metalli	% ⁸	% ²³	% ¹	% ²¹
Cu	5,80	23,47	14,58	6–27
Al	7,20	1,33	6,04	2,0–7,2
Pb	2,35	0,99	24,9	1,0–4,2
Zn	0,21	1,51	1,67	0,2–2,2
Ni	0,26	2,35	0,34	0,3–5,4
Fe	2,19	1,22	12,23	1,2–8,0
Sn	1,63	1,54	1,67	1,0–5,6
Sb	-	-	-	0,1–0,4
Au/ppm	-	570	521	250–2050
Pt/ppm	-	30	-	5–30
Ag/ppm	720	3301	1820	110–4500
Pd/ppm	-	294	249	50–4000
Co/ppm	-	-	3580	1–4000

4 Sähkö- ja elektroniikkajätteiden kierrätys

Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden tuotanto on kasvanut nopeasti maailmassa, minkä seurauksena myös jätteiden määrä on lisääntynyt.²⁵ Uusien teknologioiden kehittyessä vanhemmat tekniikat vanhenevat ja laitteiden käyttöikä lyhenee.^{4b} Vuonna 2019 SE-jätettä syntyi maailmanlaajuisesti 53,6 miljoonaa tonnia, vuonna 2030 sitä arvioidaan syntyvän 74,7 miljoonaa tonnia^{4c} ja vuonna 2050 120 miljoonaa tonnia.^{4b} Vain noin viidesosa jätteestä kerätään ja kierrätetään asianmukaisesti. Sveitsiä pidetään SE-jätteen hallinnan esimerkkimaana, sillä yli 79 % maan markkinoille saatetuista sähkö- ja elektroniikkalaitteista päätyy asianmukaisesti kierrätykseen.^{4c}

Vielä ennen vuotta 1990 sähkö- ja elektroniikkajätteet loppusijoitettiin yleisjätteen tavoin kaatopaikoille. Nykyään sähkö- ja elektroniikkajäte luokitellaan vaarallisten jätteiden kategoriaan kiinteäksi jätteeksi ja se koostuu käytöstä poistetuista sähkö- ja elektroniikkalaitteista. Sähkö- ja elektroniikkalaitteiksi luokitellaan pienet ja suuret kodinkoneet (jääkaappi, pesukone), tieto- ja teknologialaitteet (tietokone, matkapuhelimet),

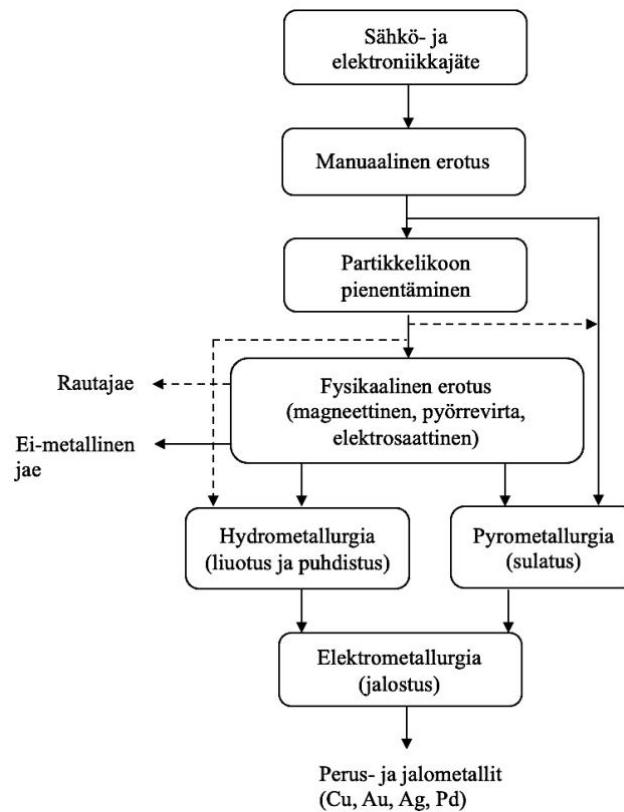
äänilaitteet (CD-soittimet, äänijärjestelmä) sekä videotuotteet (televisio, videokamera). SE-jätteiksi luokitellaan myös laitteiden valmistuksessa käytetyt komponentit, oheisvarusteet ja materiaalit.^{4c,25}

Sähkö- ja elektroniikkajätteen hallinta on maailmanlaajuinen haaste, mutta erityisesti kehitysmaissa ongelma on kehittyneitä maita suurempi. Kehittyneissä maissa on yleensä säädöksiä ja lakeja SE-jätteen turvallisesti käsittelystä.^{4c} Euroopan unioni onkin ottanut käyttöön direktiivit koskien sähkö- ja elektroniikkalaiteromua sekä vaarallisten aineiden rajoittamista hallitakseen jatkuvasti kasvavia jätemääriä.²⁵ Sähköisen jätteen sijoittaminen kaatopaikoille tai vienti ulkomaille hävitettäväksi eivät ole enää vaihtoehtona tiukkojen määräysten vuoksi, mikä onkin lisännyt elektroniikkajätteen asianmukaista kierrätystä.^{20b} Direktiivit velvoittavat laitteiden valmistajia järjestämään käyttöiän päähän tulleille sähkö- ja elektroniikkalaitteille asianmukaisen kierrätysmahdollisuuden.²⁵

Määräysten noudattamista on kuitenkin vaikea valvoa ja se on johtanut myös siihen, että kehittyneet maat ovat lähettäneet ei-toivottuja SE-jätteitä kehitysmaihin. Kehitysmailla ei kuitenkaan ole järjestelmällistä ohjelmaa jätteiden varastointiin, erotteluun tai hävittämiseen. Lisäksi lainsäädäntö ja/tai valvonta on puutteellista. Tämän takia kehitysmaissa on viimeisen kymmenen vuoden aikana havaittu negatiivisia seurauksia muun muassa ympäristössä ja ihmisten terveydessä. Kehitysmaiden ongelman ratkaisemiseksi on muodostumassa uusi kaupallinen jätteiden käsittelymalli, missä kehitysmaat lähettävät manuaalisesti puretut komponentit kehittyneisiin maihin jatkokäsittelyä varten.^{4c}

Kierrätys tekee elektroniikkajätteestä toissijaisen resurssin, mikä mahdollistaa materiaalien uudelleen käytön ja vähentää siten niiden ympäristövaikutuksia.²⁵ Lisäksi arvometallien esiintyminen elektroniikkajätteessä tekee niiden kierrätyksestä houkuttelevampaa ja taloudellisesti kannattavaa,^{20b} sillä eritoten platinaryhmän metallit on listattu kriittisiksi raaka-aineiksi Euroopan teollisuudelle.²⁶ Sähkö- ja elektroniikkajätteen materiaalin heterogeeninen ja monimutkainen luonne (metallien ja ei-metallien yhdistelmät, metallien monimuotoisuus) vaikeuttavat metallien talteenottoa.²⁵ Niiden sisältämät perusmetallit saadaan tehokkaasti talteen, kun taas jalometallien osuudesta vain noin 10–15 % ja harvinaisista maametalleista huonoimmillaan alle 1 %. Esikäsittelyllä on suuri merkitys jalometallien ja harvinaisten maametallien talteenoton tehokkuuteen, sillä ne päätyvät usein murskausprosessin aikana syntyvän hienojakoisimman pölyn mukana kaatopaikoille.²⁶

Jätteiden metallihävikki, ympäristövaikutukset ja jalometallilaatu vaikuttavat käsittelyprosesseihin, jotka perustuvat mekaanisiin, fysikaalisiin, pyrometallurgisiin tai hydrometallurgisiin prosesseihin.²⁵ Elektroniikkajätteen kierrätys voidaan karkeasti jakaa kolmeen vaiheeseen: esikäsittely, jalostus ja puhdistus.²⁷ Kuvassa 1 on esitetty esimerkki kaavio elektroniikkajätteen kierrätysprosessista.



Kuva 1. Esimerkkikaavio elektroniikkajätteen kierrätysprosessista²⁵ (kuva muokattu)

Metallien talteenottotekniikoiden hiili- ja materiaalijalanjäljillä on tärkeä merkitys sähkö- ja elektroniikkajätteen kierrätyksessä. Esikäsittelyllä on hydro- ja pyrometallurgia prosesseihin verrattuna suhteellisen pieni ympäristövaikutus. Hydrometallurgisen prosessin ympäristökuormitusta lisäävät käytettyjen liuottimien myrkyllisyys, saastuneiden nesteiden määrä ja jätevedet. Toisaalta taas tehokkaat jätevesien käsittelyprosessit laskevat ympäristökuormaa. Pyrometallurgiset prosessit tuottavat myrkyllisiä kaasuja ja aiheuttavat pölyongelmia.²⁵

4.1 Esikäsittely

Esikäsittelyllä pyritään erottelemaan metalliset osat ei-metallisista materiaaleista.²⁸ Ei-metallinen jae koostuu hartseista, lasikuidusta, keramiikasta, jakeisiin kiinnittyneistä

jäännösmetalleista ja muista lisäaineista.^{20a,21b} Purkamisprosessi mahdollistaa eri materiaalien uudelleen käytön tai ohjaamisen kierrätysprosessiin. Lisäksi sen avulla voidaan poistaa vaaralliset komponentit ja esirikastaa arvometalleja.²⁵ Partikkelikoolla on olennainen rooli SE-jätteen käsittelyssä ja se riippuu valitusta talteenotto-prosessista. Pyrometallurgisessa prosessissa voidaan käyttää karkeampaa materiaalia, kun taas hydrometallurginen prosessi vaatii hienojakoisen materiaalin metallien tehokkaan talteenoton varmistamiseksi. Tärkein haittatekijä fyysisissä erotusprosesseissa on metallihäviöt, jotka ovat seurausta metallien päätyemisestä hienojakoisen pölyn mukana kaatopaikoille ja kiinnittymisestä piirilevyjen muihin materiaaleihin.^{4b,25}

Esikäsitteily alkaa usein mekaanisella purkamisella ja hienonnuksella. Manuaalinen purku on vielä pääasiallinen purkutapa, mutta kiinnostus automaattiseen ja puoliautomaattiseen purkuun on nousussa piirilevyjen kierrätyksen kasvaessa. Purkamisen alussa komponentit irrotetaan, lajitellaan ja käsitellään erikseen. Piirilevyt murskataan silppureilla ja hummermyllyillä haluttuun partikkelikokoon. Silppureissa terävät leikkuuterät pyörivät akselilla sähkömoottorin avulla ja leikkaavat jätteen pienemmiksi paloiksi. Silppurin jälkeen jättemateriaali ohjataan myllyihin, joissa akseleilla pyörivät vasarat hienontavat materiaalin edelleen pienemmäksi.^{4b}

Purkamisen ja hienonnuksen jälkeen materiaalit usein erotellaan. Sähkö- ja elektroniikkajätteiden sisältämien materiaalien erilaiset fysikaaliset ominaisuudet mahdollistavat niiden tehokkaan erottelun. Fysikaalisiin ominaisuuksiin perustuvia erotusmenetelmiä ovat esimerkiksi painovoima-, magneettinen- ja sähköstaattinen erotus.^{4b,25} Painovoimaerotus perustuu metallien ja muiden materiaalien tiheyseroihin ja se soveltuu erinomaisesti SE-jätteen käsittelyyn, sillä metallien tiheys on ei-metalleja suurempi. Erilaisia painovoimaerottimia (jigit, spiraalit, ravistelupöydät, siksak-luokittimet) on saatavana teollisessa mittakaavassa SE-jätteen käsittelyyn.^{4b}

Magneettista erottelua käytetään ferromagneettisten alkuaineiden, kuten raudan ja nikkelin poistamiseen ja sen toiminta perustuu alkuaineiden erilaiseen käyttäytymiseen magneettikentässä. Magneettierotin koostuu voimakkaasta/heikosta kesto- tai sähkömagneetista ja kuljettimesta, jonka tehtävänä kuljettaa hiukkasia magneettikentän läpi. Sähköstaattinen erotus on yksi käytetyimmistä erotustekniikoista metallien (kupari) erottamiseksi ei-metallisesta (muovit) jakeesta ja se perustuu aineiden sähkönjohtavuuksien eroon. Aineiden hiukkaset ladataan ionipommituksen, kitkavarauksen tai pyörrevirran avulla,

minkä jälkeen ne erotellaan. Esikäsitellyn jälkeen metallinen jae käsitellään hydro-, pyro- tai biometallurgisesti.^{4b}

4.2 Hydrometallurgia

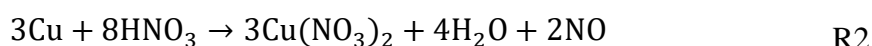
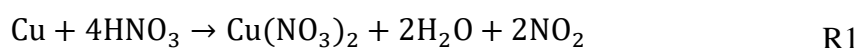
Hydrometallurgiset prosessit ovat lupaavia sähkö- ja elektroniikkaromujen käsittelymenetelmiä, sillä niiden kustannukset ja ympäristövaikutukset ovat vähäisiä. Mekaaninen esikäsitely on usein välttämätön ennen hydrometallurgista prosessia, sillä painetuissa piirilevyissä metallielementit ovat usein peitettynä tai kapseloituna muovi tai keraamisilla materiaaleilla. Metallit ovat usein piirilevyissä natiivimuodossa ja/tai seoksina, jolloin tehokkain uutosprosessi saadaan aikaan hapettavilla olosuhteilla.²⁵ Hydrometallurgia kattaa metallien liuotuksen kiinteistä jäännöksistä happo- tai emäsluosten avulla ja metallionien talteenoton uuttoliuoksista.²⁶

Käytetyn liuottimen valintaa vaikuttavat useat tekijät, kuten selektiivisyys, reagenssin hinta ja uudelleenkäytettävyys.²⁹ Metallien hydrometallurgista talteenottoa on tutkittu laajasti käyttämällä erilaisia liuottimia, kuten suolahappoa, rikkihappoa, typpihappoa, fluoroboorihappoa, tiosulfaattia, tioureaa ja halogenidejä. Hapettimen läsnäoloa on tutkittu muun muassa vetyperoksidin, kloridi-ionien ja hapen avulla.³⁰ Happoliuottamista hapettimen läsnä ollessa käytetään laajasti kuparin ja muiden perusmetallien talteenotossa ja syanidia, halogenidia, tioureaa sekä tiosulfaattia jalometallien talteenotossa.²⁵ Korkeiden perusmetallipitoisuuksien (kuten kupari) vuoksi hydrometallurgia suoritetaan usein useammassa vaiheessa, sillä perusmetallit voivat haitata jalometallien talteenottoa kuluttamalla liuotinta ja pidentämällä liuotusaikaa.²⁸ Lisäksi esimerkiksi kuparin täydellinen uutto piirilevyjätteestä vaatii usein useamman liuotusvaiheen.²⁶ Muita hydrometallurgisia erotusmenetelmiä ovat esimerkiksi kalvoerotus, adsorptio aktiivihiilellä ja ioninesteillä.³¹ Piirilevyjen hydrometallurgiaa käsitellään tarkemmin seuraavissa luvuissa, joissa esitellään aiempia tutkimuksia liuotinkohtaisesti.

4.2.1 Typpihappo

Typpihappo on voimakkaasti hapettava happo, jota käytetään erityisesti perusmetallien liuottamiseen piirilevystä.^{28,29} Sen selektiivisyys kuparin, tinan ja lyijyn liuottamiseen on rikki-, suola- ja bromivetyhappoa suurempi. Lisäksi alhainen hinta ja uudelleenkäytettävyys lisäävät typpihapon houkuttelevuutta talteenotossa.²⁹ 2–3 M typpihapolla piirilevystä on mahdollista

saada kuparia erittäin hyvällä saannolla. Liuotuksessa muodostuu kuitenkin merkittävä määrä NO_x-kaasuja, jotka tulisi kierrättää tuoreeksi typpihapoksi niiden ympäristövaikutusten minimoimiseksi.²⁸ Kupari reagoi typpihapon kanssa reaktioyhtälöiden R1 ja R2 mukaisesti, muodostaen kuparinitraattia ja typpidioksidia tai -monoksidia käytetyn hapon vahvuuden mukaan.³²



Rao *et al.*²⁸ ovat tutkineet typpihappoliuotusta lievemmillä olosuhteilla (matalassa lämpötilassa) minimoidakseen kaasujen syntyä. Tutkimuksessa kuparin saannoksi saatiin 99,9 % käyttäen 3 M typpihappoa, 30 °C lämpötilaa, 2 tunnin sekoitusta 500 rpm sekoitusnopeudella ja massatiheytenä 50 g/l. Näyttemateriaalina oli matkapuhelimien piirilevyjä, jotka oli mekaanisesti jauhettu. Kuparin lisäksi typpihappoon liukenivat myös nikkeli, lyijy, kadmium, alumiini, sinkki ja palladium sekä vähäisessä määrin hopeaa ja tinaa.²⁸

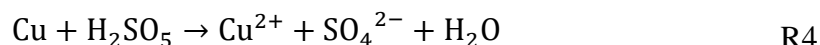
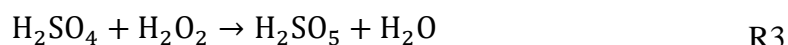
Le *et al.*³² liuottivat piirilevyjä typpihappoon ja tutkivat lämpötilan, massantiheyden ja typpihappopitoisuuden vaikutusta kuparin liukenemiseen. Tutkimuksessa näyttemateriaalina käytettiin tietokoneiden jauhettua piirilevyä, joka oli kooltaan 1000–63 µm. Lämpötilan noustessa 30 °C:sta 60 °C:een, kuparipitoisuus kasvoi 97,7 prosentista 99,9 prosenttiin. Myös massantiheyden nousulla oli vaikutusta liukenemiseen: kupari pitoisuus kasvoi massapitoisuuden noustessa 120 g/l saakka, minkä jälkeen se laski. Tutkimuksessa typpihappopitoisuus vaihteli 1,25–7,5 M. Happopitoisuuden noustessa 3,5 M, kuparin uuttoprosentti kasvoi 72,3:sta 99 %:iin. Optimaalisiksi kuparin liuotusolosuhteiksi tutkimuksessa valittiin 3,5 M typpihappo, 50 °C lämpötila, 300 rpm sekoitusnopeus yhden tunnin ajan 120 g/l massatiheydellä.³²

Dutta *et al.*³³ ovat tutkineet kuparin liuotusta typpihappoon piirilevyjätteestä ja optimoineet liuotusolosuhteita happopitoisuuden, lämpötilan, massantiheyden ja sekoitusajan suhteen. Materiaalina tutkimuksessa käytettiin murskattuja (2 mm) tietokoneiden piirilevyjä ja liuotuskokeet suoritettiin suljetussa, jäähdyttimellä varustetussa lasireaktorissa. Muodostuneet NO_x-kaasut kondensoitiin nesteeksi jäähdyttimen avulla. Happopitoisuudella on merkittävä vaikutus metallien liukenemiseen ja tutkimuksessa kuparipitoisuuden havaittiin kasvavan

typpihappopitoisuuden noustessa 0,5 M:sta 3 M:iin, myös raudan ja lyijyn talteenotto prosentit kasvoivat. Happopitoisuuden kasvu lisää reaktionopeutta H^+ -ioni pitoisuuden kasvaessa. Massantiheys vaikuttaa myös metallien liukenemiseen, joten liuotuksia testattiin eri massantiheyksillä (25–300 g/l). Tutkijat havaitsivat kuparin liukenemisen vähenevän massantiheyden kasvaessa. Samoin kävi myös muiden metallien, kuten raudan ja lyijyn kohdalla. Lämpötilan nousun ja reaktioajan pidentymisen havaittiin lisäävän metallien liukenemisnopeutta ja talteenotto prosenttia. Tutkimuksessa saavutettiin noin 92 % kuparin talteenotto 3 M typpihappopitoisuudella, 75 °C lämpötilassa, 75 g/l massantiheydellä ja 2 tunnin sekoitusajalla. Kaksivaiheisella liuotuksella samanlaisilla olosuhteilla saavutettiin 99,9 % kuparin talteenotto.³³

4.2.2 Rikkihappo

Rikkihappoa voidaan käyttää myös metallien talteenottoon piirilevyjätteestä,²⁶ sillä sulfaatti-ionilla on korkea affiniteetti metalli-ioneihin. Sen liuotustehokkuutta piirilevyjätteelle on tutkittu paljon, jotta se voisi korvata myrkyllisten kuningasveden ja syanidin käytön.³⁴ Rikkihappoliuotuksen jäännös menee kuitenkin usein syanidi- tai tiourealiuotukseen jalometallien talteenottoa varten.³⁵ Rikkihapon liuotustehokkuutta parannetaan usein vahvalla hapettimella, kuten vetyperoksidilla.²⁶ Rikkihappo muodostaa vetyperoksidin kanssa peroksisulfaattihapon reaktioyhtälön R3 mukaisesti. Muodostunut peroksisulfaattihappo toimii vahvana hapettimena liuottaen metalleja sulfaatteina. Reaktioyhtälössä R4 on esitetty esimerkkinä kuparin liukeneminen peroksisulfaattihappoon. Ylimääräinen vetyperoksidi hajoaa vedeksi ja hapeksi reaktioyhtälön R5 mukaisesti.³⁶



Hossain *et al.*³⁴ ovat tutkineet rikkihapon käyttöä kuparin talteenotossa. Tutkimuksessa selvitettiin pH:n (2–8), lämpötilan (40–80 °C), happopitoisuuden (0,1–1,0 M) ja liuotusajan (15–90 min) vaikutusta kuparin liukenemiseen. Optimaalisin liuotustehokkuus tutkimuksessa saavutettiin pH:ssa 5, lämpötilassa 80 °C ja 90 minuutin liuotusajalla. Rikkihappopitoisuuden

noustaessa 0,1–0,5 M kuparipitoisuuden havaittiin lisääntyvän, mutta yli 0,5 M jälkeen kuparipitoisuus ei enää merkittävästi kasvanut.³⁴

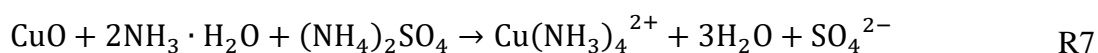
Yang *et al.*³⁷ ovat tutkineet kuparin liuottamista rikkihappoon huoneenlämpötilassa vetyperoksidin läsnä ollessa. Tutkimuksessa selvitettiin ajan, kiinteä-nestesuhteen, lämpötilan, hiukkaskoon, Cu(II)-ionien läsnäolon sekä rikkihappo- ja vetyperoksidipitoisuuden vaikutusta kuparin määrään. Kuparin talteenotto lisääntyi rikkihappopitoisuuden kasvaessa 15 % ja vetyperoksidipitoisuuden 3 % asti, joiden jälkeen se pysyi vakiona. Kupari(II)ionien läsnäolo ei vaikuttanut talteenoton nopeuteen ja kuparin saanto laski alle 80 % kupari(II)ioni pitoisuuden noustaessa yli 13 g/l. Lisäksi he havaitsivat kiinteä-nestesuhteen laskun lisäävän talteenottoa. Lämpötila lisäsi reaktionopeutta ja vetyperoksidin hajoamista, mutta ei talteenottoa. Liuotusajan pidentyessä kuparin saanto nousi, mutta saavutti huippunsa noin 3 tunnin kohdalla. Tutkimuksen perusteella optimaalisimmat olosuhteet kuparin liuotukseen piirilevyjätteestä ovat 15 m-% rikkihappoliuos 3 % vetyperoksidilla, 1/10 kiinteä-nestesuhde, huoneenlämpötila, 3 tunnin liuotusaika ja 0,5–1 mm hiukkaskoko.³⁷

Rajahalme *et al.*³⁸ tutkivat optimaalisia liuotusolosuhteita kuparin liuottamiseksi piirilevyjätteestä vetyperoksidia sisältävällä rikkihapolla. Lisäksi he tutkivat liuottimen kierrättämismahdollisuutta viidellä liuotus-elektrolyysisyklillä. Näyttemateriaalina oli 0,5 mm poltettua piirilevyä. Tutkimuksessa täydellinen (99,5 %) kuparin liuotus saavutettiin 3,6 M rikkihapolla, missä oli 6 % vetyperoksidia, kiinteä-nestesuhteena 75 g/l ja 186 minuutin uuttoaika 20 °C lämpötilassa tai 1 tunnin uuttoaika 600 °C lämpötilassa. Liuoksen kierrättämismahdollisuuksien havaittiin olevan hyvä pienellä happolisäyksellä, mutta vetyperoksidia jouduttiin lisäämään jokaisen liuotuksen alussa alkupitoisuus sen hajotessa täydellisesti.³⁸

4.2.3 Ammoniakki

Ammoniakkiliuotusta on pidetty erittäin selektiivisenä kuparille verrattuna muihin liuottimiin ja sillä saadaankin talteen yli 90 % piirilevyn kuparista. Ammoniakin kulutus on kuitenkin suurta kuparin talteenotossa, sillä muun muassa sinkki ja nikkeli muodostavat myös ammoniakkikomplekseja. Metallien talteenotto piirilevyistä ammoniakilla riippuu niiden muodostamien ammoniakkikompleksien pysyvyydestä. Kupari ja sinkki muodostavat pysyviä komplekseja, kun taas nikkelin ammoniakkikompleksit ovat heikompia.³⁹

Pinho *et al.*³⁹ ovat tutkineet ammoniakkiammoniumsulfaattiliuosta kuparin talteenottoon piirilevystä vetyperoksidin läsnä ollessa. Vetyperoksidin vaikutuksesta kupari hapettuu kuparioksidiksi (reaktioyhtälö R6), joka reagoi muodostaen ammoniakkikompleksin (reaktioyhtälö R7). Tutkimuksessa saavutettiin yli 90 % saannot kuparille ja sinkille kaksinkertaisella stoikiometrisellä määrällä ammoniakkia, 1 M vetyperoksidilla ja 1/40 kiinteä- nestesuhteella. Myös sekoituksella havaittiin olevan vaikutusta liuotustehokkuuteen.³⁹



Shi *et al.*⁴⁰ ovat tutkineet kuparin liuotusta piirilevystä ammoniakkiammoniumkloridi - liuoksella. Tutkimuksessa käytettiin ammoniakin eri pitoisuuksia (1–5 M), 2 M ammoniumkloridia, 1/80 kiinteä- nestesuhdetta, 45 °C lämpötilaa ja 300 rpm sekoitusnopeutta. He havaitsivat, että uuttoaika, hiukkaskoko ja ammoniakkipitoisuus vaikuttavat merkittävästi kuparin liukenemiseen. Korkein kuparin liuotusnopeus tutkimuksessa saavutettiin 3 M ammoniakkiliuoksella, pienellä hiukkaskoolla ja 40 min liuotusajalla.⁴⁰

4.2.4 Rautaliuotus

Rautaliuotus on hyvin tunnettu hydrometallurginen tapa, jota voidaan soveltaa myös metallien talteenotossa piirilevyistä. Rauta(III)ioni on voimakas hapetin, jota voidaan käyttää sulfaattitai kloridiväliaineissa. Sulfaattipohjaisia rautaa sisältäviä hydrometallurgisia prosesseja on käytetty menestyksekkäästi kuparimineraaleihin teollisessa mittakaavassa, mutta tutkimuksia piirilevyjätteelle on vielä hyvin vähän.⁴¹ Rauta(III)ioni reagoi metallin kanssa muodostaen rautametallia ja metalli-ioneja. Mikrobeja käytetään usein regeneroimaan rautaliuos, jolloin metallien talteenotosta saadaan jatkuva prosessi.⁴²

Yazici ja Deveci⁴¹ ovat tutkineet kuparin ja muiden metallien (Ni, Ag ja Pd) talteenottoa piirilevyjätteestä rautasulfaattiliuoksella. Tutkimuksessa selvitettiin rikkihappo- (0,05–1 M) ja rautaionipitoisuuden (0,05–0,5 M), lämpötilan (20–80 °C) sekä kiinteä- nestesuhteen (1–15 %) vaikutusta metallien liukenemiseen. Lisäksi ilman syöttämistä (2 l/min) sekä vetyperoksidi- ja kloridilisäystä (25,6–116,5 g/l) tutkittiin erillisissä kokeissa. Näyttemateriaalina tutkimuksessa

käytettiin tietokoneiden murskattuja (1 mm hiukkaskoko) piirilevyjä ja liuotukset suoritettiin suljetuissa lasireaktoreissa käyttäen 675 rpm sekoitusnopeutta.⁴¹

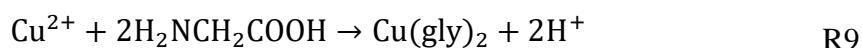
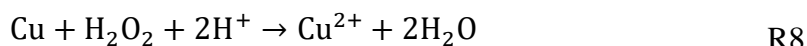
Tutkimuksessa kuparin liukenemisen havaittiin olevan hyvin nopea reaktio, sillä se tapahtui 5–15 minuutin kuluttua liuotuksen aloituksesta. Metallien liukenemista lisäsivät rikkihappo- ja rautaionipitoisuuden sekä lämpötilan kasvu, kiinteä-nestesuhteen kasvu taas heikensi kuparin liukenemista. Tutkimuksessa saavutettiin > 98 % kuparin, 93 % nikkelin, 69,4 % palladium ja 21,4 % hopean talteenotto käyttäen 0,5 M rautaionipitoisuutta, 1 M rikkihappoa, 80 °C lämpötilaa ja 1/100 kiinteä-nestesuhdetta 120 minuutin ajan. Hapen ja vetyperoksidin lisäämisellä havaittiin olevan positiivisia vaikutuksia kuparin liukenemiseen, erityisesti korkeammassa kiinteä-nestesuhteissa. Kloridilisäys paransi erityisesti hopean ja palladiumin talteenottoa. Tutkimuksien perusteella voitiin päätellä rauta(III)ionien happamassa sulfaattiväliaineessa sopivan hyvin piirilevyjen metallien liuotukseen käyttäen hapetin sen regeneroimiseen.⁴¹

4.2.5 Orgaaniset liuottimet

Orgaanisia happoja pidetään ympäristöystävällisinä liuottimina, sillä ne ovat biohajoavia ja liuotuksen seurauksena syntyvien jätteiden käsittely on helppoa. Niitä voidaan käyttää metallien selektiiviseen talteenottoon elektroniikkajätteestä, mutta tutkimukset ovat vielä alkuvaiheessa ja julkaisujen määrä on rajallinen. Orgaaniset hapot liuottavat metalleja luovuttamalla protoneja tai toimimalla ligandeina. Orgaaniset hapot, kuten sitruunahappo, muodostavat komplekseja metallien kanssa, lisäten siten metallin liukoisuutta. Metallien talteenottoon elektroniikkajätteestä on tutkittu erilaisia orgaanisia happoja, muun muassa sitruuna-, oksaali-, glukoni-, omena- ja maitohappoa. Lisäksi lisähapettimen käyttöä on tutkittu vetyperoksidin avulla.⁴³

Lisinska *et al.*⁴³ ovat tutkineet sitruuna-, etikka-, muurahaishapon, omena- ja maitohapon (0,5 M) käyttöä piirilevyn metallien liuottamiseen 42 °C lämpötilassa, 1/4 kiinteä-nestesuhteella neljän tunnin liuotusajalla. Näyttemateriaalina tutkimuksessa käytettiin matkapuhelinten murskattuja piirilevyjä. He havaitsivat sitruuna- ja omenahapon liuottavan tinaa (23 %, ja 17 %, vastaavasti), sitruuna-, maito-, etikka ja muurahaishapon liuottavan sinkkiä (9,64 %, 10,43 %, 10,90 % ja 11,42 %, vastaavasti) ja muurahaishapon myös alumiinia (22 %). Orgaanisten happojen käyttö ilman hapetinta ei kuitenkaan tuottanut hyviä talteenottoprosentteja.⁴³

Viime vuosina on tehty enemmän tutkimuksia kuparin liuottamisesta orgaanisiin liuottimiin.^{16,17} Shi *et al.*⁴⁰ ovat tutkineet kuparin liuotusta piirilevystä glysiini-vetyperoksidi liuoksella. Liuotukseen tutkimuksessa käytettiin glysiiniä eri pitoisuuksilla (0,2–1,0 M), 30 % vetyperoksidia, 1/80 kiinteä-nestesuhdetta, 45 °C lämpötilaa ja 300 rpm sekoitusnopeutta. Kupari reagoi vetyperoksidin kanssa muodostaen kupari(II)ioneja (reaktioyhtälö R8), mitkä reagoivat glysiinin kanssa muodostaen kupariglysiinikompleksin (reaktioyhtälö R9). Liuotusajalla, piirilevyn hiukkaskoolla ja liuottimen pitoisuudella oli merkittävä vaikutus kuparin liukenemiseen. Optimaalisimmat olosuhteet kuparin liukenemiseen saavutettiin 0,6 M glysiinillä, pienellä hiukkaskoolla (0,074 mm) ja 40 min liuotusajalla.⁴⁰



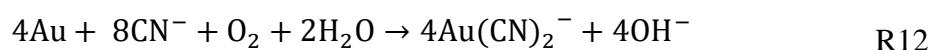
EDTA:n käyttöä sähkö- ja elektroniikkalajätejätteen hydrometallurgiaan on tutkittu vielä varsin vähän mutta myös onnistuneita liuotuksia (noin 90 % talteenotto) on raportoitu. EDTA on ympäristöystävällinen, vihreän kemian periaatteita tukeva reagenssi. Lisäksi se on taloudellisesti houkutteleva muun muassa uudelleenkäytettävyyden vuoksi. EDTA:n käyttö piirilevyjätteelle vaatii kuitenkin vielä lisätutkimuksia optimaalisten olosuhteiden löytämiseksi.⁴⁴

Yousefzadeh *et al.*⁴⁴ ovat tutkineet EDTA:n dinatriumsuolan käyttöä kuparin liuotukseen piirilevystä. EDTA voi reagoida sekä metallisen (reaktioyhtälö R10) että oksidimuodossa (reaktioyhtälö R11) olevan kuparin kanssa muodostaen vahvoja komplekseja. Tutkimuksessa liuotuskokeet suoritettiin eri reaktioajoilla (10–120 min), lämpötiloilla (25–90 °C) ja liuotin pitoisuuksilla (0,1–3 M). Liuotuskokeet osoittivat pienten EDTA-pitoisuuksien nopeuttavan kuparin talteenottoa, sillä pitoisuuden kasvaessa kuparin liuotusteho heikkeni rajusti. Tutkimuksessa saavutettiin 0,36 M EDTA-pitoisuudella, 90 °C lämpötilalla ja 120 min liuotusajalla 88,23 % kuparin talteenotto.⁴⁴



4.2.6 Syanidi

Syanidia on käytetty kaivosteollisuudessa jo yli vuosisadan kullan ja hopean liuottamiseen. Sen soveltuvuutta piirilevyjätteelle on tutkittu ja sen onkin todettu tarjoavan parhaan taloudellisen toteutettavuuden jalometallien talteenotolle elektroniikkajätteestä. Syanidin käyttö vaatii hapettimen, kuten hapen, käytön. Kulta liukenee syanidiliuokseen muodostaen syanoauraatti-ioneja reaktioyhtälön R12 mukaisesti.^{27,45} Kullan liukenemiseen vaikuttavat olennaisesti happi- ja syanidipitoisuus, pH, lämpötila, sekoitusnopeus, kiinteä-nestesuhde ja muiden metallien läsnäolo. Kullan liukeneminen syanidiin hapen läsnä ollessa on hyvin hidaskäyttöprosessi, minkä vuoksi 3-nitrobensoisulfonihapon natriumsuolaa käytetään usein kasvattamaan reaktionopeutta.⁴⁵

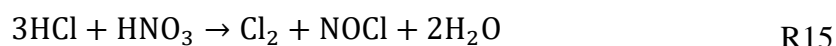
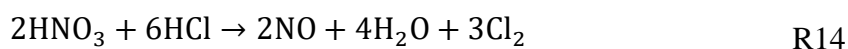
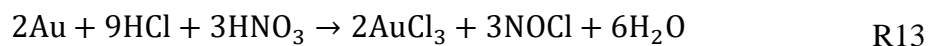


Syanidi-ioni voi olla liuoksessa komplekseina, vapaana syanidina tai yksinkertaisina yhdisteinä.³⁵ Liuoksen pH:n ollessa yli 9 puolet syanidin kokonaismäärästä on vapaita syanidi-ioneja ja puolet myrkyllistä vetysyanidia. pH: laskiessa alle 9 myrkyllisen vetysyanidin osuus kasvaa, minkä vuoksi syanidia tulee käyttää vain yli 9 pH:ssa.⁴⁵ Myös muut jalometallit liukenevat syanidiin noudattaen seuraavaa aktiivisuusjärjestystä $\text{Ag} > \text{Pd} > \text{Pt}$.²⁷ Jalometallien talteenottoa varten piirilevyjäte käsitellään usein muilla liuottimilla perusmetallien poistamiseksi, sillä kupari liukenee täydellisesti 45 °C lämpötilassa syanidiin ilman läsnä ollessa. Tämä lisää syanidin kulutusta ja pienentää jalometallien talteenottoa. Syanidin myrkyllisyyden ja ympäristöhaittojen vuoksi sille on ehdotettu useampia korvaavia aineita, kuten tiosulfaattia ja tioureaa.³⁵

4.2.7 Halidit

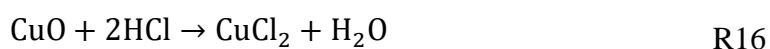
Halidien eli fluorin, jodin, kloorin ja bromin käyttöä etenkin kullan liuottamiseen on tutkittu. Suosituin piirilevyjätteen jalojen ja epäjalojen metallien liuottamiseen käytetty halideja sisältävä reagenssi on kuningasvesi (AR, *aqua regia*), joka muodostuu väkevästä suolahaposta ja väkevästä typpihaposta (3:1). Sen vahvat hapettavat ja pelkistävät ominaisuudet mahdollistavat metallien täydellisen liukenemisen.^{27,29} Kuningasvesi liuottaa kultaa reaktioyhtälön R13 mukaisesti. Lisäksi reaktiossa muodostuu kloridi-, nitrosylikloridi- ja

typpioksidi kaasuja yhtälöiden R14 ja R15 mukaisesti.⁴⁶ Kuningasveden käyttö ei kuitenkaan ole täysin ongelmaton, sillä erittäin syövyttävät ja hapettavat olosuhteet aiheuttavat haasteita laitteiden materiaalivalintoihin ja muodostuvat kloorikaasut ovat erittäin myrkyllisiä.²⁷



Sheng ja Etsell⁴⁶ ovat tutkineet kuningasveden käyttöä kullan talteenottoon piirilevyjätteestä. Tutkimuksessa kullan talteenotto suoritettiin kolmessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa tietokoneen piirilevyt käsiteltiin typpihappoliuotuksella, jossa etsittiin optimaalisimmat liuotusolosuhteet lämpötilan, happopitoisuuden, massan tiheyden sekä liuotusajan suhteen. Ensimmäisen liuotuksen jälkeen kiinteä materiaali murskattiin ja sille suoritettiin toinen typpihappoliuotus optimoiduilla parametreilla (1:2 typpihappo, 70 °C, 3 g/ml ja 1 h) muiden metallien poistamiseksi. Viimeisenä vaiheena suoritettiin kuningasvesiliuotus ja tutkittiin massantiheyden, lämpötilan ja liuotusajan vaikutusta kullan liukenemiseen. Tutkimuksessa lämpötilan noston havaittiin lisäävän kullan liukenemisnopeutta, mikä johtuu kloorin muodostumisnopeuden kasvusta. Massantiheyden nousu 2 g/ml lisäsi kullan liukenemistä ja sekoituksen havaittiin olevan tarpeetonta muodostuvien typpioksiduuli ja kloorikaasujen sekoittaessa liuosta. Piirilevyjätteen koon ollessa noin 0,5 mm liuotusajaksi 90 °C lämpötilassa riitti 30 minuuttia.⁴⁶

Kuparin ja muiden metallien talteenottoa on tutkittu suolahapolla tai happamilla kloridiliuoksilla.²⁹ Suolahappo on itsessään ei-hapettava happo, joten kuparin liuotuksen mahdollistamiseksi tarvitaan hapetin tai vaihtoehtoisesti voidaan käyttää poltettua piirilevyä, jolloin kupari on oksideina. Kuparioksidit liukenevat suolahappoon reaktioyhtälön R16 mukaisesti.⁴⁷

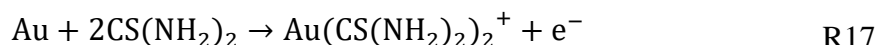


Yazici ja Deveci⁴⁸ ovat tutkineet kupari(II)ionin käyttöä hapettimena kloridiliuoksessa kuparin ja muiden metallien talteenotossa piirilevyjätteestä. Tutkimuksessa käytettiin suolahappo-

kuparikloridi-natriumkloridi seosta. Tutkijat selvittivät kupari-ionien alkupitoisuuden, natriumkloridi pitoisuuden, lämpötilan ja kiintoainessuhteen vaikutusta metallien liukenemiseen. Näytemateriaalina tutkimuksessa käytettiin jauhettuja tietokoneiden piirilevyjä. Tutkimuksessa havaittiin > 79 mM kupari(II)-ionipitoisuuden lisäävän merkittävästi kuparin, nikkelin, hopean ja raudan liukenemistä. Lämpötilan nosto lisäsi merkittävästi kuparin liukenemistä, kun taas natriumkloridi pitoisuuden kasvaessa (> 0,7 M) kuparin liukoisuus laski.⁴⁸

4.2.8 Tiourea

Tiourea [CS(NH₂)₂] on epästabiili reagenssi, joka hajoaa helposti emäksisessä ympäristössä. Lisäksi sen käyttö vaatii hapettimen käytön.⁴⁹ Tioureaan tehokkuus riippuu tioureaan ja hapettimen pitoisuudesta ja liuoksen pH:sta. Tehokkaimman hapettimen on havaittu olevan rauta(III)ioni rikkihapossa, sillä rautaioni reagoi tioureaan kanssa muodostaen rautatioureakompleksin. Kompleksin muodostumisen seurauksena liuoksen redox-potentiaali kasvaa.^{27,35} Tioureaan käyttö kullan ja hopean talteenotossa on osoittanut lupaavia tuloksia, mutta sen kaupallista käyttöä estävät kuitenkin vielä sen hinta verrattuna syanidiin, korkea kulutus sekä kullan talteenoton haastavuus tiourealiuoksesta liuotuksen jälkeen. Happamissa olosuhteissa tiourea reagoi nopeasti kullan kanssa muodostaen kationisen kompleksin reaktioyhtälön R17 mukaisesti.²⁷



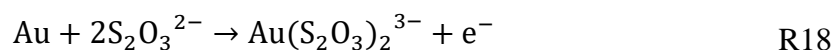
Lee *et al.*⁵⁰ ovat tutkineet kullan ja hopean talteenottoa piirilevyjätteestä rikkihappopitoisella tiourealilla yksi- ja kaksivaiheisilla liuotuksilla. Tutkimuksessa näytemateriaalina käytettiin poltettua ja jauhettua piirilevyä ja selvitettiin tioureaipitoisuuden (20–60 g/l), liuotusajan (1–10 h), kiinteä-nestesuhteen (20–100 g/l) sekä reaktiolämpötilan vaikutusta uuttotehokkuuteen. Yksivaiheinen liuotus suoritettiin suoraan tiourealiuoksella. Optimaalisimmat olosuhteet yksivaiheiseen liuotukseen saavutettiin 2 M rikkihapolla, 60 g/l tiourealilla ja 0,5 M vetyperoksidilla 60 °C lämpötilassa tunnin uuttoajalla, jolloin 90 % kullasta ja 100 % hopeasta liukeni. Lisäksi pieniä määriä alumiinia ja rautaa liukeni. Kaksivaiheisessa liuotuksessa rauta ja alumiini liuotettiin 2 M rikkihapolla, minkä jälkeen kulta ja hopea tiourealilla samoissa olosuhteissa kuin yksivaiheinen liuotus. Kaksivaiheisessa liuotuksessa tutkimuksessa saavutettiin erinomainen kullan (98 %) ja hopean (100 %) talteenotto yksivaiheista liuotusta korkeammalla puhtausasteella.⁵⁰

Triana *et al.*⁴⁹ ovat tutkineet tioureaan (0,5 M) käyttöä kuparin talteenottoon piirilevystä yhdessä vetyperoksidin kanssa, rauta(III)-ionien sijasta. He tutkivat vetyperoksidipitoisuuden ja -tilavuuden sekä kiintoainekoon ja pitoisuuden vaikutusta kuparin liukenemiseen. Liuotukset suoritettiin 25 °C lämpötilassa, pH:ssa 1–2, 200 rpm sekoitusnopeudella ja liuotusaikana käytettiin 6 tuntia. Vetyperoksidipitoisuudet olivat 0,2; 0,4 ja 0,6 M, tilavuutena 20, 28 ja 36 % ja kiintoainespitoisuutena 10, 15 ja 20 %. Optimaalisimmat olosuhteet kuparin liuottamiseen tioureaalla tutkimuksessa saavutettiin käyttämällä 10 % kiintoainespitoisuutta ja 0,4 M vetyperoksidia 28 % tilavuudella. Kuparin uutosprosentti jäi kuitenkin hyvin matalaksi (3,5 %).⁴⁹

4.2.9 Tiosulfaatti

Tiosulfaatin ($S_2O_3^{2-}$) käyttöä syanidin korvaajana metallien liuottamiseen on tutkittu kymmenien vuosien ajan, koska sen on myrkytöntä ja taloudellisesti kannattavaa.³⁵ Tiosulfaatin käytön suurimpana haasteena on liuotusprosessin hitaus ja kullan talteenotolle tiosulfaattiliuoksesta ei ole onnistuttu vielä kehittämään edullista ja yksinkertaista menetelmää.²⁷ Käsiteltäessä piirilevyä tiosulfaatilla, korkea kuparipitoisuus voi aiheuttaa tiosulfaatin hajoamisen, minkä vuoksi kupari tulee poistaa muilla liuottimilla ennen tiosulfaatti käsittelyä.³⁵

Tiosulfaatin käyttö kullan liuotuksessa vaatii usein alkaliset olosuhteet tiosulfaatin hajoamisen estämiseksi. Ammoniakkia käytetään usein yhdessä kupari(II)-ionien kanssa stabiloimaan tiosulfaattia, minkä takia pH 9–10 on optimaalinen alue liuotusprosessille huoneenlämpötilassa.²⁷ Kullan liukeneminen tiosulfaattiliuokseen on sähkökemiallinen reaktio, joka tapahtuu reaktioyhtälön R18 mukaisesti.³⁵ Tiosulfaatin, ammoniakin ja kupari-ionien pitoisuuden vaihtelut vaikuttavat monimutkaisesti kullan liukenemiseen. Mikäli kupari-ammoniumtiosulfaattiliuoksen potentiaalit ovat liian alhaiset, kupari saostuu sulfaatteina ja kulta jää liukenematta. Liian korkeat tiosulfaattipitoisuudet taas lisäävät tiosulfaatin kulutusta muodostuvien hajoamistuotteiden (sulfaatti, tritonaatti, tetrionaatti) takia.⁵¹



Ha *et al.*⁵¹ tutkivat ammoniakkia ja kupari(II)ioneja sisältävän tiosulfaatin käyttöä kullan talteenotossa matkapuhelinten piirilevyistä ja selvittäneet tiosulfaatti-, ammoniakki- ja kuparisulfaattipitoisuuksien vaikutuksia liukenemiseen. Liuotuskokeet suoritettiin 0,06–0,2 M ammoniumtiosulfaatin, 5–30 mM kuparisulfaatin ja 0,1–0,4 M ammoniakkin seoksilla huoneenlämpötilassa 200 rpm sekoitusnopeudella kahden tunnin ajan. Kullan liukeneminen lisääntyi tiosulfaattipitoisuuden kasvaessa, kunnes lähti laskuun optimaalisen liuoskoostumuksen saavuttaessaan. Myös kuparipitoisuuden kasvu lisäsi kullan liukenemistä. Ammoniakkipitoisuuden nousu 0,3 M saakka lisäsi kullan liukenemistä. Suurilla ammoniakkipitoisuuksilla voi muodostua kiinteitä kupariyhdisteitä, mitkä mahdollisesti estävät kullan liukenemisen. Liuotusajan pidentyminen vaikutti negatiivisesti kullan liuotustehoon. Tehokas (98 %) kullan talteenotto tutkimuksessa saavutettiin 20 mM kuparisulfaatti-, 0,12 M tiosulfaatti- ja 0,2 M ammoniakkipitoisuudella.⁵¹

Petter *et al.*⁵² tutkivat kullan ja hopean talteenottoa murskatuista matkapuhelinten piirilevyistä natrium- ja ammoniumtiosulfaattilla, joihin oli lisätty kuparisulfaattia tai vetyperoksidia hapettimiksi. Liuotuskokeet suoritettiin 0,1 M tiosulfaattilla, 25 °C lämpötilassa, pH:ssa 9–11,5 ja 1/20 kiinteä-nestesuhteella. Tutkimuksessa selvitettiin kuparisulfaatti ja vetyperoksidipitoisuuksien vaikutusta kullan ja hopean liukenemiseen. Kullan talteenottoprosentti kasvaa kuparipitoisuuden kasvaessa 0,015 M:sta 0,03 M:iin natriumtiosulfaattiliuoksessa, kun taas ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa se hieman väheni. Hopean tapauksessa kupari-ionien lisäys vaikutti negatiivisesti liukenemiseen 0,03 M:iin asti. Kupari-ionipitoisuuden ollessa 0,5 M hopean liukeneminen lisääntyi, mutta oli kuitenkin vähäisempää kuin ilman kupari-ionilisäystä. Vetyperoksidin lisääminen ammoniumtiosulfaattiliuokseen ei vaikuttanut metallien liukenemiseen. Natriumtiosulfaattiliuoksessa kullan liukeneminen lisääntyi vetyperoksidipitoisuuden kasvaessa yli 0,05 M. Tutkimuksessa tehokkain kullan talteenotto (15,5 %) saavutettiin käyttäen 0,1 M natriumtiosulfaattia, 0,2 M ammoniumhydroksidia ja 0,03 M kuparisulfaattia. Hopean talteenotto natrium- tai ammoniumsulfaattilla ei ollut tehokasta. Paras hopean liuotustulos (noin 3 %) saavutettiin 0,1 M tiosulfaattiliuoksella ilman vetyperoksidin tai kupari-ionilisäystä.⁵²

4.3 Pyrometallurgia

Pyrometallurgia on yksi merkittävimmistä tekniikoista sähkö- ja elektroniikkajätteen kierrättämisessä, muun muassa siinä muodostuvien korkean lämpötilan nestefaasien vuoksi.

Nestefaasit sisältävät usein kuonaa, metalli- tai suolasulan, jotka voidaan erotella ja käsitellä. Lisäksi prosessit parantavat merkittävästi kierrätystehokkuutta muun muassa eksotermisen muovijätteen hapettumisella/palamisella. Pyrometallurgiasta on tullut perinteinen menetelmä ei-rautametallien sekä jalometallien talteenotossa elektroniikkajätteestä. Sen suurimpana haasteena on kuitenkin epäselektiivisyys, sillä yksittäisen metallin talteenotto on lähes mahdotonta. Pyrometallurgisessa prosessissa syntyy haitallisia ja myrkyllisiä kaasuja (dioksiinit, furaanit), haihtuvia metalleja ja pölyä, mitkä voivat aiheuttaa ympäristöongelmia. Tämän vuoksi prosessin edellytyksenä on myös syntyneiden poistokaasujen käsittely. Pyrometallurgisiin menetelmiin luetaan muun muassa pyrolyysi, sulatus plasmakaariuunissa, masuunissa tai sulatossa, paahto, sulan suolan hapetuskäsittely ja tislauk.^{4d}

4.3.1 Pyrolyysi

Pyrolyysi on tärkeä sähkö- ja elektroniikkajätteen käsittely menetelmä, sillä se soveltuu hyvin monimutkaisille jätteille, jotka sisältävät muovien lisäksi muita materiaaleja. Pyrolyysi perustuu materiaalin kuumennukseen korkeisiin lämpötiloihin ilman happea. Prosessissa materiaalin orgaaniset haihtuvat aineet (muovit, kumit) hajoavat kaasuiksi ja nesteiksi, kun epäorgaaniset komponentit (metallit, täyteaineet, lasit) pysyvät lähes muuttumattomina. Tämän vuoksi sitä voidaan käyttää arvokkaiden komponenttien erottamiseen muista materiaaleista.^{4d,53}

Pyrolyysi voidaan suorittaa perinteisten kiinteäpeti-, leijukerros- tai pyörivien reaktorien avulla. Näiden lisäksi myös mikroaaltosäteilyä voidaan käyttää. Piirilevyjen pyrolyysi suoritetaan tyypillisesti 500 °C lämpötilassa tyypiatmosfäärissä, jolloin saavutetaan täydellinen orgaanisen aineksen hajoaminen. Pyrolyysin alkuvaiheessa palonestoaineista muodostuu myrkyllistä bromivetyä, minkä jälkeen epoksihartsit depolymeroituvat ja vapaat radikaalit reagoivat tuottaen muita pyrolyysituotteita. Pyrolyysin tuotteina saadaan hiilipitoinen metalleja ja keraamia sisältävä kiinteä aine, aromaattisia yhdisteitä sisältävä öljy ja hiilimonoksidista ja -dioksidista muodostuva kaasufaasi.^{4d,53}

Kiinteä jäännös käsitellään pyrolyysin jälkeen hydro- tai sähkömetallurgisesti metallien talteenottamiseksi selektiivisesti. Pyrolyysin sivutuotteiden (öljy ja kaasu) käyttöä rajoittaa halogenoidut palonestoaineet, jotka saastuttavat kerättyjä nesteitä ja kaasumaisia tuotteita muodostamalla bromifenoleja ja bromivetyä. Bromatut yhdisteet voidaan stabiloida ja ottaa talteen alkali- ja maa-alkalipohjaisilla lisäaineilla (kalsiumoksidi ja kalsiumkarbonaatti), jotka

estävät bromiyhdisteiden siirtymisen neste/kaasufaasiin ja parantavat merkittävästi niiden laatua.^{4d}

Piirilevyjen pyrolyysissä kuparilla on merkittävä rooli, sillä se toimii katalyyttinä muille kemiallisille reaktioille bromiyhdisteiden läsnä ollessa. Se vähentää kokonaispyrolyysin aktivaatioenergiaa ja edistää orgaanisten bromidien muuttumista bromikaasuksi ja bromivedyksi. Raudan ja nikkelin läsnäolo edistää ei-toivottujen fenolien ja muiden aromaattisten yhdisteiden (bentseeni, tolueni) muodostumista.^{4d}

4.3.2 Sulatus

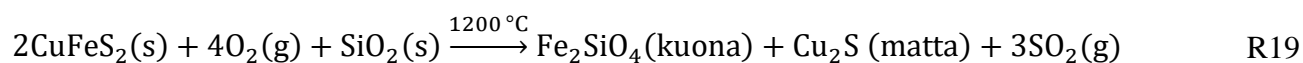
Sulatus soveltuu hyvin sähkö- ja elektroniikkajätteen kierrätykseen, sillä se suunniteltiin alun perin käsittelemään monielementti rikasteita. Sulatusoperaatioissa käsitellään muun muassa silikaatti/oksidiyhdisteitä, reaktiivisia metalleja ja muoveja, minkä vuoksi se sietää hyvin piirilevyjätteen heterogeenisyyttä. Sulatusprosesseja on käytetty vuosikymmeniä ja optimoitu kaikkien arvometallien talteen ottamiseksi. Monet sulatuksen kemialliset reaktioidet ovat eksotermisiä, jolloin prosessiin syötettävän energiantarve vähenee. Lisäksi sulatot ovat tyypillisesti suuria ja korkea tuottoisia, mikä mahdollistaa suurien jätemäärien käsittelyn. Elektroniikkajätteen käsittelyyn on jo saatavilla monia primäärisulattoja.^{4d}

Sulatusprosessissa saadaan harvoin kuitenkaan puhdasta tuotetta, jolloin yksittäisten metallien talteenotto vaatii usein hydrometallurgisia tai sähköpuhdistusmenetelmiä. Lisäksi sulatuksessa muodostuneet nestefaasit ovat kemiallisesti reaktiivisia ja aiheuttavat reaktoreiden materiaalivalinnoille haasteita. Haitallisten kaasujen muodostuminen lisää ympäristökuormitusta, minkä vuoksi niiden puhdistaminen vaatii huomiota tulevaisuudessa. Sulatusprosessi jaetaan kupari- ja lyijysulatukseseen, joihin on yleensä yhdistetty myös sulfidisulatus. On ensiarvoisen tärkeää valita sulatusprosessi materiaalin päämetallin mukaan.^{4d}

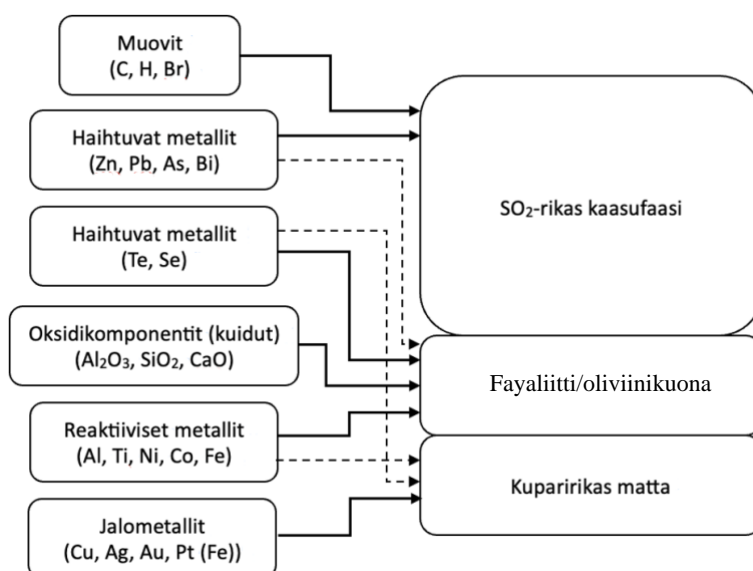
4.3.2.1 Kuparisulatus

Kuparisulatuksen periaatteena on poistaa rikki ja rauta hapen avulla ja muodostaa kuparirikas matta, jota voidaan jatkojalostaa metallien talteen ottamiseksi. Piidioksidia lisätään kuonafaasiin rautaoksidin muodostamiseksi. Sulatuksen alussa reaktorissa on kupari- ja rautarikasta materiaalia ja kiinteää piidioksidia. Happea johdetaan reaktoriin, jolloin

muodostuu rikkidioksidirikas kaasufaasi, fayaliitti/oliviinikuona ja kuparirikas matta. Prosessi voidaan tiivistää reaktioyhtälön R19 mukaisesti.^{4d}



Kuparisulatuksessa piirilevyn materiaalit päätyvät eri faaseihin (kuva 2). Piirilevyn sisältämät muovit palavat ja syntyneet tuotteet päätyvät rikkidioksidi-kaasufaasiin. Haihtuvat metallit (sinkki, lyijy, arseeni, telluuri, seleeni ja vismutti) päätyvät telluuria ja seleeniä lukuun ottamatta myös kaasufaasiin. Telluuri ja seleeni päätyvät kuparimattaan. Piirilevyn oksidikomponentteja sisältävät lasikuitumateriaalit muodostavat kuonan. Metallit jakaantuvat kuonan ja kuparirikkaan matan välille. Jalometallit (mm. Au, Ag ja Pt) päätyvät kuparimattaan ja reaktiiviset metallit (mm. Al, Ti, Fe, Co ja Ni) hapettuvat kuonaan.^{4d}



Kuva 2. Piirilevyn hajoaminen kuparisulatuksessa^{4d} (kuva muokattu)

Kuparisulatus tehdään upotetulla hormi-, liekki-, pystylanssi- tai suoralla sulatuksella. Upotetussa hormisulatuksessa nestemäiseen mattaan puhalletaan happirikastettua ilmaa hormien kautta rikkidioksidin ja rautaoksidin tuottamiseksi. Lisäksi järjestelmään lisätään piidioksidia hapettuneen raudan sulattamiseksi. Liekkisulatus suoritetaan uunissa ja se perustuu kaksifaasi-järjestelmään, missä samanaikaisesti muodostuu nestemäinen matta ja kuonapisarat. Uunin tehtävänä on tehostaa faasien muodostumista ja kuparin siirtymistä kuonasta mattaan. Liekkisulatus vaatii konsentroidun lähtöaineen kalsinoinnin ja sen ruiskutuksen uuniin hienojakoisina hiukkasina.^{4d}

Pystylanssisulatus perustuu kaasujähdytteisen lansetin käyttöön, joka puhaltaa happirikasteen ja maakaasun seosta nestemäiseen mattaan. Matan hapettuuessa muodostuu magnetiittia, mikä jähmettyy mansetin ympärille suojaten sitä ja reagoi mattafaasin kanssa tuottaen rikkidioksidia. Suorasulatuksen ideana on hapettaa mattaa voimakkaasti metallisen kuparin tuottamiseksi. Prosessissa muodostuu kuitenkin merkittävästi kuparioksidia ja magnetiittia. Muita sulatteita voidaan käyttää alentamaan kuonan lämpötilaa, jolloin varmistetaan kuparin siirtyminen kuonafaasiin. Muodostuneet kuparirikas kuona ja matta muutetaan nestemäiseksi kupariksi käsittelemällä koksilla.^{4d}

4.3.2.2 Lyijysulatus

Lyijysulatus käytetään lyijysulfidimalmien käsittelyyn mutta se soveltuu hyvin myös sähkö- ja elektroniikkajätteelle. Se voidaan jakaa kahteen päämenetelmään: masuunissa tai uunissa tapahtuvaan sintraussulatukseseen ja suorasulatusmenetelmään. Kuparisulatuksesta poiketen lyijysulatus toimii usein pelkällä jätteellä, ilman lisättäviä rikasteita. Toki jätteessä tulee olla suuri lyijypitoisuus, joten piirilevyjätteen käsittely vaatii rikasteiden käyttöä, mutta esimerkiksi sähkö- ja elektroniikkajätteiden lyijyakkujen käsittelyyn menetelmä toimii hyvin.^{4d}

Sintraussulatuksessa lyijysulfidi muutetaan oksidiksi, minkä jälkeen se voidaan pelkistää metalliseksi lyijyksi hiilipohjaisella pelkistimellä, koksilla. Muodostunut nestemäinen lyijy kerätään uunin pohjalle kuonan ja mattafaasin kanssa. Sintraussulatuksessa muodostunut lyijyharkko jatkojalostetaan puhtaan lyijyn saamiseksi ja mattafaasi käsitellään kuparisulatuksella. Suorasulatusmenetelmässä lyijysulfidirikaste pelkistetään suoraan uunissa koksilla, minkä lisäksi uuniin lisätään kuonaa muodostavia sulatteita.^{4d}

4.3.3 Muut menetelmät

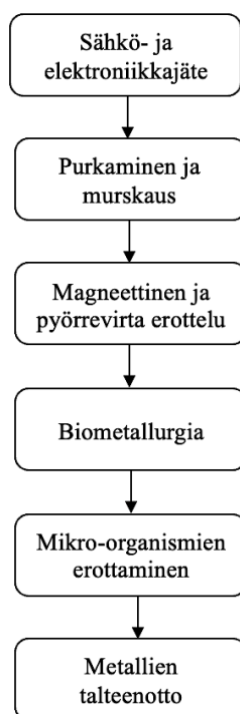
Paahtamista, sulan suolan hapetuskäsittelyä tai tislausta voidaan käyttää myös sähkö- ja elektroniikkajätteen kierrätysprosessissa. Paahtamisessa lähtömateriaali kuumennetaan tiettyyn lämpötilaan kaasujen tuottamiseksi. Elektroniikkajätteelle voidaan käyttää esimerkiksi matalan lämpötilan ammoniumkloridi paahtoa 200–325 °C lämpötilassa, jolla on onnistuttu saamaan 93 % kuparia ja 100 % nikkeliä, sinkkiä ja lyijyä. Sulan suolan hapetuskäsittelyssä elektroniikkajäte lisätään sulaan suolahauteeseen, jolloin siitä saadaan eroteltua ei-toivotut oksidit, lasit, muovit ja kaasumaiset yhdisteet, kuten halogenoidut yhdisteet. Menetelmässä on

tärkeää estää metallien liukeneminen sulaan suolaan. Piirilevyjätteen käsittelyyn on tutkittu muun muassa eutektisia KOH-NaOH, karbonaatti- sekä LiCl-KCl-suoloja. Tislausta voidaan käyttää piirilevyn sisältämien haihtuvien metallien (kuten kadmiumin, sinkin ja lyijyn) poistoon, metallijakeiden erottamiseen tai puhdistamiseen.^{4d}

4.4 Biometallurgia

Viime vuosina biometallurgia on saanut yhä enenemissä määrin huomiota, sillä suuret kansainväliset yritykset ovat osoittaneet kiinnostuksensa uutta menetelmää kohtaan.^{25,27,54} Biometallurgisissa prosesseissa mikro-organismeja (bakteerit, sienet, arkit) hyödynnetään metallien liuottamisessa kemiallisten liuottimien sijaan. Mikro-organismit käyttävät metalleja katalyyttisiin ja/tai rakenteellisiin toimintoihin eli ne sitovat ympäristössä olevia metalli-ioneja solun pinnalle tai kuljettavat ne solun sisälle. Mikro-organismien ja metallien vuorovaikutus edistää selektiivistä/ei-selektiivistä talteenottoa. Tällä hetkellä tutkimuksia on käynnissä laajasti muun muassa kuparin, nikkelin, sinkin, kullan, koboltin ja hopean osalta. Teollisesti menetelmä on käytössä jo kuparin ja kullan tuottamisessa sulfidisista malmeista.²⁷

Metallien biometallurgisesta talteenotosta sähkö- ja elektroniikkajätteestä on vielä hyvin vähän tietoa. Heterotrofisia sieniä ja bakteereja on käytetty muun muassa kuparin, lyijyn ja tinan talteenottoon piirilevyistä. Sähkö- ja elektroniikkajätteiden myrkyllisyys asettaa haasteita mikro-organismien kannan valinnalle, mutta sopeuttamiskokeiden avulla mikro-organismeja voidaan siedättää suurempiin elektroniikkajätteen pitoisuuksiin. Lisäksi kannan valinnalla voidaan vaikuttaa talteenoton selektiivisyyteen.⁵⁵ Tutkimuksissa on havaittu myös kompleksinmuodostajien, kuten sitruunahapon, käytön vaikuttavan positiivisesti metalli-ionien liukoisuuteen.²⁷ Kuvassa 3 on esitetty esimerkkikaavio biometallurgian vaiheista sähkö- ja elektroniikkajätteiden käsittelyssä.



Kuva 3. Esimerkkikaavio biometallurgiasta⁵⁴ (kuva muokattu)

Biometallurgia voidaan jakaa kahteen pääalueeseen: bioliuotus ja biosorptio. Bioliuotus on osoitettu toimivaksi menetelmäksi metallien talteenotossa metallisulfideista.²⁷ Bioliuotus voidaan suorittaa auto- tai heterotrofisesti ja siinä voidaan hyödyntää kolmea eri mikrobiryhmää: autotrofiset bakteerit, heterotrofiset bakteerit tai heterotrofiset sienet. Kemolitotrofiset ja asidofiiliset bakteerit suorittavat suurimman osan autotrofisesta liuotuksesta, sillä ne kykenevät sitomaan hiilidioksidia ja saavat energiansa rauta(II)- tai rikkiyhdisteiden hapettumisesta. Rauta- ja rikkiyhdisteiden hapettuminen edesauttaa metallisulfidien liukenemista, mikä taas laskee pH:ta ja vaikuttaa siten muiden metalliyhdisteiden liukenemiseen. Heterotrofisessa bioliuotuksessa mikro-organismit tarvitsevat orgaanisia hiilen lähteitä energianlähteeksi liuotusta ja kasvamista varten. Mikro-organismien tuottamat hiilen metaboliset sivutuotteet (etikkahappo, sitruunahappo, oksaalihappo) vuorovaikuttavat piirilevymurskan sisältämien metallien kanssa ja liuottavat niitä.⁵⁴

Bioliuotus tarjoaa monia etuja, kuten matalat kustannukset ja energiankulutuksen sekä pienemmät ympäristövaikutukset.⁵⁴ Sen suurimpia haasteita ovat kuitenkin vielä alhainen massatiheys, metallimyrkyllisyys ja pitkä uuttoaika.²⁵ Bioliuotuksen tehokkuuteen vaikuttavat merkittävästi pH, lämpötila, rautaionipitoisuus, liuenneen hapen pitoisuus, hiukkaskoko ja aika.

Lisätutkimukset olosuhteiden optimoimiseksi tulevaisuudessa mahdollistavat bioliuotuksen käytön sähkö- ja elektroniikkajätteiden käsittelyssä.⁵⁴

Biosorptio on liuoksessa tapahtuvaa passiivista vuorovaikutusta mikro-organismien varautuneiden pintaryhmien ja metalli-ionien välillä. Se on monimutkainen prosessi, missä tapahtuu fysikaalista/kemiallista adsorptiota soluseiniin tai solun aineenvaihduntaan. Lukuisien mikro-organismien tiedetään keräävän aktiivisesti jalo- ja raskasmetalleja. Jalometallien biosorptiota voidaan jakaa fysikaalisiin (ioninvaihto) tai kemiallisiin (kelatointi, mikrobin pelkistys, kompleksoituminen) sorptiomekanismeihin. Biosorptiota on tutkittu paljon raskasmetallien poistossa jätevesistä mutta tutkimukset metallien talteenottamiseksi elektroniikkajätteestä on vasta alkamassa. Pyro- ja hydrometallurgisiin prosesseihin verrattuna biosorptio tarjoaa muun muassa edulliset käyttökustannukset, tehokkaan jätevesien puhdistamisen ja kemiallisen ja/tai biologisen lietteen määrän minimoinnin.²⁷

Brandl *et al.*⁵⁵ ovat tutkineet biometallurgian käyttöä elektroniikkajätteeseen bakteerien ja sienien avulla. Tutkimuksessa piirilevyjen toksisia vaikutuksia minimoitiin suorittamalla biometallurginen prosessi kahdessa vaiheessa kasvattaen biomassaa ensin erillään elektroniikkajätteestä. Menetelmä tuotti yli 90 % saannon kuparille, nikkelille, alumiinille ja sinkille 5 ja 10 g/l elektroniikkajäte suhteella. Elektroniikkajätteen pitoisuuden noustessa metallien saannot laskivat erityisesti kuparin ja alumiinin osalta.⁵⁵

4.5 Metallien talteenotto menetelmiä

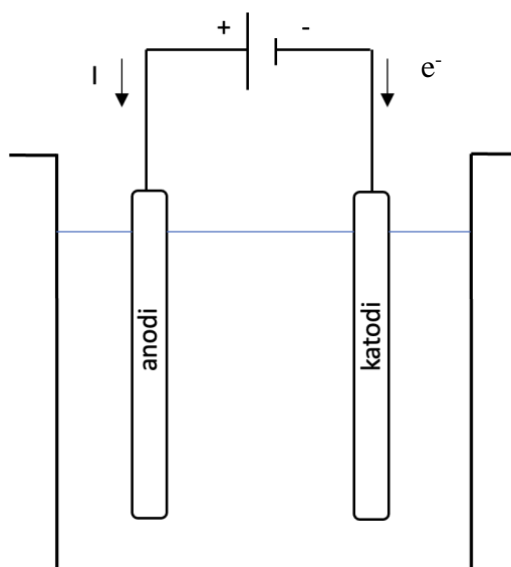
Metallien selektiivinen talteenotto piirilevyistä on haastavaa, minkä vuoksi pyro- tai hydrometallurgisen käsittelyn jälkeen metallit tulee usein erotella ja puhdistaa.¹⁵ Erottelun jälkeen puhdasta metallia saadaan esimerkiksi elektrolyyttisesti, saostamalla, neste-nesteuutolla, tai ioninvaihdolla.^{25,27,31}

4.5.1 Elektrolyysi

Elektrolyysi on yksinkertaisuudessaan prosessi, missä sähköenergialla saadaan aikaan kemiallisia muutoksia.⁵⁶ Elektrolyyttisellä prosessilla metalleja voidaan puhdistaa tai metallisuoloja, -oksiedeja ja -sulfideja muuntaa metalleiksi. Elektrolyysin kaksi pääasiallista prosessia ovat vesipitoinen suolaelektrolyysi ja suolasulatteen elektrolyysi alumiinioksidista.⁵⁷ Elektrolyysiä hyödynnetään teollisuudessa muun muassa kemikaalien (happi, kloori, vety,

ammoniumsulfaatti, kaustinen sooda) valmistuksessa, sähkömetallurgiassa, sähkösaostuksessa, galvanoinnissa, sähkömetallisoinnissa, sähkökiillotuksessa, sähköhajotuksessa ja anodisoinnissa. Virtalähteenä käytetään usein moottori-generaattorisarjalla tuotettua tasavirtaa erittäin alhaisella jännitteellä, mutta myös puolijohdesuuntaajia voidaan käyttää.⁵⁶ Piirilevyjen kierrätyksessä elektrolyysiä käytetään yleensä jalostusvaiheessa puhtaan metallin talteen ottamiseksi.⁵⁸

Elektrolyysikkenno (kuva 4) koostuu astiasta, virtalähteestä, kahdesta elektrodista (katodi ja anodi) ja elektrolyytistä (vesiliuos tai suolasulate). Elektrolyysikkenno voi sisältää myös kalvon, joka erottaa kennon kahdeksi vyöhykkeeksi. Sähkövirran avulla tuotetaan kemiallista energiaa, mikä saa aikaan elektrodeilla tapahtuvat hapettumis- ja pelkistymisreaktiot.⁵⁷



Kuva 4. Yksinkertaistettu elektrolyysikennon rakenne,⁵⁷ missä I kuvaa virtaa ja e^- elektroneja (kuva muokattu)

Metallit pelkistyvät katodilla (negatiivinen) elektronien vaikutuksesta reaktioyhtälön R20 mukaisesti, missä M on metalli ja n lukumäärä. Metallionin pitoisuus vesiliuoksessa tai suolasulatteessa vähenee elektrolyysin edistyessä ja katodille pelkistyy nestemäistä tai kiinteää metallia. Anodilla (positiivinen) tapahtuu hapettumisreaktio reaktioyhtälön R21 mukaisesti, missä A on pelkistin ja n siirtyvien elektronien lukumäärä.⁵⁷



R20



Elektrolyysiä säätelee Faraday:n kaksi lakia: ensimmäinen ja toinen laki. Ensimmäisen lain mukaan anodille ja katodille kerrostetun aineen massa on verrannollinen käytettyyn sähkömäärään. Toisen lain mukaan eri aineiden massat ovat verrannollisia niiden kemiallisiin ekvivalenttipainoihin käytettäessä samaa sähkömäärää. Faraday:n lakien lisäksi myös jännite, virran hyötysuhde ja energiatehokkuus liittyvät olennaisesti elektrolyysiin. Elektrolyysissä käytetyn jännitteen tulee olla yhtä suuri kuin elektronien ja elektrolyytin välisen jännitehäviön. Virran hyötysuhde riippuu toissijaisista reaktioista, joiden vuoksi elektrodille kerätyn aineen massa on teoreettista pienempi ja se voidaan laskea todellisen saannon ja teoreettisen saannon suhteena. Toissijaisista reaktioista johtuu myös tarvittavan jännitteen kasvu teoreettiseen nähden, mitä kuvaa energiatehokkuus.⁵⁶

Choubey *et al.*⁵⁹ ovat tutkineet kuparin elektrolyyttistä talteenottoa piirilevyjätteestä. Tutkimuksessa näytemateriaalina käytettiin murskattuja tietokoneiden piirilevyjä, jotka oli esikäsitelty tiheyserotusmenetelmällä ja sähkömagneettisella erottimella. Ennen elektrolyysin suoritusta tutkimuksen piirilevyjätteet käsiteltiin rikkihapolla ja liuotuksen jälkeen liuokseen lisättiin kuningasvettä. Elektrolyysin he suorittivat kuutioreaktorissa käyttäen rauta-anodia ja kuparikatodia. Anodi- ja katodikammiot erotettiin haponkestävällä suodatinkankaalla. Elektrolyytin pH pidettiin elektrolyysin ajan 2–3 natriumhydroksidin avulla ja kennopotentiali vakiona. Tutkimuksessa saavutettiin 98 % kuparin uutto piirilevyjätteestä ja 94 % talteenotto elektrolyysin avulla.⁵⁹

Cocchiara *et al.*¹⁷ ovat tutkineet kuparin talteenottoa rikkihappo-kuparisulfaatti-natriumkloridiliuoksesta sähkökemiallisesti. Tutkimuksessa anodina käytettiin kuparilevyä ja katodina grafiittilevyä. Anodi- ja katodipuoli erotettiin keraamisella kalvolla ja molemmat täytettiin liuotuskokeiden liuoksilla. Kuparin talteenotto suoritettiin kolmen tunnin ajan sekä galvanostaattisessa että potentiostaattisessa tilassa erilaisilla virrantiheyksillä (23,8–50 mA/cm²) ja potentiaaleilla (-0,25 – (-0,35 V)). Metallisen kuparin lisäksi katodille oli muodostunut epäpuhtautena kuparikloridia ja -oksidia, jotka voitiin poistaa käsittelemällä katodi 4M natriumkloridilla 10 minuutin ajan. Tutkimuksessa virran hyötysuhde 23,8 mA/cm² virrantiheydellä oli 45 % ja -0,25 V potentiaalilla 50 %. Alhainen hyötysuhde tutkimuksen mukaan johtui kilpailevasta reaktiosta (kupari(II):n pelkistyminen kupari(I):ksi) ja kloorikompleksien stabiilisuudesta. Alhaisesta virran hyötysuhteesta huolimatta puhtaampaa kuparia saatiin galvanostaattisessa tilassa.¹⁷

Liu *et al.*⁶⁰ ovat myös tutkineet kuparin elektrolyyttistä talteenottoa rikkihappo-kuparisulfaatti-natriumkloridiliuoksesta ja optimoineet kuparin talteenottonopeuteen ja puhtauteen vaikuttavia tekijöitä, kuten kuparisulfaatti-, natriumkloridi- ja rikkihappopitoisuutta sekä virrantiheyttä. Tutkimuksessa saavutettiin 97,3 % talteenotto ja 99,9 % puhtausaste käyttäen 80 mA/cm² virrantiheyttä sekä 90 g/l kuparisulfaattia, 40 g/l natriumkloridia ja 118 g/l rikkihappoa.⁶⁰

Xiao *et al.*⁶¹ ovat tutkineet kuparin elektrolyyttistä talteenottoa ammoniakki-ammoniumsulfaatti/karbonaatti liuoksesta käyttäen kupari- tai alumiinikatodia ja lyijyanodia. Tutkimuksessa käytettiin korkeaa 200–300 A/m² virrantiheyttä ja noin 2,0 V kennojännitettä. Elektrolyysin avulla kuparia onnistuttiin ottamaan talteen 98,9 % puhtaudella ja 50–70 % virran hyötysuhteella. Pääasiallisena epäpuhtautena kuparin joukossa oli lyijyä, joka tulisi poistaa ennen elektrolyysiä. Alumiinikatodin havaittiin mahdollistavan korkeamman virranhyötysuhteen. Lisäksi he havaitsivat ammoniumsuolan saostumisen elektrolyysikennon sisäpinnalle, mikä tulee poistaa säännöllisesti muodostuneen kuparisakan kontaminoitumisen estämiseksi sekä kloorin läsnäolon aiheuttavan kuparin sementoitumista. Tutkimuksen mukaan ammoniumsuolan regenerointi pystytään suorittamaan elektrolyysin aikana ja käyttämään uudelleen kuparin liuotukseen.⁶¹

4.5.2 Saostus

Saostus on tärkeä erotusmenetelmä, jossa nesteeseen liuenneet aineet saostuvat ulos. Muodostunut saostuma on usein aineiden seos, joten menetelmä sopii epäpuhtauksien poistamiseen. Saostus voidaan suorittaa yhdessä vaiheessa tai jakosaostuksena. Saostusta seuraa kiintoaineen erotus, joka voidaan tehdä muun muassa suodatuksella.⁶² Useimmat metallit saostetaan hydroksideina, mutta myös sulfidi- ja karbonaattisaostusta käytetään. Saostuksen aluksi metalli-ionit voidaan joutua pelkistämään saostettavaan muotoon. Natriumsulfidi ja -hydroksidi ovat yleisimmin käytettyjä saostusaineita metallien talteenotossa. Natriumhydroksidin käyttöä piirilevyjätteelle rajoittaa perusmetallien kuten sinkin ja kuparin liukeneminen, mikä edellyttääkin pH:n pitämistä rajatulla alueella.⁶³

Santaolalla *et al.*⁶³ ovat tutkineet metallien (Cu, Fe, Ni ja Zn) saostamista natriumhydroksidilla ja -sulfidilla biometallurgisesti käsitellystä piirilevyjätteestä. Tutkimuksessa havaittiin kaksivaiheisen, pH riippuvaisen saostuksen olevan tehokkain menetelmä metallien talteenottoon bioliuoksesta. Ensimmäisessä vaiheessa tutkimuksessa lisättiin

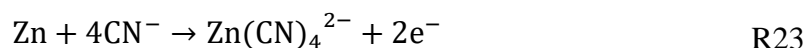
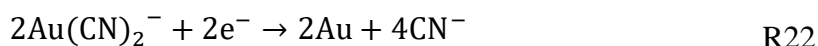
natriumhydroksidi, jolloin 85,7 % rautaa saatiin saostumaan pH:ssa 4. Toisessa vaiheessa liuokseen lisättiin natriumsulfidi, jolloin kupari (99,9 %), sinkki (99,4 %) ja nikkeli (99 %) saostuivat lähes täydellisesti. Prosessin haittapuolena oli kuitenkin keraosaostuminen.⁶³

Sethurajan ja van Hullebusch⁶⁴ ovat tutkineet kuparin saostamista natriumsulfidilla rautasulfaattiliuoksesta. Tutkimuksessa jauhetut piirilevyt liuotettiin 100 mM rautasulfaattiliuoksella 20 °C lämpötilassa, 300 rpm sekoitusnopeudella ja 10 g/l kiinteä- nestesuhteella. Liuotuksen jälkeen kuparin selektiivistä talteenottoa optimoitiin tutkimalla liuotusaineen ja natriumsulfidipitoisuuden avulla. Tutkimukset suoritettiin 10–1000 ppm rautasulfaattipitoisuudella ja 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 ja 1:10 kupari-natriumsulfidi -moolisuhteella 20 °C lämpötilassa 60 minuutin ajan. Rauta(III)ionipitoisuuden noustessa kuparin selektiivinen saostuminen väheni. Kuparista yli 98 % saatiin saostettua rautapitoisuuden ollessa korkeintaan 100 ppm sekä kuparin ja natriumsulfidin moolisuhteen 1:3 pH:ssa 1–2. Lisäksi noin 5 % rautaa saostui epäpuhtautena kuparin sekaan. Saostunut kuparisulfidi voitiin käsitellä hydro-/pyrometallurgisesti metallisen kuparin tuottamiseksi.⁶⁴

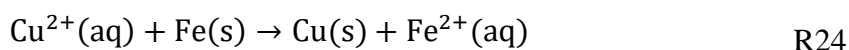
4.5.3. Sementointi

Sementointi on tärkeä kemiallinen prosessi ja sitä käytetään ionisoituneen metallin saostamiseen ja talteen ottamiseksi liuoksesta. Se perustuu spontaaniin sähkökemialliseen reaktioon, jossa ionit pelkistetään metalleiksi kiinteällä metallipinnalla.^{65,66} Sementointia käytetään laajasti teollisuudessa sen alhaisien käyttökustannusten vuoksi. Prosessin tehokkuuteen vaikuttavat sementoitavan aineen alkupitoisuus, liuoksen pH ja lämpötila ja sen haittapuolena on käytetyn kiinteän metallipinnan kuluminen.⁶⁶

Sinkkisementointia on käytetty maailman laajuisesti jo 1890-luvulta lähtien kullan talteenottoon syanidiliuoksista. Prosessi koostuu kahdesta pääreaktiosta: kullan kerrostuminen katodille reaktioyhtälön R22 mukaisesti ja sinkin korrosio anodilla reaktioyhtälön R23 mukaisesti. Syanidipitoisuus ja pH vaikuttavat sementoitumiseen ja passivoivan sinkkihydroksidikerroksen muodostumiseen. Lisäksi epäpuhtaudet, arseeni, antimoni, lyijy, kupari ja rikki häiritsevät kullan sementoitumista. Kultaa on myös onnistuttu pelkistysaostamaan natriumborohydridillä (SBH) laimeista ja väkevista tiosulfaatti-, tiourea- ja tiosyanaattiliuoksista.²⁷



Tehokkain ja yksinkertaisin menetelmä kuparin talteen ottamiseksi on sementointiprosessi, jota käytetäänkin laajasti kuparin talteenotossa galvanointi- ja elektrolyysiliuoksista sekä malmin liuotusliuoksista. Kuparin sementointiaineina käytetään usein rautaa, sinkkiä tai alumiinia erilaisten pelkistyspotentiaalien vuoksi. Rautasementoinnissa kupari pelkistyy kuparimetalliksi raudan liuotuksessa liuokseen reaktioyhtälön R24 mukaisesti. Talteen otettu kupari on metallurgisesti puhdasta ja kiderakenteeltaan säännöllistä. Kuparikerrostumien muodostuminen sementointiaineen pinnalle estää sementointiaineen liukenemisen ja kuparin sementoitumisen, minkä vuoksi sementointi tulee ohjata joko diffuusio- tai pintareaktiomenetelmällä.⁶⁶



Fouad ja Basir⁶⁵ ovat sementoineet ultrahienoja kuparijauheita rautaromulastuille ammoniakkiin liuotetusta piirilevyjätteestä. Tutkimuksen aluksi ammoniakkiliuoksen pH säädettiin kuuteen, jolloin saatiin saostumaan kuparitrihydroksyylikloridi $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$. Saostunut suola suodatettiin, pestiin vedellä ja liuotettiin suolahappoon, jolloin muodostui kuparitrihydroksidikloridi $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$. Muodostunut kuparihydroksidikloridi liuotettiin rikkihappoon kuparisulfaattiliuoksen muodostamiseksi. Liuos haihdutettiin, kuparisulfaattikiteet ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) liuotettiin uudelleen rikkihappoon ja pH säädettiin 0,5:een kuparisulfidin kiteytymisen estämiseksi. Sementointi suoritettiin valmistetulla kuparisulfaattiliuoksella ja rullatuilla rautalastuilla. Tutkimuksessa selvitettiin reaktioajan (5–30 min), lämpötilan (25 ja 80 °C), pH:n (0,5–3) ja raudan stoikiometrian vaikutusta kuparin saantoon sekä puhtauteen. Hyvin puhdasta alkuaine kuparia tutkimuksessa saatiin tuotettua 20 g/l kuparisulfaatin alkupitoisuudesta, yksinkertaisella rauta stoikiometrialla, pH:n ollessa 2–3, lämpötilan 25 °C ja reaktioajan 20 minuuttia.⁶⁵

Sodha *et al*⁶⁶ ovat tutkineet kuparin sementointia rautaromulla ja alumiinilla bioliuotetusta piirilevyjätteestä. Tutkimuksessa selvitettiin prosessiparametrien (pH, lämpötila, tilavuus) vaikutusta kuparin rautasementoitumiseen ja tutkittiin muodostuneen kuparin morfologiaa. Sementointikokeet suoritettiin panosreaktorissa käyttäen 50–200 millilitran tilavuutta, 30–60

°C lämpötilaa, 150 rpm sekoitusnopeutta, 60 minuutin sekoitusaikaa ja 3 g kiinteä rautaa/alumiinia. Muodostunut kupari suodatettiin liuksesta. pH:n vaikutusta selvitettiin alkuliuoksen pH-alueella 1,5–4,5. Lisäksi suolahapon vaikutusta kuparin sementoitumiseen tutkittiin.⁶⁶

Tutkimuksessa raudan havaittiin tuottavan hieman korkeamman kuparin talteenoton verrattuna alumiiniin, minkä vuoksi prosessiparametrien vaikutusten tutkimista jatkettiin rautasementoinnilla. Lisäksi liennut rauta voidaan muuntaa biologisesti rauta(II)ioniksi, jolloin sitä voidaan käyttää uudelleen kuparin liuottamiseen piirilevyjätteestä ja saadaan suljettu systeemi. Kuparin talteenottoprosentin havaittiin olevan kääntäen verrannollinen käytetyn liuoksen tilavuuteen nähden. Korkea pH aiheutti raudan saostumista ja rautaoksidien ja -hydroksidien muodostumista, kun taas matala pH korroosiota. Kuparin sementointi tulisi tutkimuksen mukaan suorittaa alle 2,0 pH:ssa talteenoton optimoimiseksi ja korroosion minimoimiseksi. Suolahapon lisääminen sementointiprosessiin paransi kuparin saantoa estämällä rautaoksidikalvon muodostumisen. Lämpötilan nostolla ei ollut merkittävää vaikutusta, minkä vuoksi tutkimuksen perusteella sementointi voidaan suorittaa ympäristölämpötilassa. Rautasementoinnilla he onnistuivat saavuttamaan 99 % kuparin talteenoton 93 % puhtausasteella.⁶⁶

4.5.4 Neste-nesteutto

Neste-nesteutto on yksi suosituimmista erotustekniikoista sen nopeuden, yksinkertaisuuden ja laajan soveltamisalan vuoksi. Lisäksi se on hyvin selektiivinen menetelmä. Kemianteeniikassa uutolla on tärkeä rooli aineiden puhdistuksessa. Neste-nesteutossa lienneet aineet jakautuvat kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen tai faasin (yleensä vesi ja orgaaninen liuotin) välillä. Tasapainotilassa aineiden jakautumista faasien välille kuvataan jakaantumiskertoimella D (yhtälö 1, missä $[S]_o$ kuvaa aineen kokonaispitoisuutta orgaanisessa faasissa ja $[S]_a$ kokonaispitoisuutta vesifaasissa.)^{67a,68a}

$$D = \frac{[S]_o}{[S]_a} \quad (1)$$

Orgaaninen faasi koostuu uuttoaineesta ja laimentimesta sekä mahdollisesta faasimodifikaattorista. Uuttoaaineet voidaan jakaa anionisiin, kationisiin, solvatoiviin ja seosreagensseihin. Vesifaasi sisältää lienneen aineen tai aineiden seoksen. Utto suoritetaan

usein ympäristön olosuhteissa, mutta voidaan käyttää myös korkeampaa painetta ja/tai lämpötilaa. Nesteiden ominaisuudet, kuten viskositeetti, pintajännitys, höyrynpaine, tiheys ja polariteetti vaikuttavat neste-nesteeuuttoon.^{67b}

Neste-nesteeutto voidaan suorittaa yksivaiheisena tai jatkuvana prosessina ja se sisältää usein kolme vaihetta: uuton, pesun ja takaisinuuuton. Yksivaiheinen prosessi suoritetaan usein erotussuppilossa yhden tai useamman kerran tuoreella uuttoaaineella, kun jatkuvassa prosessissa uuttoaaine kierrätetään. Uuton jälkeisessä pesussa orgaanisesta faasista poistetaan ei-toivotut liuenneet aineet ja takaisinuuutossa halutut aineet poistetaan orgaanisesta faasista ja erotellaan.^{68a}

Metallien liotinuutto on tärkeää hydrometallurgisessa käsittelyssä ja sitä käytetäänkin kaupallisesti muun muassa kuparin, nikkelin, koboltin, harvinaisten maametallien ja platinaryhmän metallien talteenotossa. Metallionit uutetaan vesifaasista orgaaniseen faasiin, jolloin ne muodostavat orgaaniseen faasiin liukoisen kompleksin uuttoaineen kanssa. Uuttoaineen liukoisuus vesifaasiin tulee olla erittäin alhainen, mutta vuorovaikutus metallionien kanssa korkea. Metalliuutossa voidaan käyttää faasimodifikaattoreita estämään kiinteiden kompleksien muodostuminen tai parantamaan faasien rajapintaa eli estämään kolmannen faasin muodostuminen.^{67a,68a}

Rao *et al.*²⁸ ovat tutkineet kuparin ja kullan talteenottoa liotinuutolla. Tutkimuksessa jauhetut piirilevyt käsiteltiin kaksi vaiheisella liotusprosessilla kuparin ja kullan erottamiseksi, minkä jälkeen metallit otettiin talteen liotinuutolla. Kupari liotettiin 3M typpihapolla ja otettiin talteen AGORGA M5640 uuttoliuoksella (salisylyaldoksiimi kerosiinissa) ja kulta liotettiin 3M rikkihapon ja natriumbromidin seoksella ja otettiin talteen amiditolueeniliuoksella. pH:n, uuttoaineenpitoisuuden ja faasien suhteiden vaikutusta tutkittiin kuparin uuttamiseen. Tutkimuksen mukaan maksimaalinen talteenotto kuparille saavutettiin käyttämällä 30 V-% ACORGA M5640-liuosta (salisylyaldoksiimi kerosiinissa), 1:1 uuttosuhteella ja käyttäen 4M rikkihappoa takaisinuuuttoon. Näillä olosuhteilla saavutettiin 99,9 % kuparin saanto, sisältäen epäpuhtautena pieniä määriä sinkkiä ja lyijyä. Kullan uutossa tutkimuksessa selvitettiin primaarisen, sekundaarisen ja tertiäärisen amidin vaikutusta. Lähes täydellinen (99,9 %) kultan saanto tutkimuksessa saavutettiin 0,1 M tertiäärisellä amiditolueeniliuoksella ja käyttäen 1,0 M natriumhydroksidia takaisinuuuttoon. Kullan lisäksi pieniä määriä tinaa liukeni myös, mikä voitaisiin mahdollisesti poistaa toistamalla uuttosyklejä.²⁸

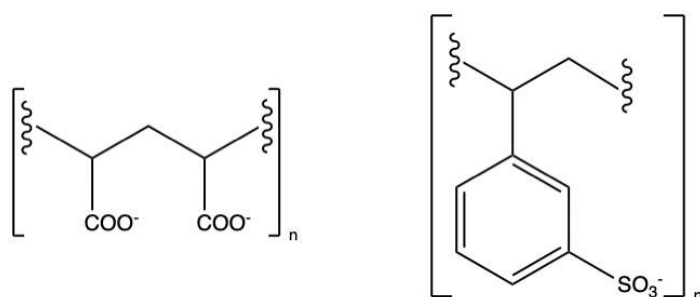
Le *et al.*³² ovat tutkineet kuparin liuotinuuttoa typpihappoliuoksesta käyttäen kerosiiniin laimennettua LIX 984N-uuottoainetta (5-nonyylisalisyylialdoksiimia ja 2-hydroksi-5-nonyyliaasetofenonioksiimia. Jauhetut tietokoneiden piirilevyt liuotettiin 3,5 M typpihappoon 323 K lämpötilassa, 300 rpm sekoitusnopeudella ja 120 g/l kiinteä-nestesuhteella. Liuotuksen jälkeen he tutkivat kuparin selektiivistä liuotinuuttoa LIX 984N-uuottoaineella ja selvittivät pH:n, faasisuhteen ja uuottoainepitoisuuden vaikutusta kuparin talteenottoon. Kuparin selektiivinen talteenotto voitiin suorittaa alle 1,9 pH:ssa, minkä jälkeen raudan pitoisuus kasvoi merkittävästi. Lähes täydellinen kuparin talteenotto tutkimuksessa saavutettiin käyttäen 50 v-% uuottoainetta 1:1-suhteessa, pH:ssa 1,5; faasisuhteessa 1:1,5 ja suorittamalla uuotto kolmessa vaiheessa. Kuparin lisäksi pieniä määriä nikkeliä, rautaa, lyijyä ja sinkkiä siirtyi myös uuttoluokseen, josta ne voidaan poistaa saostamalla tai käyttäen Cyanex 301-uuottoainetta. Tutkimuksessa 99 % kuparista takaisin uutettiin rikkihapolla (360 g/l) faasisuhteessa 1:1,8 neljällä vaiheella. Rikkihaposta kupari voidaan poistaa esimerkiksi elektrolyytisesti vetytelkistykseällä.³²

4.5.5 Ioninvaihto

Ioninvaihto perustuu liuenneiden ionien erottamiseen liuoksesta ioninvaihtomateriaaleihin sähköstaattisella adsorptiolla. Liuoksesta poistetut ionit korvataan vastaavalla määrällä saman varauksen omaavia ioneja. Tekniikassa käytetään kahta faasia, liikkuvaa ja pysyvää. Ioninvaihtoprosessi sisältää kolme päävaihetta: adsorption, irrottamisen ja materiaalin regeneroinnin. Adsorptiossa ioneja sisältävä liuos vuorovaikuttaa ioninvaihtomateriaalin kanssa, jolloin halutut ionit sitoutuvat materiaaliin ja materiaalin ionit vapautuvat liuokseen. Irrotuksessa ionit poistetaan ladatusta materiaalista pienellä määrällä liuotinta ja regeneroinnilla ioninvaihdin palautetaan alkuperäiseen muotoonsa, minkä jälkeen se on taas uudelleen käytettävissä.^{68b} Ioninvaihdon tehokkuus riippuu adsorptio- ja ioninvaihtomateriaalien kemiasta, huokoskoosta ja ominaispinta-alasta.⁶⁹

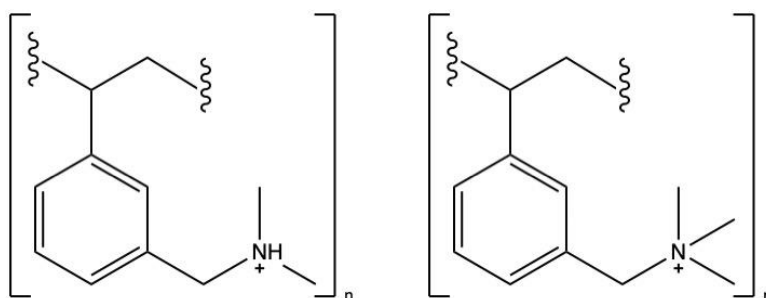
Ioninvaihtimet luokitellaan luonnollisiin ja synteettisiin. Luonnolliset ioninvaihtimet jaotellaan epäorgaanisiin (vermikuliitti, zeoliitti, savi) ja orgaanisiin (turve, polysakkaridit, kitosaani, selluloosa ja hiili) materiaaleihin. Synteettiset vaihtimet voivat olla epäorgaanisia (mineraali), orgaanisia (polymeerit) tai komposiitteja. Luonnollisten, erityisesti orgaanisten materiaalien käyttö on hyvin vähäistä niiden epäselektiivisyyden, pysymättömyyden ja heikkojen rakenteiden vuoksi. Lisäksi synteettisten materiaalien fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien muokattavuus vähentää luonnollisten materiaalien käyttöä.^{68b}

Ioninvaihtimet koostuvat usein kolmiulotteisesti silloitetuista polymeereistä ja kovalenttisesti sitoutuneista funktionaalisista ryhmistä. Ne jaotellaan kationin ja anionin vaihtajiin. Kationinvaihtajat ovat heikosti tai vahvasti happamia ja niiden perusrakenteena on usein kopolymeroitu styreeni tai divinyylibentseeni. Heikosti happamat kationinvaihtajat sisältävät karboksyyliiryhmiä ($-\text{COO}^-$) ja vahvasti happamat sulfoniryhmiä ($-\text{SO}_3^-$) (kuva 5). Happovaihtajat käyttäytyvät orgaanisten happojen tavoin. Vahvat happovaihtajat ovat aktiivisia koko pH-alueella ja heikot pH:ssa yli 4–6. Vahvat happovaihtajat muuttavat helposti metallisuolan vastaavaksi hapoksi.^{68b}



Kuva 5. Heikosti (vas.) ja vahvasti (oik.) happamien kationinvaihtajien rakenteet

Anioninvaihtajat jaotellaan heikosti ja vahvasti emäksisiin. Niiden perusrakenteena on kloorimetyloitu styreeni-divinyylibentseenikopolyymeeri, joka on reagoinut tertiääristen amiinien kanssa. Heikosti emäksiset anioninvaihtomateriaalit sisältävät primaarisia, sekundaarisia ja/tai tertiäärisiä amiiniryhmiä, kun vahvoissa emäksisissä vaihtimissa on kvaternäärisiä ammoniumryhmiä (kuva 6). Vahvat emäsvaihtimet voivat sisältää lisäksi myös OH-ryhmiä. Ne ovat aktiivisia koko pH-alueella, kun taas heikot emäsvaihtimet pH:ssa alle 7,0.^{68b}



Kuva 6. Heikosti (vas.) ja vahvasti (oik.) emäksisten anioninvaihtajien rakenteet

Ioninvaihtohartseja on hyödynnetty laajasti sähkö- ja elektroniikkajätteen käsittelyssä, sillä käytetyt hartsit ovat uudelleenkäytettävissä useita satoja kertoja.⁶⁹ Kaupallisista ioninvaihtimista kelatoivat, bispikolyyliamiineja sisältävät, ioninvaihtimet ovat käytetyimpiä kuparin talteen ottamiseksi, sillä kuparilla on osoitettu olevan suuri affiniteetti kyseisiin kelatoiviin vaihtimiin. Lisäksi kelatoivat ioninvaihtimet ovat taloudellisia ja toimivat jopa pH:ssa alle 2 alhaisten pK_a-arvojen vuoksi.⁷⁰

Neto *et al.*⁷⁰ ovat tutkineet kuparin talteenottoa typpihappoliuoksesta käyttäen kaupallista DOWEXTM M4195-hartsia. Tutkimuksessa poltettuja ja jauhettuja tietokoneiden piirilevyjä käsiteltiin hydrometallurgisesti typpihapolla (2 M ja 50 °C), minkä jälkeen kupari otettiin talteen ioninvaihtohartsin avulla. Kuparin adsorptiota tutkittiin kahdella eri virtausnopeudella, 1 ja 2 ml/min. Molemmat virtausnopeudet mahdollistivat kuparin erinomaisen (99,5 %) kiinnittymisen hartsiin. Tutkimus osoitti optimaaliseksi absorptio-olosuhteiksi 2 ml/min virtausnopeuden 190 minuutin ajaksi. Kuparin lisäksi nikkeli ja lyijy kiinnittyivät hartsiin, minkä vuoksi kuparia ei ole mahdollista erottaa täysin ko. metalleista. Absorption jälkeen kupari saatiin 99 % puhtaudella irrotettua käyttäen 4 M rikkihappoa 2 ml/min virtausnopeudella. Nikkeli siirtyi kuparin mukana rikkihappoon, kun hopea jäi kolonniin.⁷⁰

Jong-Won *et al.*⁷¹ ovat tutkineet kullan ja kuparin talteenottoa biohydrometallurgisesti käsitelystä piirilevystä ioninvaihtohartsien avulla. Kullan ja kuparin selektiiviseen erottamiseen ja talteenottoon tutkimuksessa suunniteltiin kaksivaiheinen prosessi. Talteenotot suoritettiin AmberjetTM 4200 -anioninvaihtohartsilla (styreenivinylibentseenipolymeerimatriisi trimetyyliammoniumryhmillä) ja Amberlite IRC-86 kationinvaihtohartsilla (geelipolyakrylikopolymeerimatriisi karboksyylihapporyhmillä). Tutkimuksen aluksi suoritettiin panoskokeita ioninvaihtohartsien pH-alueen, kinetiikan ja isotermian selvittämiseksi. Kullan lähes 100 % (98,7 %) talteenotto AmberjetTM 4200 -anioninvaihtohartsilla saavutettiin pH-alueella 2–10 kahdessa tunnissa ja kuparin 78,9 % talteenotto Amberlite IRC-86 kationinvaihtohartsilla pH:ssa 5 kahdeksassa ja puolessa tunnissa.⁷¹

Nekouei *et al.*⁶⁹ hyödynsivät kolmea kaupallista ioninvaihtomateriaalia (Amberlite IRA 743, Lewatit TP 208 ja Lewatit TP 260) raskasmetallien (kupari, sinkki, nikkeli, lyijy) ja alumiinin talteenotossa sekä erottelemisessa piirilevyjätteestä. Hartsimateriaalit koostuivat polystyreenidivinylibentseenirungosta ja aktiivisista ryhmistä (743: *N*-metyyliyglukamiini, 208: iminosietikkahappo ja 260: aminometyylifosforihappo) Tutkimuksessa tutkittiin pH:n,

hartsikuormituksen, liuoksen lämpötilan ja kosketusajan vaikutusta talteenottoon sekä materiaalien regenerointia ja metallien selektiivistä irrottamista hartsimateriaaleista. Adsorptioreaktioiden havaittiin olevan spontaaneja muille alkuaineille paitsi nikkelille ja sinkille 743 hartsin pinnalla. Hartsissa 743 ei havaittu nikkelin ja sinkin adsorptiota. Hartsien 260 ja 208 talteenoton havaittiin hieman nousevan lämpötilan noustessa, kun taas 743 hartsin toimintaan se vaikutti negatiivisesti. Pidemmällä kosketusajalla talteenotto parani kaikilla hartseilla. Kiinnittyneiden metallien irrottamista hartseista tutkimuksessa testattiin eri pitoisilla rikkihappoliuoksilla. Rikkihappopitoisuuden kasvaessa metallit irtoavat yhdessä, jolloin selektiivisempää talteenottoa varten tulee käyttää pientä happopitoisuutta ($< 0,5 \text{ M}$).⁶⁹

4.6 Ei-metallisen jakeen käsittely

Piirilevystä noin 65–70 % on ei-metallista jakea, joka koostuu hartsista, lasikuidusta, selluloosasta ja palonestoaineista. Lisäksi se sisältää usein myös pieniä määriä metallijäämiä. Piirilevyn metallisen ja ei-metallisen jakeen erottelun jälkeen ei-metallinen jae päätyy usein kaatopaikalle. Piirilevyjen sisältämä lasikuitu on yksi yleisimmin käytetyistä kestopuovivahvikkeista, joten sen kierrättäminen tarjoaa taloudellista hyötyä. Kierrätystä tukee myös piirilevyissä käytetyt myrkylliset palonestoaineet, jotka aiheuttavat väärin poltettuna tai kaatopaikoilla ympäristöongelmia.^{4a}

Ei-metallisen jakeen kierrätyksen suurena haasteena on sen heterogeenisyys, sillä se sisältää sekä epäorgaanisia että orgaanisia komponentteja. Sen kierrätyksen edellytyksenä onkin komponenttien erottaminen. Epäorgaanista lasikuitua voidaan hyödyntää rakennusmateriaaleissa, jäännösmetallijakeelle tehdään metallinpuhdistus ja orgaanista ainesta voidaan käyttää energian talteenottoon tai komposiittien täyteaineena. Ei-metallijae voidaan käsitellä fysikaalisesti, kemiallisesti tai lämpömenetelmin. Ei-metallisen jakeen fysikaaliset käsittelymenetelmät ovat usein kemiallisia ja termisiä menetelmiä ympäristöystävällisempiä, mutta monimutkaisempia materiaalin monimuotoisuuden ja kapselointien vuoksi. Kemiallisten ja termisten menetelmien suurimpia haittoja ovat korkeat käyttökustannukset ja kemikaalien aiheuttama ympäristökuorma.^{4a}

Fysikaalisia käsittelymenetelmiä ovat kokoluokitus, painovoimaerottelu, magneettierottelu ja sähköinen erotus. Kokoluokitus perustuu hiukkasten kokoeroihin. Murskatussa ei-metallijakeessa lasikuidut ovat suurimmaksi osaksi hienojakeessa, kun taas hartsit karkeammassa, jolloin ne voidaan erotella. Painovoimaerottelu on edullisin ja yleisin

menetelmä ja sitä käytetäänkin jo metallijakeen erottamiseen ei-metallijakeesta. Ei-metallijakeen orgaanisilla ja epäorgaanisilla komponenteilla on merkittävät tiheuserot, jolloin on mahdollista tuottaa suhteellisen puhtaita, eroteltuja jakeita painovoimaerottelun avulla. Orgaaniset hartsit kerääntyvät kevyempään faasiin, kun jäännösmetallit ja lasikuidut päätyvät raskaampaan.^{4a}

Magneettierotuksella erotellaan jäännösmetallit ei-metallisesta jakeesta, sillä orgaaniset hartsit ja epäorgaaniset lasikuidut ovat diamagneettisia. Sähköisellä erotuksella voidaan myös erottaa jäännösmetallit ei-metallisesta jakeesta, mutta sillä on onnistuttu erottelemaan myös orgaaniset hartsit epäorgaanisista lasikuiduista. Menetelmä vaatii kuitenkin täysin kuivan materiaalin, jolloin esikäsittelynä täytyy käyttää kuivaerotustekniikkaa tai märkäerotusta käytettäessä, materiaali tulee kuivattaa ennen sähköistä erottelua.^{4a}

Kemiallisia- ja lämpökäsittelymenetelmiä ovat pyrolyysi, kaasutus, depolymerointi ylikriittisellä nesteellä tai hydrogenolyttinen hajotus. Näiden menetelmien ensisijaisena tavoitteena on muuttaa ei-metallisen jakeen polymeerit poltto- ja raaka-aineiksi. Pyrolyysissä orgaaniset hartsit muuttuvat kaasuiksi (hiilidioksidi, hiilimonoksidi, metaani) ja öljyiksi (fenolit ja johdannaiset), kun lasikuitu päätyy hiilijäännökseen. Kaasutusprosessissa korkean lämpötilan avulla orgaaniset hartsit muutetaan synteesikaasuiksi, hiilimonoksidiksi ja vedyksi, joita voidaan sitten käyttää polttoaineina.^{4a}

Kemiallisia menetelmiä on tutkittu vielä suhteellisen vähän ei-metallisen jakeen käsittelyssä. Depolymerointia hartsien hajottamiseksi on testattu muun muassa ylikriittisen veden, ammoniakkin ja metanolin avulla, mutta menetelmä vaatii korkean lämpötilan ja paineen käyttöä. Myös lasikuitua on depolymeroitu dimetyyliformamidilla ultraäänikäsittelyä apuna käyttäen. Hydrogenolyttisellä hajotuksella on onnistuttu liuottamaan ei-metallisen jakeen epoksihartsia vedyn luovuttajalla, kuten ftaalihappoanhydridillä korkeassa lämpötilassa.^{4a}

Ei-metallisen jakeen komponenttien käyttöä sekundäärimateriaaleina erilaisissa sovelluksissa on osoitettu useiden tutkijoiden toimesta. Niiden käyttö esimerkiksi täyteaineena polypropeenikomposiiteissa paransi materiaalin vetolujuutta ja lämmönkestävyyttä. Lisäksi niitä on käytetty puu-muovikomposiitti huonekalujen valmistuksessa, hiili- ja piipitoisissa absorbentti materiaaleissa sekä polttoaineena sementin valmistuksessa. Ei-metallista jakeita voidaan käyttää myös suoraan rakennusmateriaaleissa esimerkiksi lisäämällä sitä sementtilaastiin parantamaan sen vedenpidätyskykyä. Erittäin puhdasta huokoista piidioksidia

on myös valmistettu piirilevyjätteen ei-metallijakeesta, sillä piirilevyn sisältämästä lasikuidusta 52–56 % on korkealaatuista piioksidia.^{4a}

5 ICP-OES

Kokeellisen osuuden kaikki pitoisuusanalyysit suoritettiin induktiivisesti kytketyn plasma – optinen emissiospektrometrin avulla (ICP-OES, eng. inductively coupled plasma optical emission spectrometry). ICP-OES on herkkä ja suosittu alkuaineanalyysitekniikka, mikä soveltuu useimmille näytetyypeille. Tekniikka perustuu liuosfaasin sisältämän näytteen atomien ja ionien virittymiseen plasman korkean lämpötilan (6000–10000) vaikutuksesta. Viritystilan purkautuessa atomit emittoivat valoa niille ominaisella aallonpituudella. Syntyneet emissiot kerätään detektorille ja niiden intensiteetit mitataan.⁷²

ICP-OES laitteisto sisältää kolme pääelementtiä: näytteensyöttöjärjestelmän, plasman ja optiikan. Näytteensyöttöjärjestelmä koostuu näyteinjektorista, peristalttisesta pumpusta, sumuttimesta ja sumutinkammioista. Nestemäinen näyte kulkee pumpun avulla sumuttimelle, missä siitä muodostetaan tasainen aerosoli. ICP-OES-laitteissa käytetään pääasiassa kahden tyyppisiä sumuttimia: pneumaattisia ja ultraäänisumuttimia. Pneumaattiset sumuttimet tuottavat aerosolin nopeiden kaasuvirtojen avulla (tavallisesti argon), kun taas ultraäänisumuttimet hajottavat nestemäiset näytteet pietsosähköisen kiteen värähtelyjen avulla. Sumuttimesta näyteaerosoli johdetaan sumutinkammioon, minkä tehtävänä on vaimentaa pumpusta johtuvia pulsseja näytteensyötössä ja poistaa suuret, mittausta häiritsevät, pisarat. Sumutinkammioista näyte ohjataan plasmaan.⁷²

Plasma muodostuu kolmesta sisäkkäin olevasta kvartsiputkesta. Uloin putki on jäähdytystä varten, keskimmaisessä kulkee plasmakaasu (argon) ja sisimmässä putkessa näyteaerosoli. Plasman yläosassa on induktiokäämi, jota jäähdytetään ilmalla tai vedellä. Plasman toiminta perustuu sähkökipinällä ionisoituun argonkaasuun, johon tuodaan muuttuvan magneettikentän avulla energiaa. Ionisoitumisen seurauksena syntyy elektroneja ja positiivisia argonioneja, jotka törmätessään edelleen argonatomeihin virittävät niitä ja näin plasma pysyy toiminnassa. Plasman korkean lämpötilan vaikutuksesta liuotin haihtuu, näyte höyrystyy ja näytteen sisältämät atomit virittyvät ja osin ionisoituvat. Viritystilan purkautuessa atomit ja ionit emittoivat säteilyä kullekin alkuaineelle tyypillisellä aallonpituudella.⁷³

Optiikan tehtävänä on muodostaa useista aallonpituuksista koostuvasta säteilystä spektri, mistä alkuaineet tunnistetaan. ICP-OES laitteet voivat olla sekvenssi- tai simultaanilaitteita. Sekvenssilaitteet mittaavat emissioviivat yksitellen ja simultaanilaitteet samanaikaisesti. Emissiosäteily ohjataan sisäänmenoraon kautta hilalle, mistä eri aallonpituudet päätyvät ulostulorakojen kautta detektorille. Detektoreina ICP-OES laitteissa käytetään muun muassa valomonistinputkia tai puolijohdeilmaisia.^{72,73}

KOKEELLINEN OSA

6 Työn tarkoitus

Pro gradu -tutkielman tarkoituksena oli tutkia ympäristö- ja käyttäjäystävällisempien liuottimien toimivuutta selektiiviseen kuparin hydrometallurgiaan piirilevyjätteestä korvaamaan kuningasvesi- ja rikkihappoliuotukset. Tavoitteena oli löytää optimaaliset liuotusolosuhteet niin ajan kuin liuotintilavuudenkin suhteen. Liuottimiksi tutkielmaan valikoituivat Honkosen⁷⁴ erikoistyössä tykin kuparijäämien puhdistamiseen tutkitut liuokset 17 ja 22. Liuokset 17 ja 22 sisältävät ammoniumoksalattia ja vetyperoksidia sekä sitruunahappoa tai EDTA:ta (taulukko 4 ja 5), jotka ovat yleisesti käytössä esimerkiksi elintarvikkeissa (sitruunahappo), kosmetiikassa (vetyperoksidi), lääketieteessä (vetyperoksidi, EDTA) ja tekstiiliteollisuudessa (ammoniumoksalatti). Honkosen⁷⁴ erikoistyön tuloksien perusteella liuos 17 on patentoitu (patentti FI 120793 B) tykin puhdistamiseen korvaamaan ammoniakkiliuos. Kokeellisen osuuden tavoitteena oli lisäksi tutkia elektrolyysin soveltuvuutta liuenneen kuparin selektiiviseen poistamiseen liuoksista 17 ja 22 sekä optimoida elektrolyysiolosuhteita pH:n, suolapitoisuuden ja lämpötilan suhteen.

7 Materiaalit, reagenssit ja laitteistot

Näyttemateriaalina kokeellisessa osuudessa käytettiin sekä poltettua (BA2) että polttamatonta (MA11) piirilevymurskaa (kuva 7). BA2-näyttemateriaali oli esikäsitelty polttamalla piirilevyjäte, murskaamalla 1 mm raekokoon ja magneettierottamalla. MA11-näyttemateriaali oli esikäsitelty murskaamalla piirilevy 2 mm raekokoon. Taulukossa 2 on esitetty kokeellisessa osuudessa käytetyt laitteistot, niiden valmistajat ja mallit. Taulukossa 3 reagenssit, molekyylikaavat, valmistajat ja puhtausasteet. Kokeellisessa osassa käytetty vesi oli ultrapuhdasta.



Kuva 7. Poltettu (vas.) ja polttamaton (oik.) näyttemateriaali

Taulukko 2. Kokeellisessa osassa käytetyt laitteistot

Laite	Valmistaja	Malli
ICP-OES	PerkinElmer	Optima 8300
Elektrolyysilaite	SBS	EG-1
Virtamittari	Mastech	MS8218
Diffraktometri	Agilent technologies	Rikagu Oxford Supernova
Vesilaite	Elga	PureLab Ultra
Vaaka	Radwag	AS 220/c/2
Ravistelija	Stuart	SF1
Magneettisekoittaja	Heidolph	Hei-tec
Suodatinpaperi	Whatmann	40 ja 41

Taulukko 3. Kokeellisessa osassa käytetyt reagenssit

Reagenssi	Molekyylikaava	Valmistaja	Puhtaus
Rikkihappo	H ₂ SO ₄	Honeywell Fluka	95–97 %
Suolahappo	HCl	Honeywell Fluka	Pro analysis
Typpihappo	HNO ₃	Honeywell Fluka	Pro analysis
Ammoniumoksaatti monohydraatti	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	Riedel-de Haen	99,5–101 %
Sitruunahappo monohydraatti	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	VWR Chemicals	100,1 %
Etyleenidiamiinitetraetaanin hapon dinatriumsuola dihydraatti	Na ₂ EDTA·2H ₂ O	Riedel-de Haen	99–101 %
Vetyperoksidi	H ₂ O ₂	VWR Chemicals	35 %
Urea	CO(NH ₂) ₂	Merck	99,0–100,5 %
Natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	Fisher Chemical	>99 %

Kokeellisen osuuden liuotuskokeet suoritettiin kahdella liuottimella: liuoksella 17 ja 22.

Liuokset, koostumukset ja valmistusohjeet katsottiin Honkosen⁷⁴ erikoistyöstä. Taulukoissa 4 ja 5 on esitetty liuosten sisältämät aineet ja niiden tarkat määrät 1 litran tilavuutta kohden. Vetyperoksidin suhteen 1 % liuoksia valmistettiin 5 litran erässä ja 2 % sekä 3 % liuoksia kahdessa 1 litran erässä.

Taulukko 4. Liuoksen 17 aineiden määrät 1000 ml liuos tilavuudessa

Reagenssi	1 %	2 %	3 %
Ammoniumoksaatti	23,0007 g	23,0003 g	23,0000 g
Sitruunahappo	27,0007 g	26,9995 g	27,0012 g
Vetyperoksidi	25 ml	50 ml	75 ml

Taulukko 5. Liuoksen 22 aineiden määrät 100 ml liuos tilavuudessa

Reagenssi	1 %	2 %	3 %
Ammoniumoksaatti	20,0008 g	19,9997 g	19,9994 g
EDTA	32,0008 g	31,9994 g	32,0004 g
Vetyperoksidi	30 ml	60 ml	90 ml

8 Tulosten käsittely

Kokeellisen osuuden liuotuskokeet suoritettiin neljänä rinnakkaisena ja kvantitatiiviset elektrolyysit kahtena rinnakkaisena. Pitoisuudet on esitetty rinnakkaisnäytteiden keskiarvona \bar{x} yhtälön 2 mukaan. Lisäksi rinnakkaisnäytteille on määritetty keskihajonta s yhtälön 3 mukaan:

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

missä x_i on yksittäisen näytteen pitoisuus ja n näytteiden lukumäärä.

Kokeellisen osuuden lopussa käytetylle kvantitatiiviselle ICP-OES mittaamenetelmälle määritettiin alkuaineiden havaitsemis- (LOD) ja määritysrajat (LOQ) yhtälöiden 4 ja 5 mukaisesti. Havaitsemisraja kuvaa pienintä pitoisuutta, jonka laite pystyy luotettavasti havaitsemaan eli pitoisuus poikkeaa merkittävästi nolasta. Määritysraja vastaavasti kuvaa pienintä pitoisuutta, jonka laite pystyy luotettavasti mittaamaan.

$$\text{LOD} = \frac{3s_b}{b} \quad (4)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10s_b}{b} \quad (5)$$

missä s_b on standardisuoran leikkauspisteen virhe ja b standardisuoran kulmakerroin.

Kuparin elektrolyyttinen saantoprosentti laskettiin yhtälön 6 avulla.

$$\text{saanto}(\%) = \frac{c_2}{c_1} \times 100\% \quad (6)$$

missä c_2 on kuparipitoisuus elektrolyysin loppuliouksessa ja c_1 kuparipitoisuus liouksessa ennen elektrolyysiä.

9 ICP-OES mittaukset

Kokeellisen osuuden alussa ICP-OES mittaukset suoritettiin semikvantitatiivisesti kahdella standardipisteellä käyttäen kaupallisia PerkinElmerin valmistamia multistandardiliuoksia. Standardiliuokset ja niiden sisältämät alkuaineet on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Multistandardit ja niiden sisältämät alkuaineet

Standardiliuos	Alkuaineet	Pitoisuus (mg/l)
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

Kokeellisen osuuden viimeiset mittaukset (liuotussarja) suoritettiin kvantitatiivisesti. Mittauksia varten valittiin 8 eri alkuainetta, valmistettiin nollaliuos ja neljä standardia PerkinElmerin Atomic Spectroscopy Standard 1000 mg/l perusliuoksista. Liuoksille 17 ja 22 valmistettiin omat nolla- ja standardiliuokset, jolloin ne saatiin taustoitettua näytteiden kaltaisiksi. Liuoksen 17 nollanäyte ja standardit kontaminoituivat standardien valmistuksen yhteydessä piin osalta, joten sen pitoisuuksia ei pystytty määrittämään. Määritetyt alkuaineet, kalibrointialueet, mittausaallonpituudet, havaitsemis- ja toteamisrajat sekä mittaussuunnat on esitetty taulukossa 7. Semikvantitatiivisissa ja kvantitatiivisissa mittauksissa käytetyt laiteparametrit on esitetty taulukossa 8. Mittauksissa käytettiin GemGone Low-Flow-sumutinta ja sykilonista sumutinkammiota.

Taulukko 7. Kvantitatiivisesti mitatut alkuaineet (liuotinkohtainen ([17], [22]) arvo on eritelty)

Alkuaine	Kalibrointialue (mg/l)	Mittausaallonpituus (nm)	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)	Mittaussuunta
Al	0,1–20	394,401 [17]	0,469 [17]	1,562 [17]	Aksiaalinen
		396,153 [22]	0,353 [22]	1,175 [22]	Radiaalinen
Cu	0,1–100	327,393	0,133 [17]	0,443 [17]	Radiaalinen
			0,066 [22]	0,221 [22]	
Fe	0,005–5	238,204	0,021 [17]	0,068 [17]	Radiaalinen
			0,007 [22]	0,022 [22]	
Ni	0,05–1	221,648	0,080 [17]	0,265 [17]	Aksiaalinen
			0,051 [22]	0,171 [22]	
Zn	1–10	213,875	0,325 [17]	1,083 [17]	Aksiaalinen
			0,160 [22]	0,534 [22]	
Sn	0,1–5	235,485	0,156 [17]	0,521 [17]	Aksiaalinen
			0,148 [22]	0,492 [22]	
Si	0,1–5	251,611 [22]	0,081 [22]	0,267 [22]	Radiaalinen
Pb	0,05–5	217,000 [17]	0,071 [17]	0,238 [17]	Aksiaalinen
		220,353 [22]	0,056 [22]	0,187 [22]	

Taulukko 8. Mittausparametrit

Parametri	
Näytteen virtausnopeus	1,5 ml/min
Argonkaasun virtausnopeus	8 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l/min
RF-teho	1500 W

10 Liuotuskokeet

10.1 Vertailupitoisuudet

Kokeellisen osuuden suoritus aloitettiin piirilevynäytteiden kokonaishajotuksella alkuainepitoisuuksien selvittämiseksi, sillä piirilevynäytteille ei ole olemassa vertailumateriaaleja materiaalin heterogeenisyyden vuoksi. Kokonaishajotus suoritettiin poltetulle näytteelle kuningasvedellä ja rikkihapolla. Polttamattomalle näytteelle kokonaishajotus suoritettiin turvallisuus syistä vain rikkihapolla.

10.1.1 Kuningasvesiliuotus

Kuningasvesiliuotusta varten valmistettiin 160 ml kuningasvettä (3:1 HCl ja HNO₃) ja annettiin sen tekeytyä, kunnes väri oli porkkananoranssi (noin 30 min). Punnittiin 2,5 g poltettua piirilevymurskaa kuuteen 100 millilitran erlenmeyer-kolviin ja lisättiin erittäin varovasti 25 ml kuningasvettä. Näytteitä sekoitettiin ravistelijalla 2 tuntia. Tämän jälkeen näytteet suodatettiin 100 ml mittapulloihin käyttämällä Whatman 40 -paperia. Suodatinpaperit tukkeutuivat kesken suodatuksen, jolloin ne siirrettiin erittäin varovaisesti näytekolveihin. Suodatusta jatkettiin Whatman 41 -paperilla. Mittapullot täytettiin merkkiin ja pitoisuudet mitattiin semikvantitatiivisesti ICP-OES:lla. Kuningasvesinäytteiden ICP-tulokset valituille alkuaineille on esitetty taulukossa 9 ja kaikille mitatuille alkuaineille liitteen 1 taulukossa 20.

Taulukko 9. BA2 näytteen kuningasvesi tulokset valituilla alkuaineilla ja aallonpituuksilla.

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Pitoisuus (mg/l)
Al	396,153	9700±400
Cu	327,393	31700±1000
Fe	238,204	1370±50
Ni	231,604	520±60
Pb	220,353	610±20
Zn	206,200	4300±300
Si	251,611	70±30
Sn	189,927	1860±80

10.1.2 Rikkihappoliuotus

Rikkihappoliuotuksen parametreiksi valittiin 3,5 M rikkihappo ja 6 % vetyperoksidi Rajahalmeen *et al.*³⁸ artikkelin mukaan. Rikkihappoliuotus tehtiin molemmille näytteille 4 rinnakkaisena. Näytteitä punnittiin 2,5 g kolveihin, lisättiin 33 ml happoliuosta ja ravisteltiin 4 tuntia. Tämän jälkeen näytteet suodatettiin 100 ml mittapulloihin ja pullot täytettiin merkkiin. Alkuainepitoisuudet mitattiin semikvantitatiivisesti ICP-OES:lla.

Rikkihappoliuotuksien tulokset valituille alkuaineille on esitetty BA2- ja MA11 näytteille taulukossa 10 ja kaikille mitatuille alkuaineille liitteen 2 taulukossa 21.

Taulukko 10. Rikkihappoliuotuksen ICP-tulokset BA2- ja MA11-näytteille valituilla alkuaineilla ja aallonpituuksilla

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Pitoisuus (mg/l)	
		BA2	MA11
Al	396,153	4600±300	2000±200
Cu	327,393	18100±800	1500±900
Fe	238,204	870±20	3800±700
Ni	231,604	240±20	400±30
Pb	220,353	16±1	7±2
Zn	206,2	3390±90	7000±1000
Si	251,611	670±20	15,7±0,3
Sn	189,927	800±70	700±100

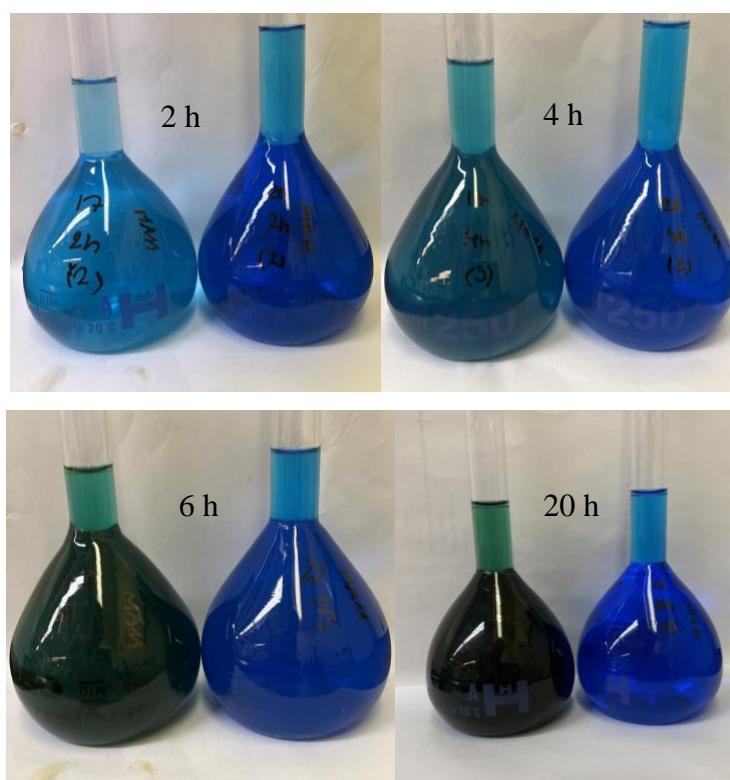
Rikkihappoliuotuksien pitoisuudet poikkesivat huomattavasti kirjallisuuden sekä kuningasvesiliuotuksen tuloksista ja eritoten kuparin saanto jäi todella alhaiseksi. Polttamattoman näytteen tulokset olivat poltettua huonommat, minkä selittää näyttemateriaalin kelluminen liuoksen pinnalla. Kelluminen aiheutti näyttemateriaalin kulkeutumisen astioiden seinämille sekoituksen aikana ja materiaalin vuorovaikutus liuottimen kanssa jäi siten vähäiseksi. Polttamaton näyte jätettiin viimeisistä testeistä pois vertailuarvojen puutteen vuoksi.

10.2 Liuotuskokeet liuksilla 17 ja 22

10.2.1 Liuotusajan vaikutus

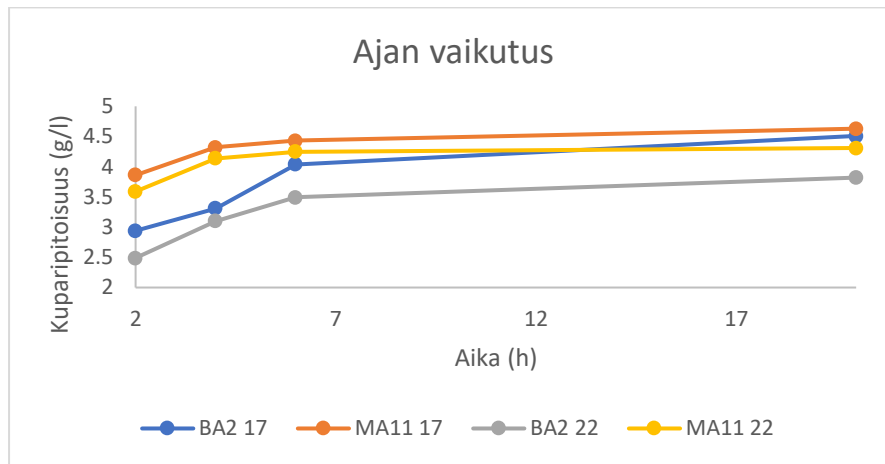
Liuotuskokeet liuksilla 17 ja 22 (taulukko 4) aloitettiin tutkimalla ajan vaikutusta kuparipitoisuuteen. Liuotukset suoritettiin vetyperoksidin suhteen 1 % liuksilla, molemmille näytteille 4 rinnakkaisena ja liuotusajaksi valittiin 2, 4, 6 ja 20 tuntia. Näytteitä punnittiin 2,5 g 250 ml:n erlenmeyerkolveihin ja lisättiin 100 ml liuosta 17 tai 22. Näytteitä sekoitettiin ravistelijassa 2, 4, 6 tai 20 tuntia, minkä jälkeen ne suodatettiin Whatman 41 suodatinpaperilla 250 ml:n mittapulloihin ja katsottiin pH pH-paperilla. Alkuainepitoisuudet mitattiin semikvantitatiivisesti ICP-OES:llä.

Liuotuksen alussa molemmat liuokset olivat kirkkaita ja hajuttomia, mutta jo muutaman minuutin kuluttua sekoituksen aloituksesta liuosten väri alkoi muuttua siniseksi. Sekoitusajan pidentyessä liuosten väri syveni ja liuoksen 17 väri muuttui sinisestä tummanvihreäksi (kuva 8). Liuotusten jälkeen näytteet 17 tuoksuvat ummehtuneelle ja näytteet 22 pistävälle. Liuosten 17 pH:t paperilla katsottuna olivat 7–8 ja liuosten 22 6–7. Liuoksia seisotettaessa liuoksen 17 kahden ja neljän tunnin näytteiden väri muuttui myös tummanvihreäksi.



Kuva 8. Liuosten värinmuutos liuotusajan pidentyessä MA11-näytteessä (17 vas., 22 oik.)

Kuparipitoisuuden havaittiin kasvavan merkittävästi (20–30 %) liuotusajan pidentyessä kahdesta tunnista kuuteen tuntiin (kuva 9, taulukko 11). Liuosten kyllästyminen tapahtuu noin kuuden tunnin kohdalla, sillä kuuden ja 20 tunnin välillä pitoisuus ei enää merkittävästi kasvanut (noin 5 %). Liuoksen 17 havaittiin liuottavan tehokkaammin kuparia ja polttamattoman näytteen pitoisuudet olivat hieman poltettua suuremmat.



Kuva 9. Liuotusajan vaikutus poltetun (BA2) ja polttamattoman (MA11) näytteen kuparipitoisuuteen liuoksissa 17 ja 22

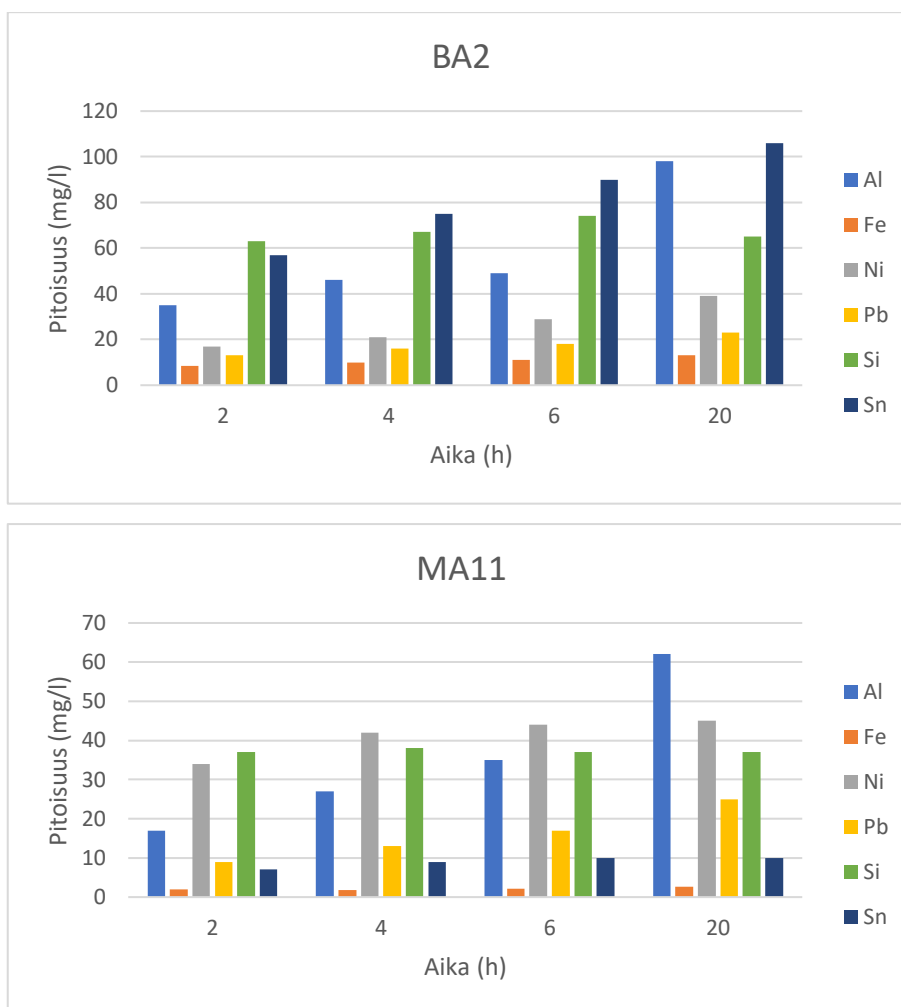
Taulukko 11. Kuparipitoisuudet näytteille BA2 ja MA11 liuoksissa 17 ja 22.

Aika (h)	Liuos 17 (g/l)		Liuos 22 (g/l)	
	BA2	MA11	BA2	MA11
2	2,9±0,1	3,6±0,7	2,5±0,2	3,4±0,5
4	3,3±0,2	4,3±0,1	3,1±0,1	4,0±0,3
6	4,1±0,6	4,4±0,1	3,5±0,4	4,25±0,07
20	4,5±0,1	4,6±0,2	3,8±0,2	4,26±0,07

Taulukosta 11 nähdään, että liuoksilla 17 ja 22 saadut kuparipitoisuudet näytteellä BA2 olivat kuningasvesi (31,7 g/l, taulukko 9) ja rikkihappopitoisuuksia (18,1 g/l, taulukko 10) huomattavasti pienemmät. Kuningasvesi ja peroksisulfaattihappo ovat voimakkaita hapettimia, minkä vuoksi kuparia liukenee enemmän. Lisäksi liuoksissa käytetyt EDTA, sitruunahappo ja ammoniumoksalatti ovat epäselektiivisiä kompleksin muodostajia. MA11 näytteen tapauksessa kuparipitoisuudet olivat rikkihappopitoisuuksia (1,5 g/l, taulukko 10) suuremmat.

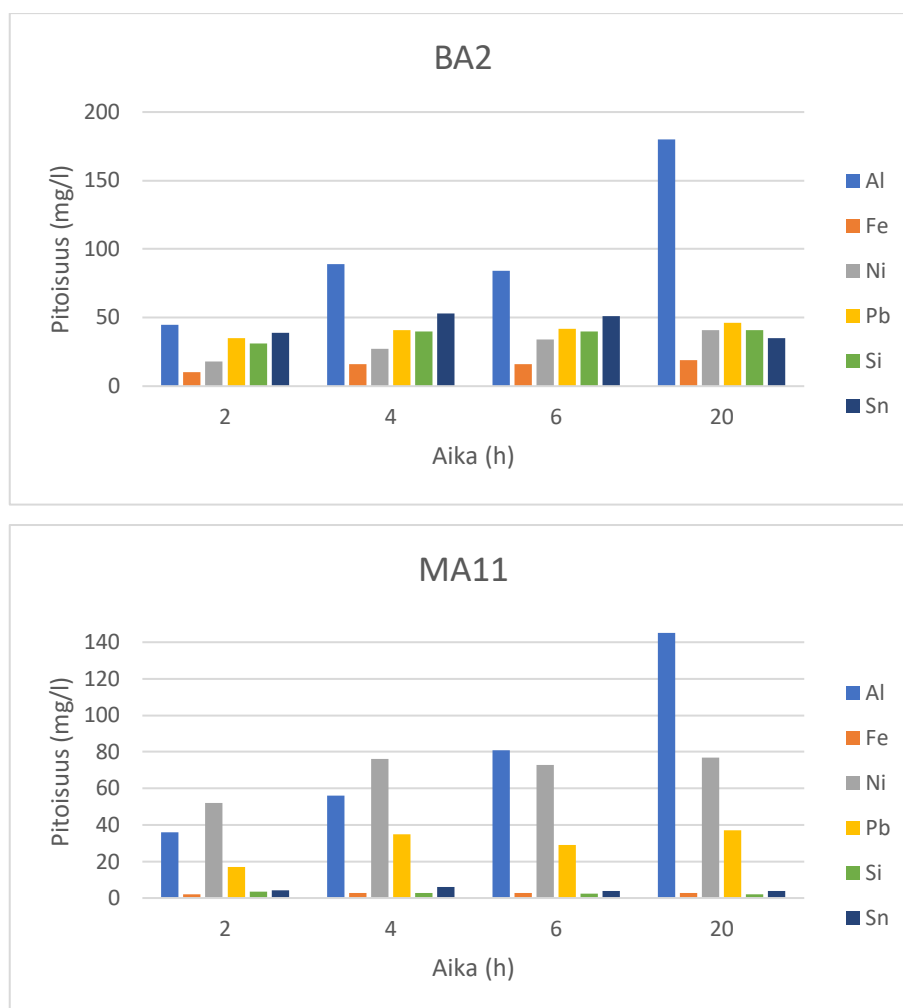
Liuoksessa 17 molempien näytteiden tapauksessa muiden alkuaineiden (Al, Fe, Ni, Pb, Si, Sn) pitoisuudet kasvoivat liuotusajan pidentyessä MA11 näytteen piitä lukuun ottamatta, jonka

pitoisuus pysyi vakiona (kuvat 10 ja 11). Alumiinin pitoisuus kasvoi merkittävästi kuuden ja 20 tunnin välillä molemmissa näytteissä. Muiden alkuaineiden pitoisuudet kasvoivat maltillisemmin ajan pidentyessä. Liuoksen 17 tapauksessa optimaalisin liuotusaika kuparille on noin 6 tuntia, jolloin myös muiden alkuaineiden pitoisuudet pysyvät maltillisina.



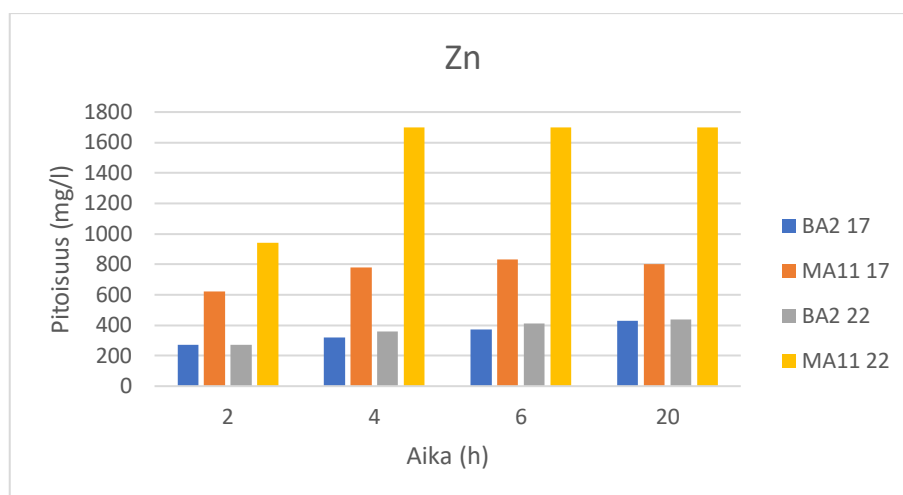
Kuva 10 ja 11. Ajan vaikutus muihin alkuaineisiin liuoksessa 17

Liuoksessa 22 molemmissa näytteissä alumiinin ja nikkelin pitoisuudet kasvoivat liuotusajan pidentyessä, muiden alkuaineiden pitoisuudet pysyivät lähes muuttumattomina (kuvat 12 ja 13). Alumiinin pitoisuus kasvoi reilusti kuuden tunnin jälkeen, jolloin myös liuoksen 22 tapauksessa optimaalisin liuotusaika kuparille on maksimissaan kuusi tuntia. Muiden alkuaineiden (Al, Fe, Ni, Pb, Si, Sn) pitoisuudet liuoksissa 17 ja 22 löytyvät taulukoituna liitteen kolme taulukoista 22 ja 23.



Kuva 12 ja 13. Ajan vaikutus muihin alkuaineisiin liuoksessa 22

Näytteiden sinkkipitoisuudet on esitetty erillään muista alkuaineista kuvassa 14, koska ne olivat muiden pitoisuuksia reilusti suuremmat ja aiheuttivat pienempien pitoisuuksien peittymistä. Sinkin pitoisuus kasvoi kaikissa näytteissä ajan pidentyessä 2 tunnista 4 tuntiin, minkä jälkeen se lähes vakioitui. Polttamattoman näytteen tapauksessa liuoksella 22 pitoisuus kasvoi rajusti liuotusajan pidentyessä 4 tuntiin, minkä jälkeen se pysyi muuttumattomana.

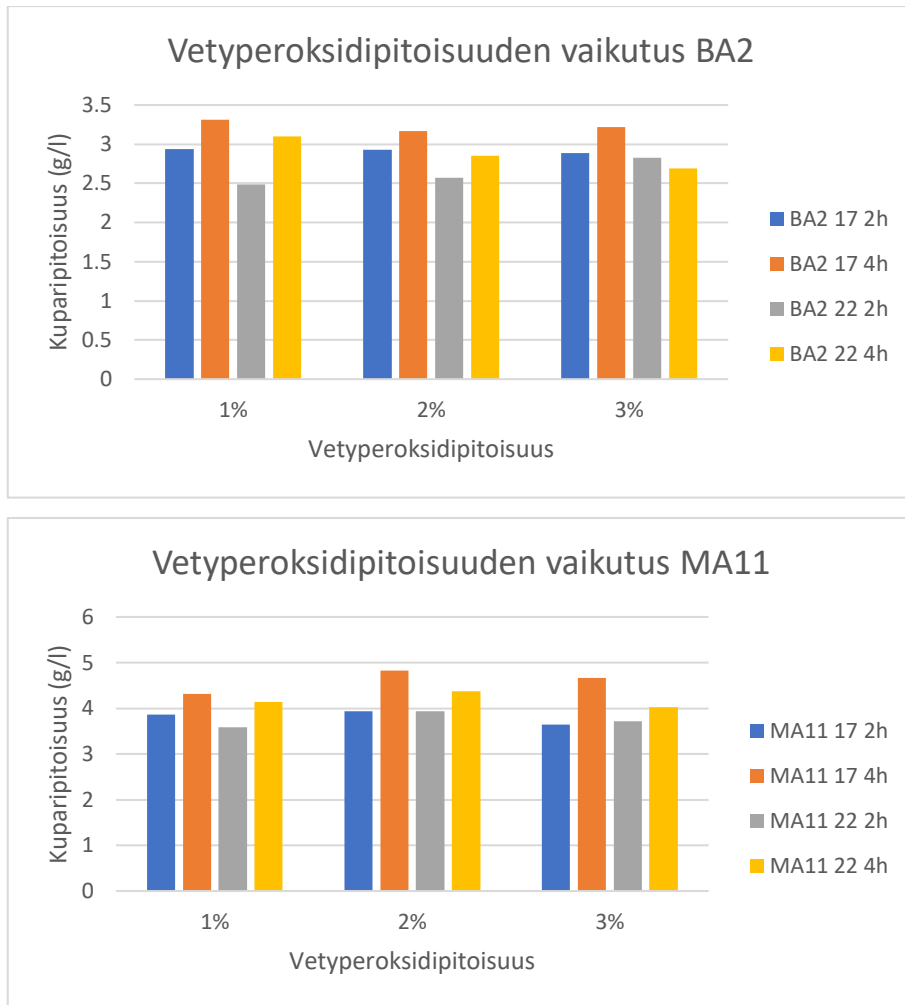


Kuva 14. Näytteiden sinkkipitoisuudet

10.2.2 Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus

Liutuskokeita jatkettiin tutkimalla vetyperoksidipitoisuuden vaikutusta kuparipitoisuuteen. Liuoksia 17 ja 22 valmistettiin 2 ja 3 % vetyperoksidipitoisuudella. Liutuskokeet suoritettiin molemmille näytteille 4 rinnakkaisena 2 ja 4 tunnin liuotusajoilla. Näytteitä punnittiin 2,5 g 250 ml:n erlenmeyerkolveihin ja lisättiin 100 ml liuosta 17 (2 tai 3 %) tai 22 (2 tai 3 %). Näytteitä sekoitettiin ravistelijassa 2 tai 4 tuntia, minkä jälkeen ne suodatettiin Whatman 41 suodatinpaperilla 250 ml:n mittapulloihin ja katsottiin pH pH-paperilla. Alkuainepitoisuudet mitattiin semikvantitatiivisesti ICP-OES:llä.

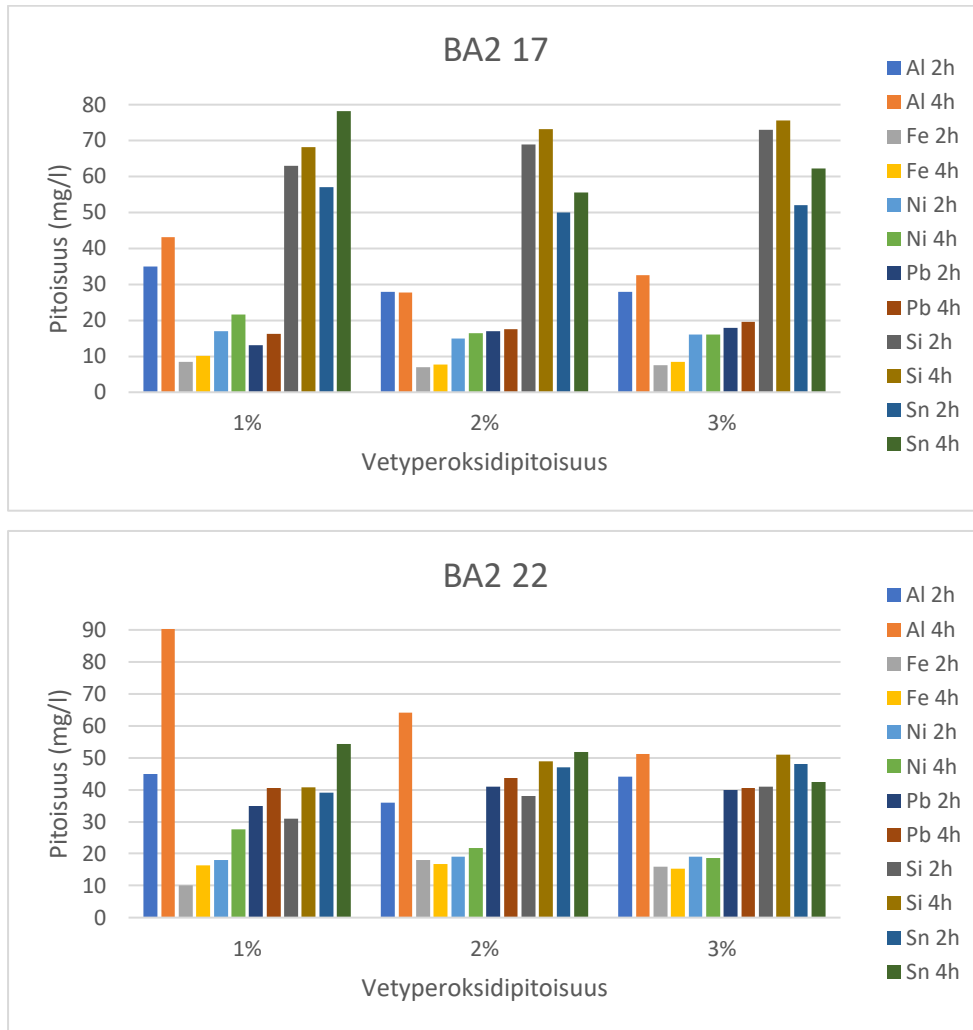
2 ja 3 % liuoksia lisättäessä näytteiden sekaan liuokset muuttuivat harmaan värisiksi ja kuplivat hieman. Muutaman minuutin kuluttua väri alkoi muuttua sinisen sävyiseksi. Liuotuksen lopuksi kaikki 17 näytteet olivat turkoosin sinisiä ja 22 näytteet kirkkaan sinisiä, huolimatta vetyperoksidin määrästä tai liuotusajasta. Näytteet 17 olivat pH: ltaan 6–7 ja näytteet 22 noin 6 pH-paperilla arvioituna. Ottaen mittauskohtaiset virhearviot huomioon, vetyperoksidipitoisuuden kasvu eikä liuotusaika ei vaikuttaneet kuparipitoisuuteen, mistä voitiin päätellä 1 % vetyperoksidipitoisuuden olevan riittävä (kuvat 15 ja 16, liite 4 taulukot 24 ja 25). Lisäksi liuokset kuplivat useita päiviä liuotuksen lopetuksen jälkeen, mikä tukee myös 1 % vetyperoksidin riittävyyttä. Liuokset 17 muuttuivat tumman vihreiksi liuoksia seisotettaessa.



Kuva 15 ja 16. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus kuparipitoisuuteen BA2 ja MA11 näytteissä 2 ja 4 tunnin liuotusajalla

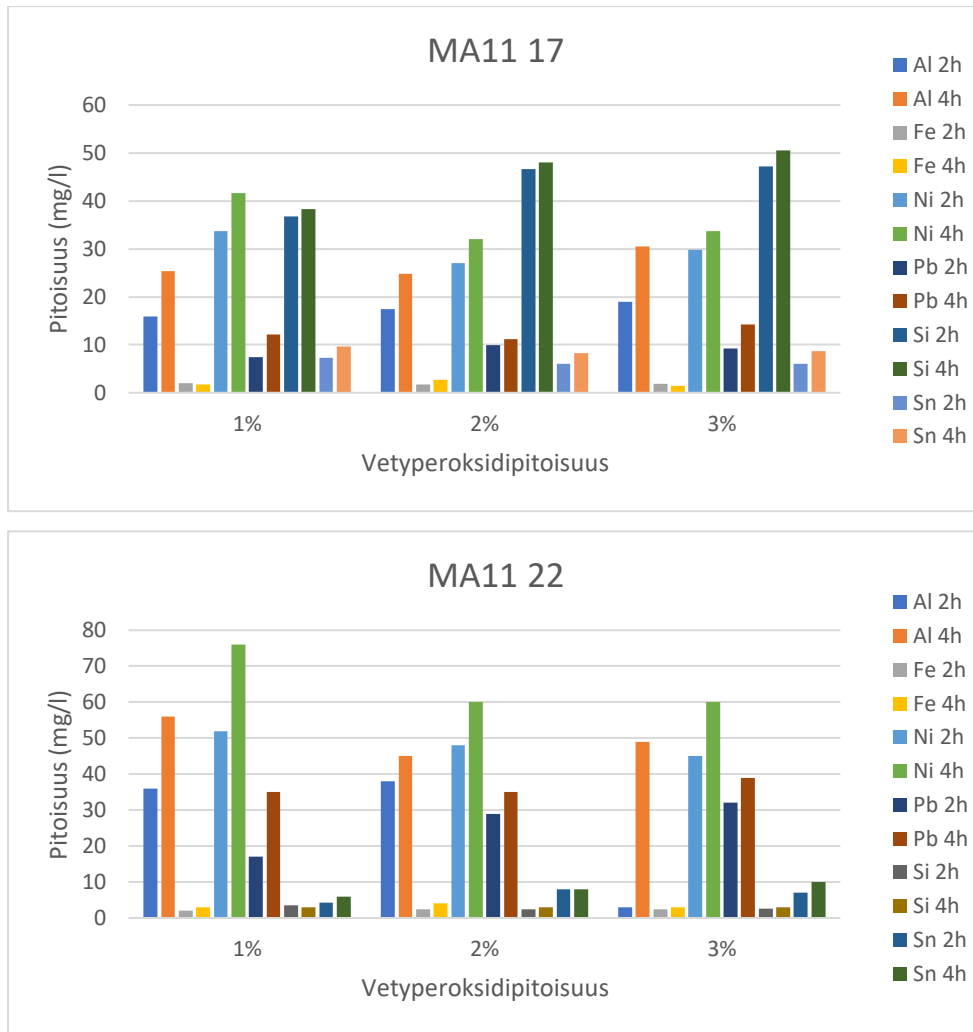
Vetyperoksidipitoisuuden nousu näytteen BA2 liuoksessa 17 kasvatti hieman piin ja lyijyn pitoisuutta muiden alkuainepitoisuuksien pysyessä lähes vakiona (kuva 17 ja liite 4 taulukko 26). Tinan, raudan ja alumiinin pitoisuudet laskivat hieman vetyperoksidipitoisuuden kasvaessa, mutta nämä havainnot selittyvät piirilevyn heterogeenisyyden aiheuttamasta hajonnasta. Liuotusajan pidentymisellä ei ollut merkittävää vaikutusta pitoisuuksiin. Liuoksessa 22 (kuva 18 ja liite 4 taulukko 26) lyijyn, tinan ja piin pitoisuudet kasvoivat vetyperoksidipitoisuuden noustessa. Kahden tunnin liuotusajalla raudan pitoisuus lähes kaksinkertaistui vetyperoksidipitoisuuden noustessa 2 %, minkä jälkeen se tasaantui. Nikkelin pitoisuus pysyi vakiona ja alumiinin pitoisuus vaihteli vetyperoksidipitoisuudesta riippumatta. Liuotusajan pitenemisellä kahdesta neljään tuntiin oli vaikutusta vain alumiinin pitoisuuksiin. Vetyperoksidipitoisuuden nousu 4 tunnin liuotuksessa vaikutti negatiivisesti alumiinipitoisuuteen. Vetyperoksidipitoisuuden nousu ei vaikuttanut kuparipitoisuuteen, mutta lisäsi sen sijaan joidenkin muiden alkuaineiden liukoisuutta, joten 1 %

vetyperoksidipitoisuuden käyttö mahdollistaa selektiivisemmän kuparin talteenoton ja vähentää esimerkiksi myrkyllisen lyijyn määrää.



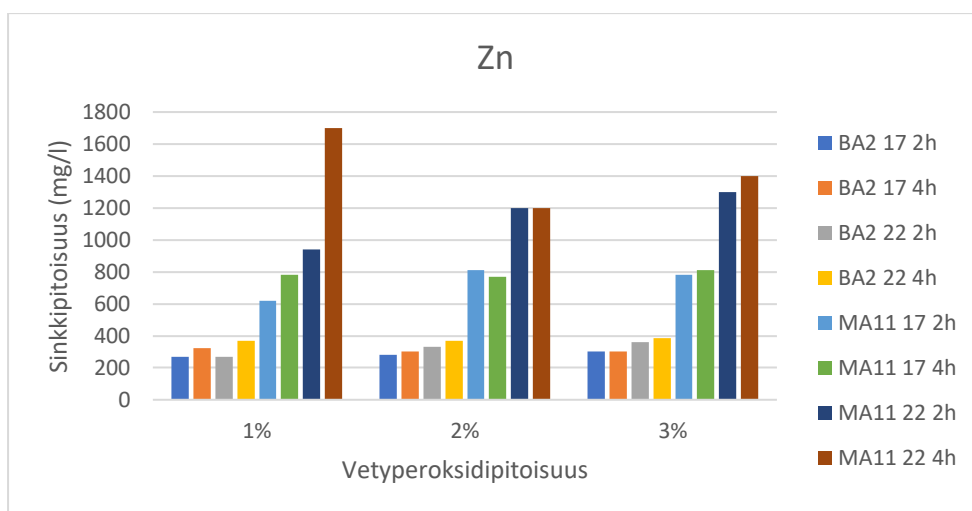
Kuva 17 ja 18. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus muihin alkuaineisiin BA2 näytteessä liuoksessa 17 ja 22 2 ja 4 h liuotusajalla

MA11-näytteen tulokset liuoksessa 17 osoittavat vastaavan BA2-näytteen tuloksia pii pitoisuuden kasvaessa ja muiden pysyessä vakiona (kuva 19 ja liite 4 taulukko 27). Liuotusajan pidentyminen vaikutti merkittävästi vain alumiinin pitoisuuteen. Liuoksessa 22 lyijyn ja tinan pitoisuudet kasvoivat vetyperoksidipitoisuuden noustessa, muiden pysyessä vakiona (kuva 20 ja liite 4 taulukko 27). Muiden alkuaineiden pitoisuuksissa näkyi vetyperoksidipitoisuudesta riippumatonta hajontaa. Liuoksessa 22 liuotusajan piteneminen vaikutti positiivisesti alumiini, nikkelin ja lyijyn pitoisuuteen. Myös MA11-näytteen tapauksessa selektiivisempi kuparin talteenotto saavutetaan käyttäen 1 % vetyperoksidipitoisuutta.



Kuva 19 ja 20. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus muihin alkuaineisiin MA11 näytteessä liuoksessa 17 ja 22 2 ja 4 h liuotusajalla

Vetyperoksidipitoisuuden kasvu vaikutti sinkkipitoisuuteen molempien näytteiden liuoksissa 17 ja 22 (kuva 21, liite 4 taulukot 26 ja 27) Erityisen merkittävästi sinkkipitoisuus nousi polttamattoman (MA11) näytteen tapauksessa Sinkkipitoisuus MA11 näytteen liuoksessa 22 kahden tunnin liuotusajalla kasvoi 30 % vetyperoksidipitoisuuden noustessa 1 prosentista 3 prosenttiin ja liuoksessa 17 pitoisuus kasvoi vetyperoksidipitoisuuden noustessa 2 prosenttiin. Neljän tunnin liuotusajalla sinkkipitoisuus laski MA11 näytteen liuoksessa 22. BA2 näytteen tapauksessa sinkkipitoisuuden kasvu oli huomattavasti maltillisempaa ja liuotusajan pidentymisellä oli vaikutusta vain 1 % liuoksessa. Myös kasvavat sinkkipitoisuudet tukevat 1 % liuoksien käyttöä kuparin liuotukseen lyhyellä liuotusajalla tosin.



Kuva 21. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus sinkkipitoisuuteen näytteissä BA2 ja MA11 2 tunnin liuotusajalla

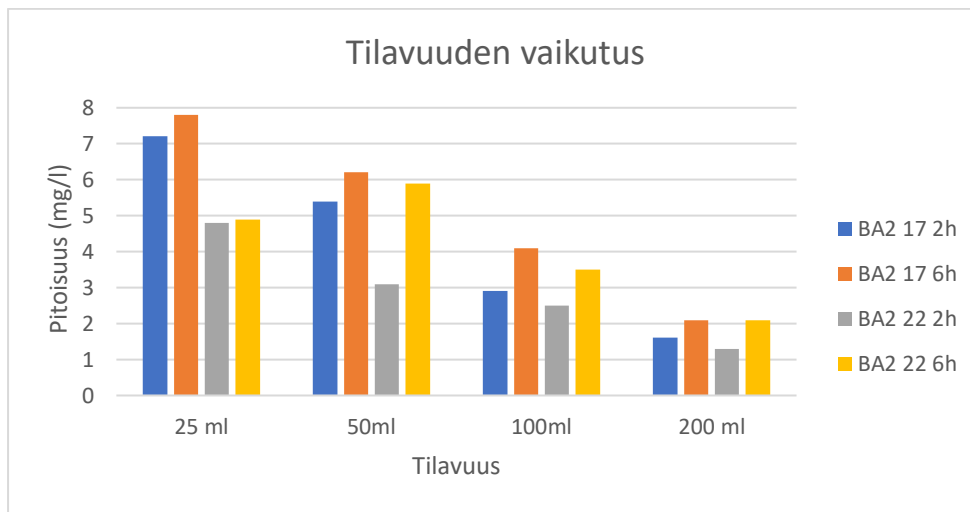
10.2.3 Liuostilavuuden vaikutus

Ajan ja vetyperoksidipitoisuuden vaikutusta tutkittiin pitämällä liuostilavuus (100 ml) ja siten myös kiinteä-nestesuhde (1/40) vakiona. Tämän jälkeen kuparin liukenemista tutkittiin käyttäen eri liuostilavuuksia/kiinteä-nestesuhhteita: 25 (1/10), 50 (1/20) ja 200 (1/80) millilitraa. Liuotuskokeet suoritettiin vain BA2-näytteelle 4 rinnakkaisena 2 ja 6 tunnin liuotusajoilla. Näytettä punnittiin 2,5 g 250 ml:n erlenmeyerkolveihin ja lisättiin 25/50/200 ml liuosta 17 tai 22. Näytteitä sekoitettiin ravistelijassa 2 tai 6 tuntia, minkä jälkeen ne suodatettiin Whatman 41 suodatinpaperilla 100/250 ml:n mittapulloihin ja katsottiin pH pH-paperilla. Alkuainepitoisuudet mitattiin semikvantitatiivisesti ICP-OES:llä.

Kuparipitoisuuden havaittiin kasvavan liuostilavuuden pienentyessä eli kiinteä-nestesuhteen kasvaessa (taulukko 12 ja kuva 22). Liuotusajan pidentymisellä kahdesta kuuteen tuntiin oli muiden tilavuuksien kohdalla vaikutusta paitsi 25 millilitran, jolloin voitiin päätellä liuoksen kyllästymisen tapahtuvan kahden tunnin jälkeen. Kuparipitoisuus kasvoi merkittävästi liuostilavuuden pienentyessä 200 millilitrasta 25 millilitraan. Liuoksen 17 havaittiin myös näissä testeissä liuottavan kuparia liuosta 22 merkittävästi enemmän.

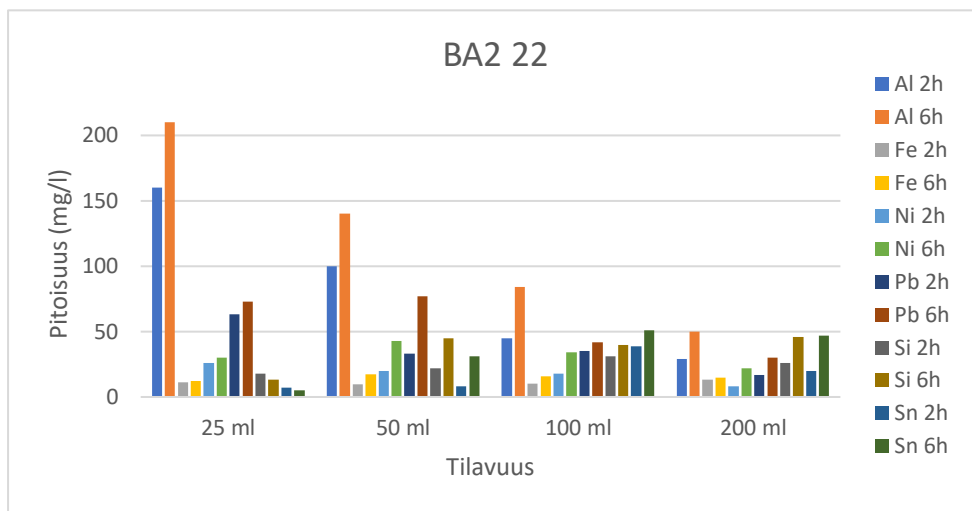
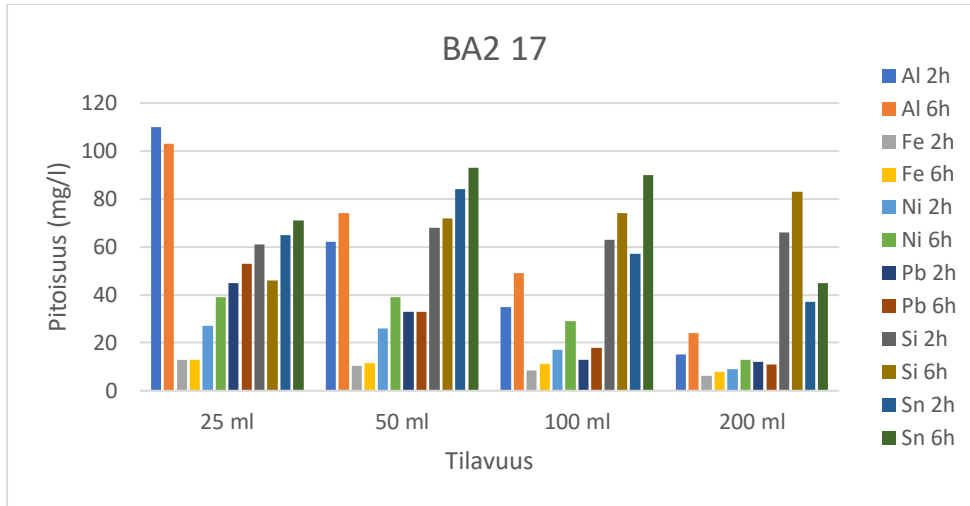
Taulukko 12. Tilavuuden vaikutus kuparipitoisuuteen

Tilavuus (ml)	Liuos 17 (g/l)		Liuos 22 (g/l)	
	2 h	6 h	2 h	6 h
25	7,2±0,3	7,8±0,5	4,8±0,1	4,9±0,1
50	5,4±0,2	6,2±0,3	3,1±0,2	5,9±0,3
100	2,9±0,1	4,1±0,6	2,5±0,2	3,5±0,4
200	1,6±0,1	2,1±0,1	1,3±0,3	2,1±0,2

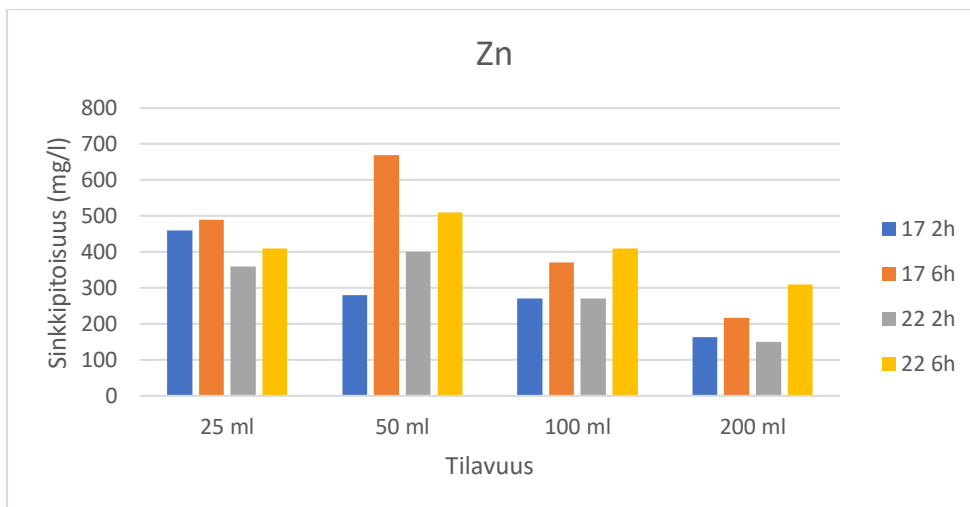


Kuva 22. Tilavuuden vaikutus kuparipitoisuuteen näytteessä BA2
2 ja 6 tunnin liuotusajoilla

Tilavuuden pienentyessä myös muiden alkuaineiden pitoisuudet kasvoivat piitä lukuun ottamatta liuoksessa 17 (kuva 23 ja liitteen 5 taulukko 28). Alumiinipitoisuus lähes tuplaantui tilavuuden pienentyessä 50 millilitrasta 25 millilitraan ja tinan pitoisuus oli suurimmillaan 50 millilitran tilavuudessa. Liuoksessa 22 raudan ja piin pitoisuudet pysyivät lähes vakioina, tinan pitoisuus pieneni ja alumiinin, nikkelin sekä lyijyn pitoisuudet kasvoivat liuostilavuuden pienentyessä (kuva 24 ja liitteen 5 taulukko 28). Lyijyn ja alumiinin pitoisuudet lähes tuplaantuivat tilavuuden pienentyessä 50 millilitrasta 25 millilitraan. Liuoksessa 17 sinkkipitoisuus kasvoi tilavuuden pienentyessä ja liuoksessa 22 pitoisuus kasvoi tilavuuden pienentyessä 50 millilitraan saakka, minkä jälkeen se hieman laski (kuva 25). Liuotusajan pidentyminen kasvatti sinkkipitoisuutta molemmissa liuoksissa.



Kuva 23 ja 24. Tilavuuden vaikutus muiden aineiden pitoisuuksiin näytteessä BA2 liuoksessa 17 ja 22 2 ja 6 tunnin liuotusajalla

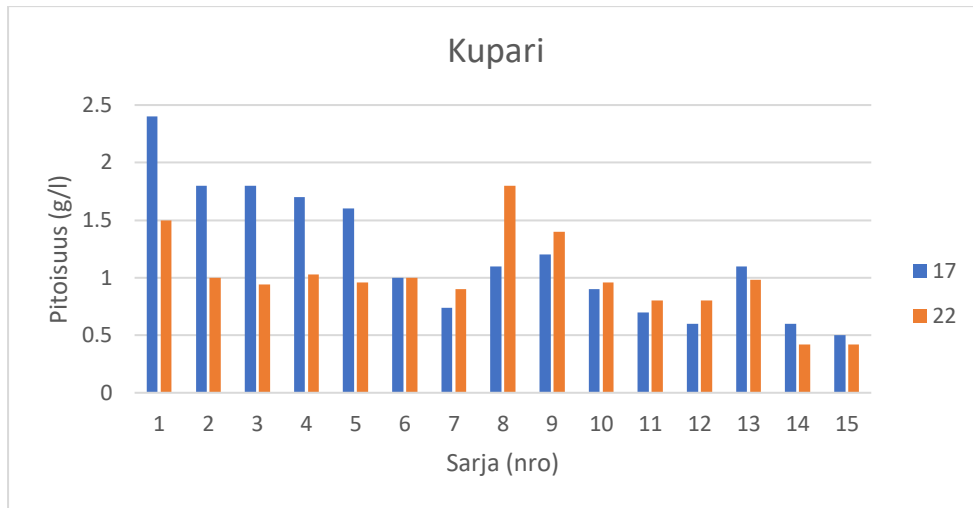


Kuva 25. Tilavuuden vaikutus sinkkipitoisuuteen liuoksissa 17 ja 22

10.2.4 Liuotussarja

Havaittaessa liuostilavuuden pientymisen positiivinen vaikutus kuparipitoisuuteen, kokeellisen osuuden lopuksi suoritettiin liuotussarja, missä tutkittiin kuparin saantoa useammalla pienellä liuotuksella yhteen liuotukseen verrattuna. Liuotussarjaa varten reaktioolosuhteita hieman muutettiin nesteen ja kiinteän aineen erottamisen helpottamiseksi. Liuotussarjat suoritettiin vain BA2-näytteelle 4 rinnakkaisena 2 tunnin liuotusajalla. Näytettä punnittiin 2,5 g 50 millilitran tasapohjaisiin sentrifugiputkiin ja lisättiin 25 liuosta 17 tai 22. Näytteitä sekoitettiin ravistelijassa 2 tuntia, minkä jälkeen ne sentrifugoitiin. Sentrifugoinnin jälkeen erottunut liuos pipetoitiin 100 ml mittapulloon pasteur-pipetillä ja pullot täytettiin vedellä merkkiin. Sentrifugiputkiin lisättiin 25 millilitraa tuoretta liuosta, ravisteltiin 2 tuntia ja sentrifugoitiin. Liuotusta toistettiin yhteensä 15 kertaa niin, että peräkkäisiä liuotuksia tehtiin 3 kappaletta päivässä ja osassa sarjojen välissä oli pidempi tauko, jolloin putkia säilytettiin vetokaapissa korkit kiinni. Näytteiden alkuainepitoisuudet mitattiin kvantitatiivisesti ICP-OES:llä.

Liuotussarjan näytteiden kuparipitoisuuksien havaittiin jäävän huomattavasti yksittäisiä erlenmeyer-kolveissa suoritettuja 25 ml liuotuskokeita alhaisemmiksi (noin 30 %), mikä johtui huonommasta sekoituksesta sentrifugiputkissa. Kiinteä piirilevyaines pakkautui putken pohjalle, jolloin liuos ei päässyt täysin vuorovaikuttamaan sen kanssa. Liuoksessa 17 kuparipitoisuuden havaittiin olevan suurin ensimmäisessä sarjassa, minkä jälkeen se pysyi lähes vakiona sarjaan kuusi saakka (kuva 26 ja taulukko 13). Sarjoissa 6–15 kuparipitoisuuden havaitaan vaihtelevan jonkin verran ja olevan sarjoja 1–5 alhaisempi. Liuoksen 22 pitoisuuksien havaittiin olevan 17 liuosta alhaisemmat kuten aiemmissakin liuotuskokeissa (kuva 26 ja taulukko 13). Sarjojen kuparipitoisuudet olivat hyvin lähellä toisiaan lukuun ottamatta sarjoja 1, 8–9 ja 14–15. Molempien liuosten kuparipitoisuuksissa havaitaan sarjan 12 ja 13 välillä ollut pidempi tauko.



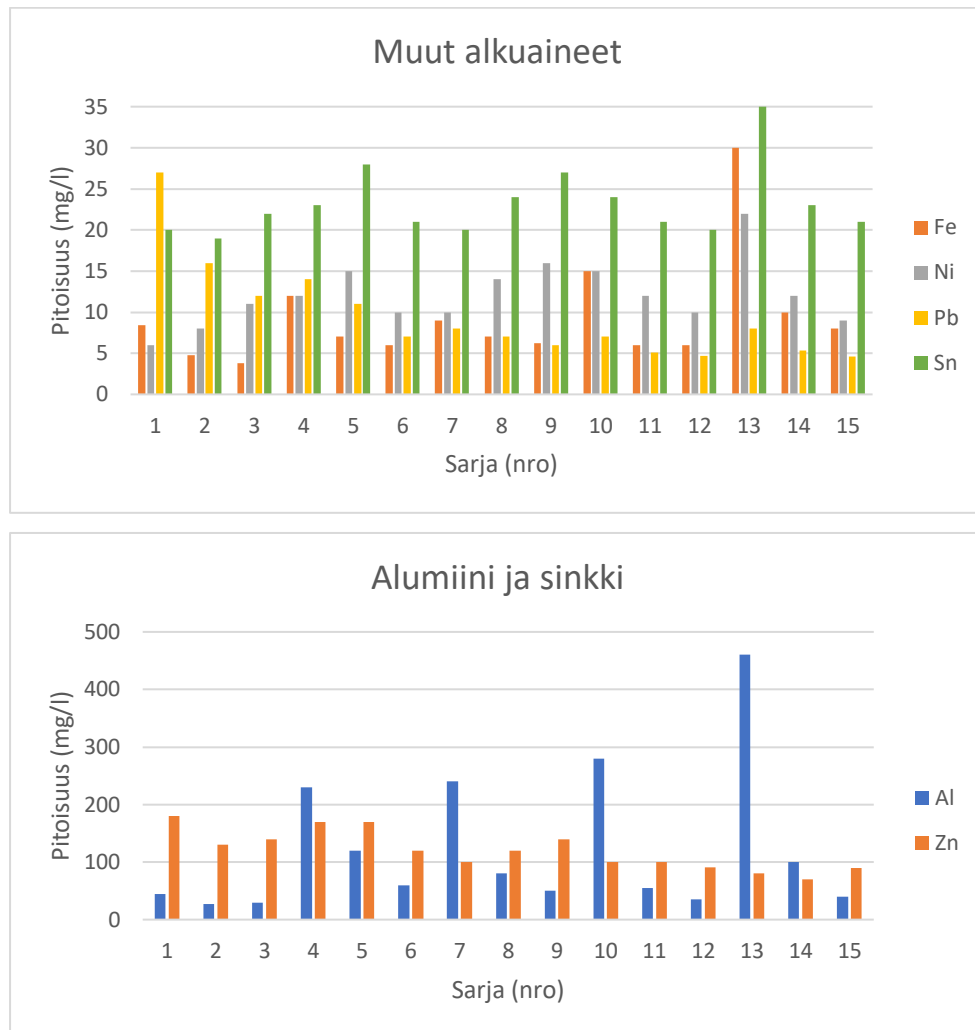
Kuva 26. Kuparipitoisuudet liuoksissa 17 ja 22

Taulukko 13. Kuparipitoisuudet liuotussarja liuoksissa 17 ja 22

Sarja	Kuparipitoisuus (mg/l)	
	17	22
1	2,4±0,1	1,5±0,3
2	1,8±0,4	1,0±0,1
3	1,8±0,3	0,94±0,09
4	1,7±0,3	1,03±0,09
5	1,6±0,7	0,96±0,06
6	1,0±0,3	1,0±0,2
7	0,74±0,04	0,9±0,2
8	1,1±0,5	1,8±0,2
9	1,2±0,6	1,4±0,2
10	0,9±0,2	0,96±0,04
11	0,7±0,3	0,8±0,05
12	0,6±0,1	0,8±0,1
13	1,1±0,2	0,98±0,06
14	0,6±0,2	0,42±0,06
15	0,5±0,1	0,42±0,07

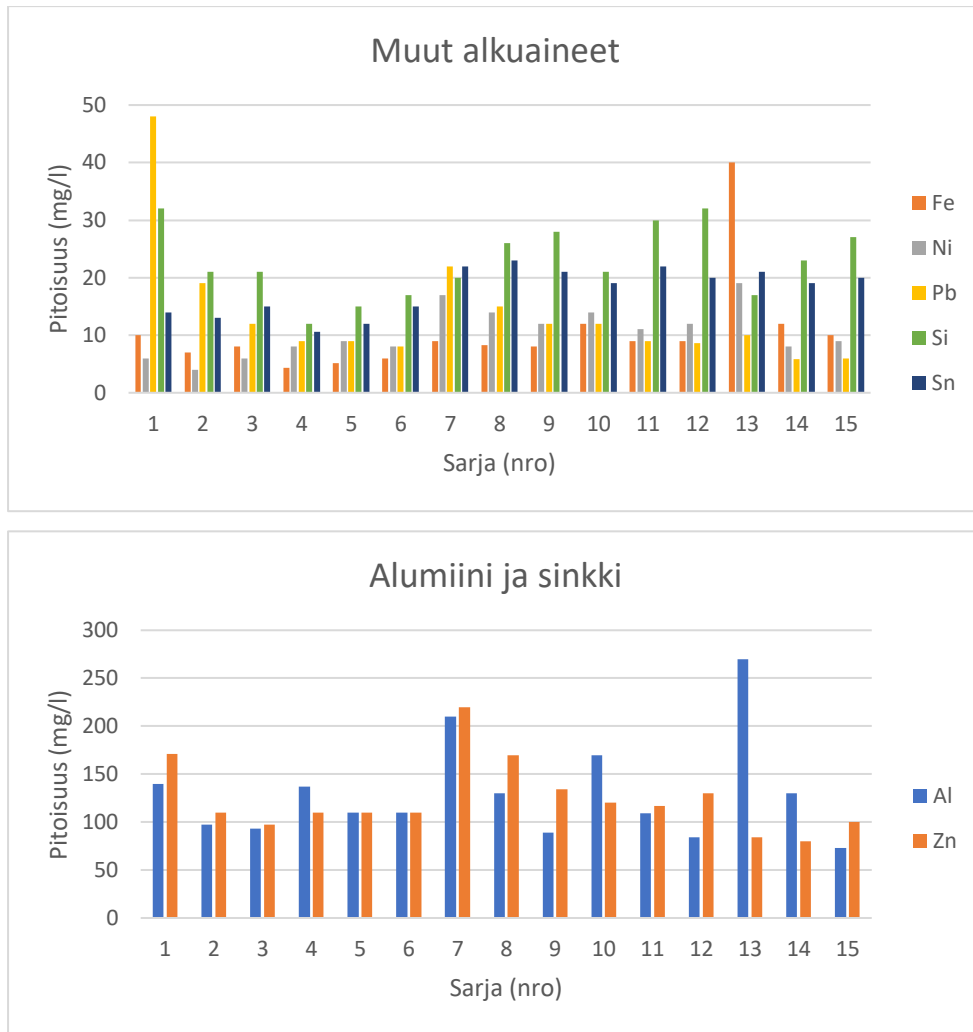
Liuoksen 17 nollanäyte ja standardit kontaminoituivat standardien valmistuksen yhteydessä piin osalta, joten sen pitoisuuksia ei pystytty määrittämään. Muiden alkuaineiden pitoisuuksien liuoksessa 17 havaittiin myös vaihtelevan sarjojen välillä ja olevan yksittäisiä liuotuksia alhaisemmat (kuvat 27 ja 28 sekä liite 6 taulukko 29) Erityisesti raudan, lyijyn ja alumiinin

pitoisuuksissa havaittiin selvästi tauot sarjojen välillä. Pitkä tauko sarjojen 12 ja 13 välillä vaikutti muiden alkuaineiden paitsi sinkin pitoisuuteen.



Kuva 27 ja 28. Muiden alkuaineiden pitoisuudet liuotussarjan liuoksessa 17

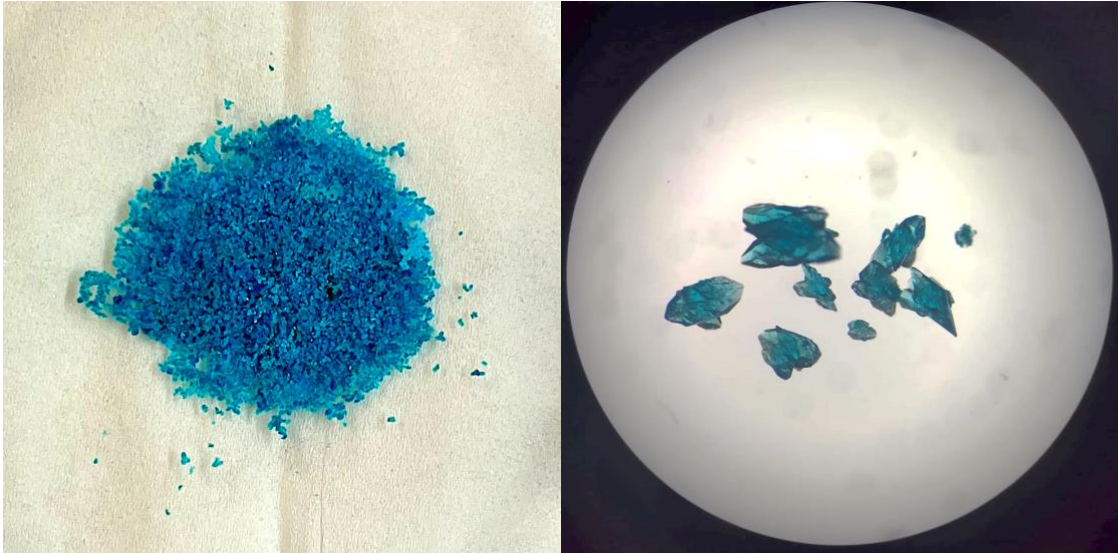
Liuoksessa 22 muiden alkuaineiden pitoisuudet olivat yksittäisiä liuotuskokeita pienemmät ja vaihtelivat sarjojen välillä kuten liuoksessa 17 (kuvat 29 ja 30 sekä liite 6 taulukko 30). Lyijyn pitoisuus ensimmäisessä sarjassa oli merkittävästi suurempi kuin myöhemmissä sarjoissa. Lisäksi sarjassa 7 näkyy lyijyn osalta liuotusten välissä ollut tauko. Raudan ja alumiinin kohdalla havaitaan selvästi pidempi tauko sarjojen 12 ja 13 välillä.



Kuva 29 ja 30. Muiden alkuaineiden pitoisuudet liuotussarjan liuoksessa 22

10.2.5 Näytteisiin muodostuneet saostumat

Liuoksien 17 ja 22 liuotuskoenäytteitä säilytettiin muovipulloissa huoneenlämpötilassa korkit löysällä useita viikkoja. Muovipullojen pohjalle muodostui säilytyksen aikana kirkkaan sininen saostuma (kuva 31), joka suodatettiin ja pestiin vedellä. Osanäytteiden sakat yhdistettiin molemmista liuoksista. Mikroskoopilla katsottaessa havaittiin saostuman koostuvan hyvin teräväkulmaisista yksittäisistä kiteistä (kuva 32). Saostuma tukittiin diffraktometrillä laboratorioinsinööri Antti Tiihosen toimesta.

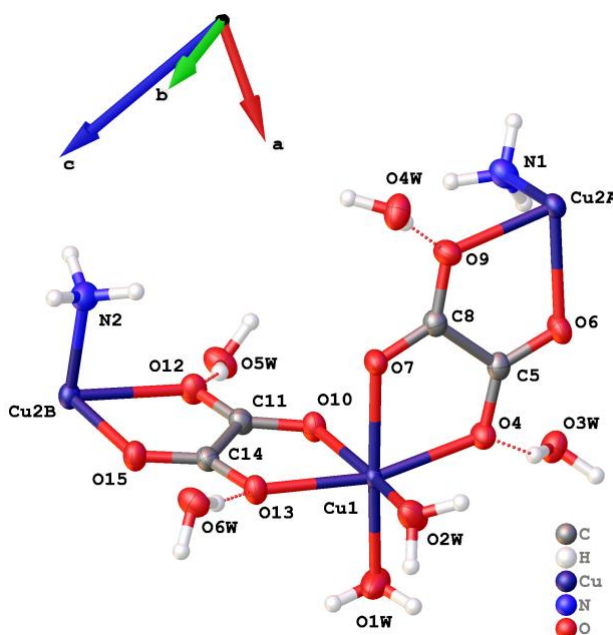


Kuva 31 ja 32. Kiteytynyt saostuma (vas.) (kerätty BA2 ja MA11 liuoksista 17 ja 22) ja yksittäisiä kiteitä mikroskoopissa (oik.)

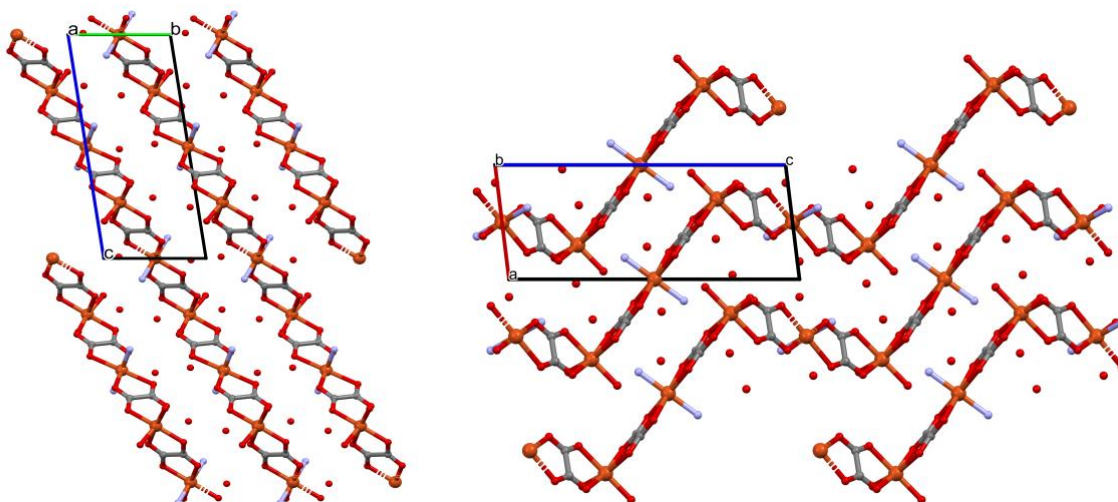
Sinisestä kirkaasta prismaattisesta ja teräväkulmaisesta kiteytymästä murrettiin n. 0,1 mm mittainen kärki ja määritettiin sen kiderakenne 120 K lämpötilassa Rigaku Oxford SuperNova-diffraktometrillä, joka oli varustettu Cu-mikrofokussäteilylähteellä ja HyPix-Arc 100° -detektorilla. Rakenteen ratkaisu tehtiin SHELXT-ohjelmalla⁷⁵ ja hienonnuksen menetelmällä käyttäen hyväksi Olex² v.1.2-ohjelmistoa⁷⁷. Kideparametrit ja hienonnuksen valikoidut loppuarvot on esitetty taulukossa 14. Kiderakennetta ei löydetty CSD-tietokannasta,⁷⁸ joten kyseessä on todennäköisesti ennen julkaisematon rakenne. Rakenteen alkeiskopin asymmetrisessä yksikössä (kuva 33) kupari on sitoutuneena selvästi vinoutuneena oktaedrisena kompleksina kahteen vesimolekyyliin tai kahteen ammoniakkimolekyyliin vuorotellen ja silloittunut oksalaattianioneilla 1D-polymeeriksi (pakkautuminen kuvissa 34 ja 35). Polymeerijuosteet ovat vetysitoutuneet oksalaattianionien kautta tilaa täyttävien vesimolekyylien välityksellä yhtenäiseksi rakenteeksi.

Taulukko 14. Kideparametrit ja valikoidut lopulliset hienonnuksindikaattorit

Kaava	$C_4H_{18}Cu_2N_2O_{14}$
Väri	Sininen
Muoto	Prisma
Kidejärjestelmä	Trikliininen
Avaruusryhmä	$P-1$
$a / \text{Å}$	7,1672(3)
$b / \text{Å}$	7,4268(2)
$c / \text{Å}$	16,3172(4)
$a / ^\circ$	77,064(2)
$b / ^\circ$	77,810(3)
$g / ^\circ$	61,216(3)
$V / \text{Å}^3$	736,47(5)
Z	2
Z'	1
Aallonpituus / Å	1,54184
Säteily	CuK_α
$Q_{min} / ^\circ$	2,799
$Q_{max} / ^\circ$	78,864
R_{int}	0,0277
GooF	1,236
wR_2	0,1408
R_1	0,0390



Kuva 33. Kiderakenteen alkeiskopin asymmetrisen yksikön sisältö. Cu2A ja Cu2B ovat puolikkaalla miehityksellä erikoispaikoilla (0.5, 0.5, 0.0) ja (0.0, 1.0, 0.5). Oksalaattien ja kuparien väliset O-Cu-O sidoskulmat ovat välillä 76–79 astetta vääristäen ideaalista oktaedrarakennetta. Anisotrooppiset lämpötilaellipsoidit on esitetty 50 % todennäköisyydellä ja mallinnus on tehty Olex²-ohjelmalla.

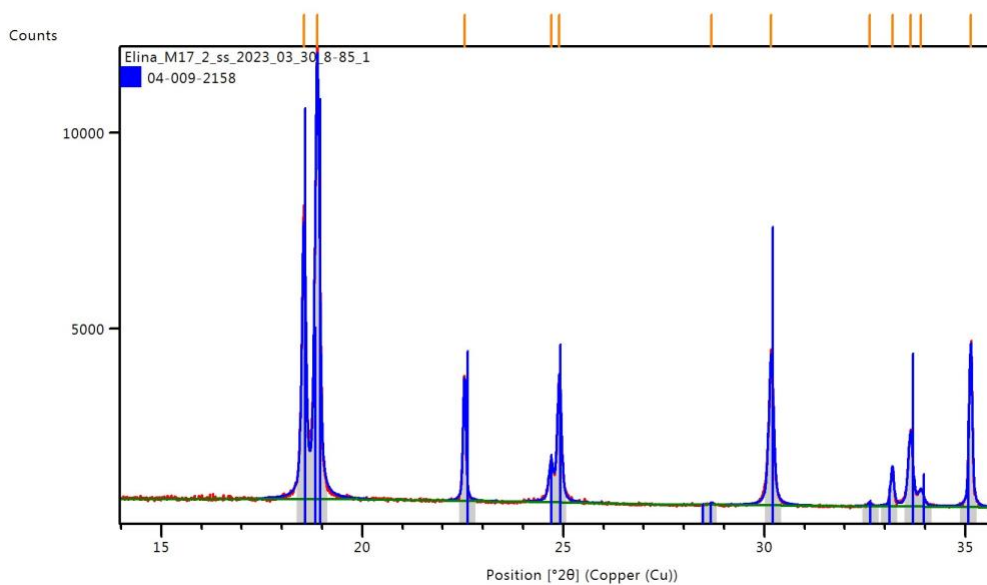


Kuva 34 ja 35. Kuparioksaalaattipolymeerin pakkautuminen kiderakenteessa ja polymeerijuosteiden välinen vesiverkosto kuvattuna kiteen *a*-akselin suuntaisesti (vas.) ja *b*-akselin suuntaisesti (oik.). Vetyatomit on poistettu rakenteesta selvyiden vuoksi. Mallinnus on tehty Mercury-ohjelmalla⁷⁹

Sinisen kuparioksaalaattisaostuman lisäksi näytteen MA11 liuokseen 17 (2%) oli muodostunut harmaa jauhemainen saostuma (kuva 36). Saostuma analysoitiin jauhediffraktiolla laboratorioinsinööri Antti Tiihosen toimesta. Lähes värittömän jauheen diffraktiokuvio tallennettiin PANalytical X'Pert Pro -jauhediffraktometrillä käyttäen kuparisäteilyä, joka oli tuotettu röntgenputkella 45 kV jännitteellä ja 40 mA virralla. Näytteelle saapuvan säteilyn optiikassa oli asennettuna nikkelikalvo β -suodattimena ja automaattisesti säätävä rako, jolla pidettiin vakiona säteilytettävän näytteen aluetta (10×10 mm). Näytteet preparoitiin piistä valmistetulle nollataustalevyille, jota pyöritettiin datakeräyksen aikana. Näytteestä sironnut säteily kerättiin X'Celerator-detektorilla 2-theta-alueelta väliltä $3\text{--}85^\circ$ käyttäen $0,008^\circ$ askelväliä (step size) ja 40 s askelaikaa (step time). Kerätty data käsiteltiin käyttämällä PANalytical HighScore Plus (v. 4.9) -ohjelmistopakettia, johon oli liitetty viimeisin PDF4+ -referenssikuviotietokanta. Ohjelmistossa tehtiin raon korjaus kiinteään $0,50^\circ$ kokoon sekä poistettiin aritmeettisesti kuparin $K_{\alpha 2}$ -säteily kuvioista. Näytteestä tunnistettiin jauhekuviion perusteella sinkkioksaalaattihydraatti ainoana faasina (kuva 37). Näyte oli lähes väritön, mikä tukisi kemiallista luonnetta tässä tapauksessa.



Kuva 36. Harmaa saostuma näytteestä MA11 liuksesta 17 (2 %)



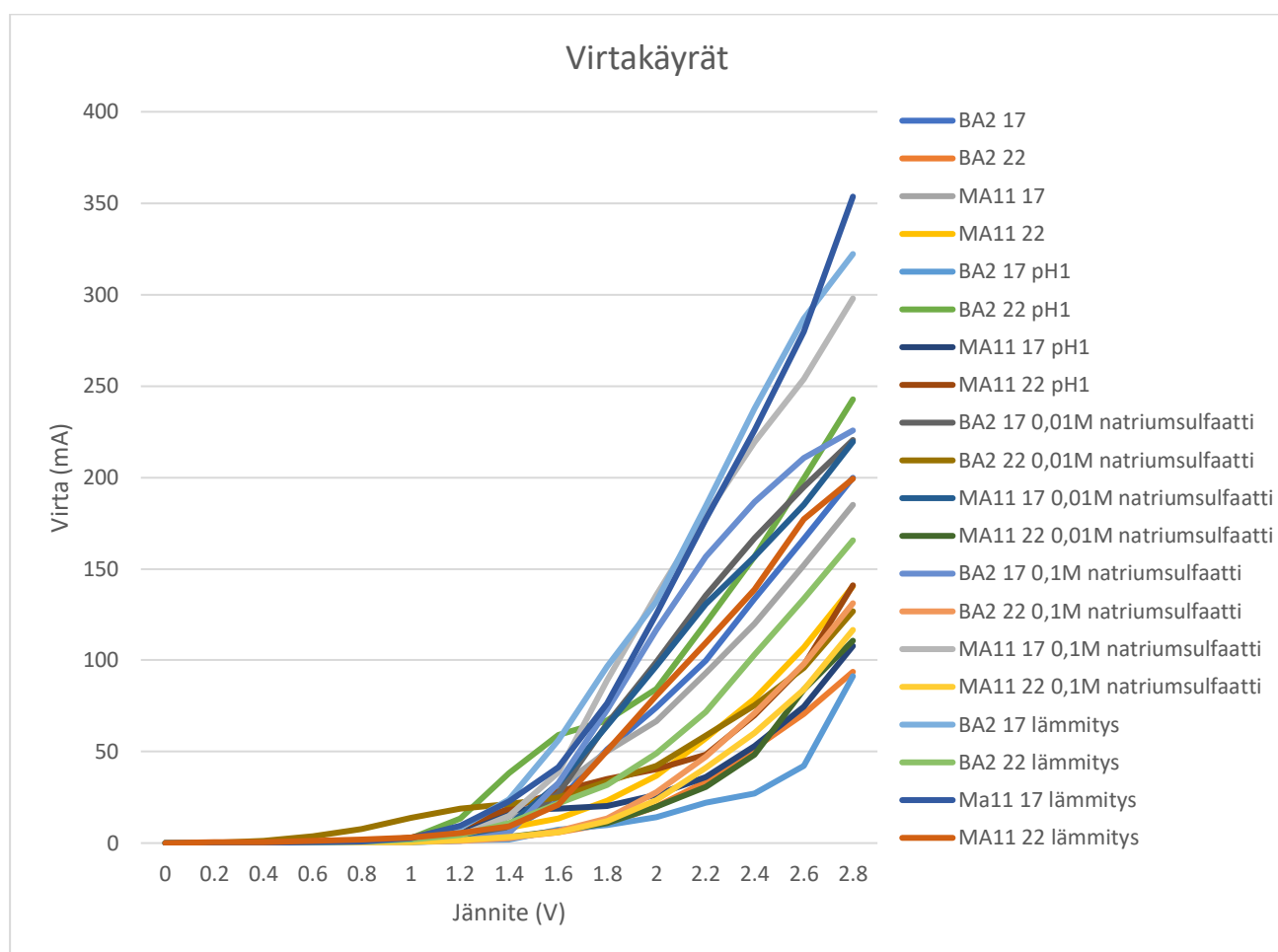
Kuva 37. MA11-näytteen liuksen 17 (2 %) harmaan saostuman jauhekuvio

11 Kuparin talteenotto elektrolyysillä

11.1 Virtakäyrät

Elektrolyysikokeet aloitettiin parametrien (muun muassa virta, jännite, aika) optimoinnilla virtakäyrien avulla. Virtakäyrät määritettiin polttamattomalle ja poltetulle näytteelle

molemmissa liuksissa 0–2,8 voltin jännitteellä puhtaille liuksille ja liuksille, joiden pH oli säädetty happamaksi (1), lisätty suolaa tai lämmitetty (50 °C) (kuva 38).



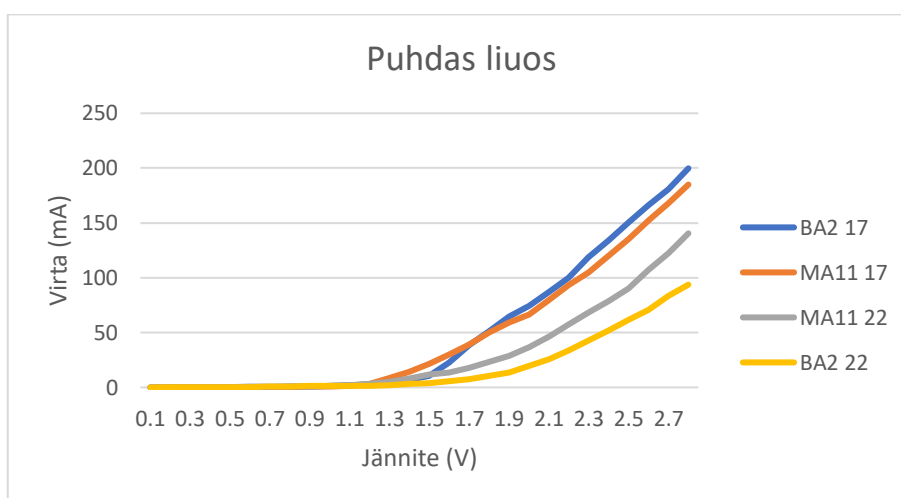
Kuva 38. Virtakäyrät

Jokaista puhdasta näytettä siirrettiin noin 200 ml 250 millilitran dekanterilasiin, laskettiin elektrodit liukseen ja aloitettiin jännitteen säätö. Virran suuruutta seurattiin virtamittarin avulla. Jännitettä säädettiin 0,1 voltin asteikolla ylöspäin ja jännitettä vastaava virta kirjattiin sen tasaantuessa. Elektrolyysissä katodina käytettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettua häkkielektrodia ja anodina platinasta valmistettua spiraalielektrodia (kuva 39).



Kuva 39. Elektrolyysissä käytetyt elektrodit

Puhtaiden liuosten virtakäyristä havaittiin liuosten 17 näytteiden elektrolyysin olevan liuoksen 22 näytteitä nopeampaa ja virranmäärän suurempaa (kuva 40). Poltetun ja polttamattoman näytteiden välillä oli myös hieman eroa. Liuoksessa 17 poltetun näytteen elektrolyysi oli polttamatonta hieman nopeampi ja virranmäärä suurempi samalla jännitteellä, kun taas liuoksessa 22 näytteet toimivat päinvastoin. Liuoksen 22 tapauksessa elektrolyysiä oli haastavampi suorittaa, sillä veden elektrolyysi oli jossain tapauksissa kuparinelektrolyysiä hallitsevampi. Tällöin virran määrä kasvoi jo pienillä jännitteillä, mutta kuparin elektrolyysi ei tehostunut.



Kuva 40. Puhtaiden liuosten virtakäyrät

11.1.1 pH:n muutos

Puhtaiden liuosten elektrolyysin ollessa hidas, näytteiden vetyionipitoisuutta lisättiin säätämällä pH happamaksi ja tutkittiin pH:n vaikutusta elektrolyysin nopeuteen virtakäyrien avulla. Näytteitä pipetoitiin 200 millilitraa 250 millilitran dekantterilasiin ja lisättiin 2 ml väkevää rikkihappoa, 1 ml väkevää typpihappoa ja 1 g ureaa. Molempien näytteiden liuokset 17 olivat alussa tummanvihreitä ja muuttuivat happo- ja urealisäysten jälkeen keltaisen vihreiksi ja astian pohjalle muodostui sinivihreä saostuma (kuva 41). Näytteiden liuokset 22 olivat alussa kirkkaan sinisiä, muuttuivat pH:n säädössä turkoosin sinisiksi ja astioiden pohjalle muodostui vaaleansininen saostuma (kuva 41). Virtakäyrien määrittäminen suoritettiin samoin kuin puhtaiden näytteiden. Näytteiden pH mitattiin ennen ja jälkeen happo- ja urealisäysten (taulukko 15).



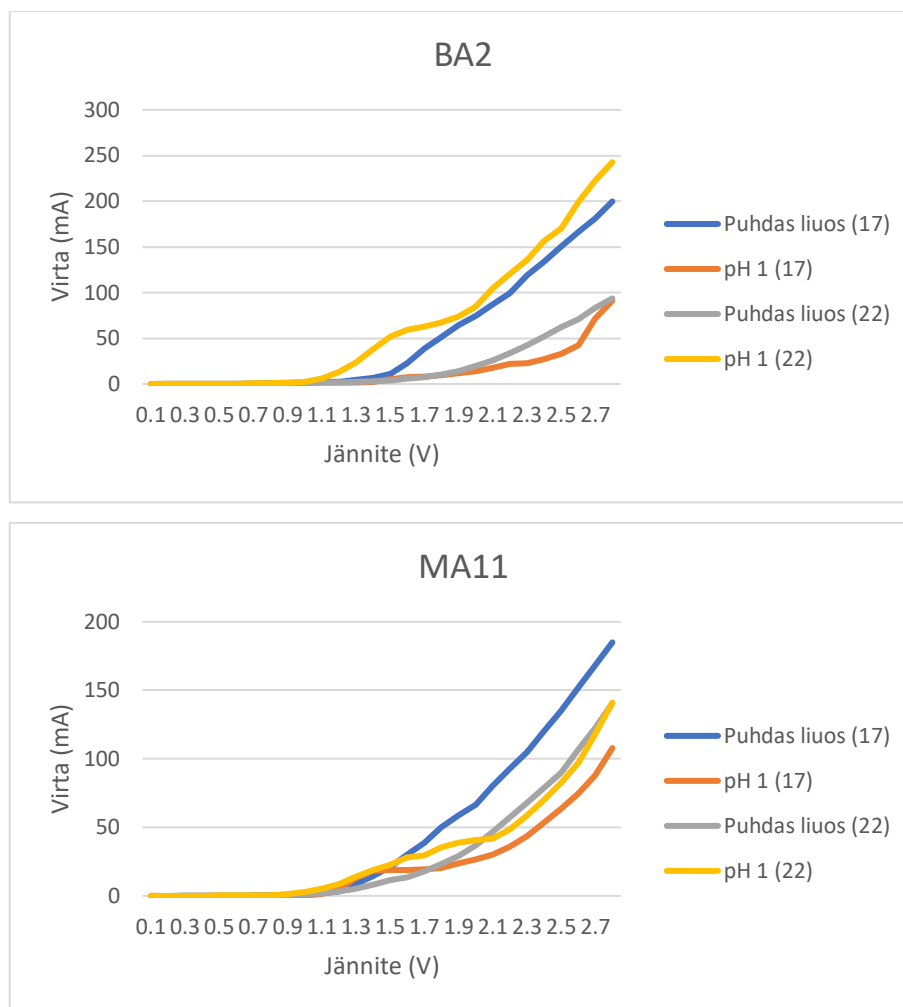
Kuva 41. pH:n säädössä muodostuneet saostumat

Taulukko 15. Näytteiden pH ennen ja jälkeen happo- ja urealisäysten

Näyte	pH	
	alussa	lopussa
BA2 17	8,341	1,108
BA2 22	5,343	1,027
MA11 17	8,076	1,135
MA11 22	7,688	1,097

Liuoksen 17 tapauksessa havaittiin pH:n säädön vaikuttavan negatiivisesti elektrolyysin nopeuteen ja virran määrään samalla jännitteellä puhtaaseen liuokseen verrattuna. Poltetun näytteen muutos oli polttamatonta suurempi. Liuoksessa 22 pH:n säätö vaikutti myös negatiivisesti elektrolyysin nopeuteen ja virran määrään, kuitenkin liuosta 17 vähemmän.

Saatujen virtakäyrien (kuvat 42 ja 43) ja muodostuneen mahdollisen kuparisaostuman perusteella todettiin pH:n säädön olevan sopimaton menetelmä elektrolyysin nopeuttamiseksi ja kuparin talteenoton optimoimiseksi.



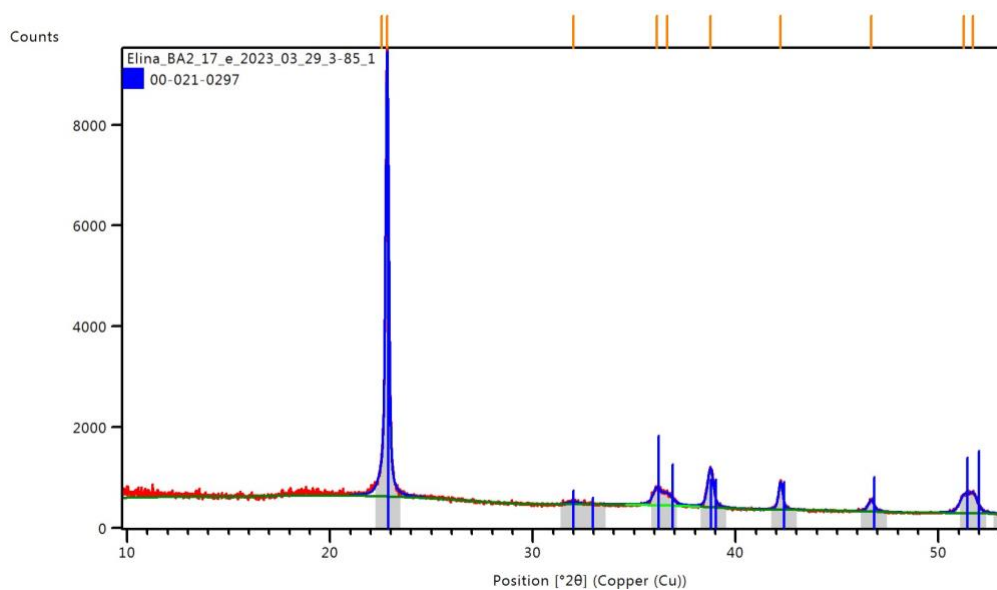
Kuva 42 ja 43. Puhtaiden ja pH-säädetyiden liuosten virtakäyrät BA2- ja MA11-näytteelle

pH:n säädössä muodostuneet saostumat määritettiin jauhediffraktometrillä laboratorioinsinööri Antti Tiihosen toimesta. Vaaleansinisten/vihertävien jauheiden diffraktiokuvio tallennettiin PANalytical X'Pert Pro -jauhediffraktometrillä käyttäen kuparisäteilyä, joka oli tuotettu röntgenputkella 45 kV jännitteellä ja 40 mA virralla. Näytteelle saapuvan säteilyn optiikassa oli asennettuna nikkelikalvo β -suodattimena ja automaattisesti säätävä rako, jolla pidettiin säteilytettävän näytteen aluetta (10 × 10 mm) vakiona. Näytteet preparoitiin piistä valmistetulle nollataustalevyille, jota pyöritettiin datakeräyksen aikana. Näytteestä sironnut säteily kerättiin X'Celerator-detektorilla 2-theta-alueelta väliltä 3–85° käyttäen 0,008° askelväliä (step size) ja 40 s askelaikaa (step time). Kerätty data käsiteltiin käyttämällä PANalytical HighScore Plus (v. 4.9) -ohjelmistopakettia, johon oli liitetty viimeisin PDF4+ -referenssikuviotietokanta.

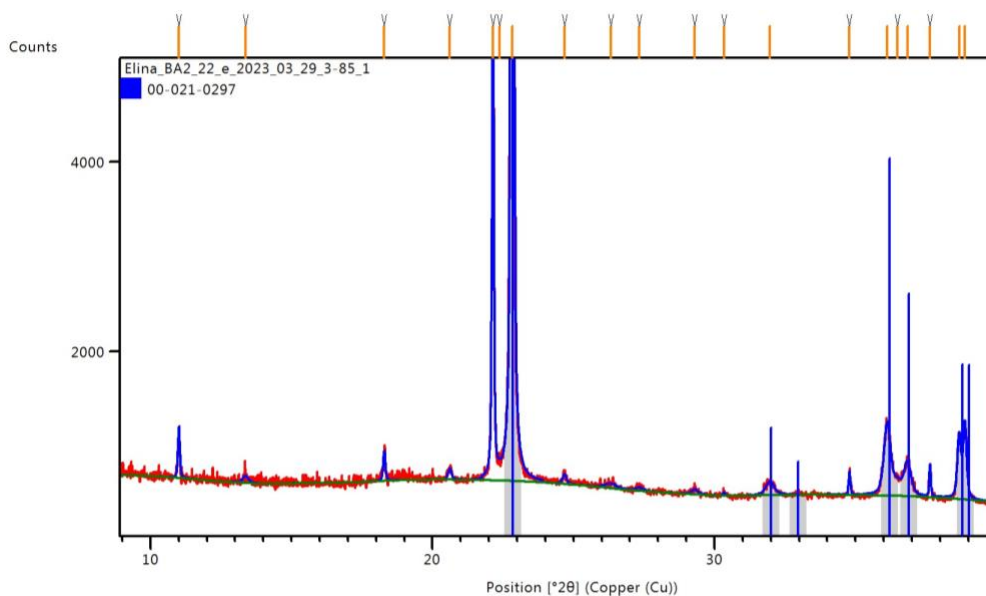
Ohjelmistossa tehtiin raon korjaus kiinteään $0,50^\circ$ kokoon ja poistettiin aritmeettisesti kuparin $K_{\alpha 2}$ -säteily kuvioista.

Tietokantahaulla BA2 ja MA11 pH:n säädössä muodostuneiden jauheiden sirontakuvioista tunnistettiin pääasiassa metallioksalaattien hydraatteja, joista havaittiin ortorombinen kuparioksalaattihydraatti ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, referenssi 00-021-0297). Lisäksi monokliininen sinkkioksalaattihydraatti ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tietokantareferenssinumero 04-009-2158) sekä sen isorakenteiset nikkeli- ja kobolttioksalaattihydraatit olivat useassa kuviossa havaittavissa. Joissain tapauksissa monokliinistä sinkkioksalaattihydraattia vastasi myös tietokannasta löytynyt monokliininen natriumkobolttioksalaatti ($\text{CoNa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, referenssi 00-056-0734), vaikkakin samasta kidejärjestelmästä huolimatta sen raportoitu alkeiskoppi oli huomattavasti eroava. Hyvin sinkkioksalaattihydraattia vastaavia isorakenteisia kuparioksalaattihydraatteja ei löytynyt tietokannasta, joten kuparilla rakennetta voidaan pitää kohtalaisen epätavallisena. Värin perusteella kuparin läsnäolo olisi kuitenkin perusteltavissa, mutta vaatisi varmennusta esim. liuottamalla jauhe ja määrittämällä ICP:llä alkuainepitoisuus liuoksesta. Vaihtoehtoisesti voitaisiin käyttää röntgenfluoresenssiin (XRF) perustuvia menetelmiä tukemaan havaintoja. Näillä vaihtoehtoisilla menetelmillä voitaisiin todeta myös natriumin läsnäolo. Aikatauluteknisistä syistä jauheiden analyysi jätettiin kuitenkin kvalitatiiviselle ja kohtalaisen pintapuoliselle tasolle. Näytteiden jauhekuvioista valittiin alueet, joilla havaitaan eri faasien tyypillisimmät ja parhaiten erottuvat sekä intensiteeteiltään voimakkaimmat piikit.

BA2-näytteen liuoksesta 17 saostunut jauhe tunnistettiin kuparioksalaattihydraatiksi (referenssi 00-021-0297), jonka lisäksi ei havaittu muita faaseja (kuva 44). BA2-näytteen liuoksesta 22 saostunut jauhe tunnistettiin kuparioksalaattihydraatiksi (referenssi 00-021-0297), jonka lisäksi havaittiin selkeästi erottuva tuntematon faasi, jota ei löytynyt tietokantahaulla eikä se vastannut myöskään yksikiteestä määritettyä ammoniumoksalaattirakennetta (kuva 45). Faasin erittäin voimakas piikki n. 22° kohdalla erottui riittävästi kuparioksalaatista, että sen voi selkeästi todeta kuuluvan osaksi tuntematonta faasia.

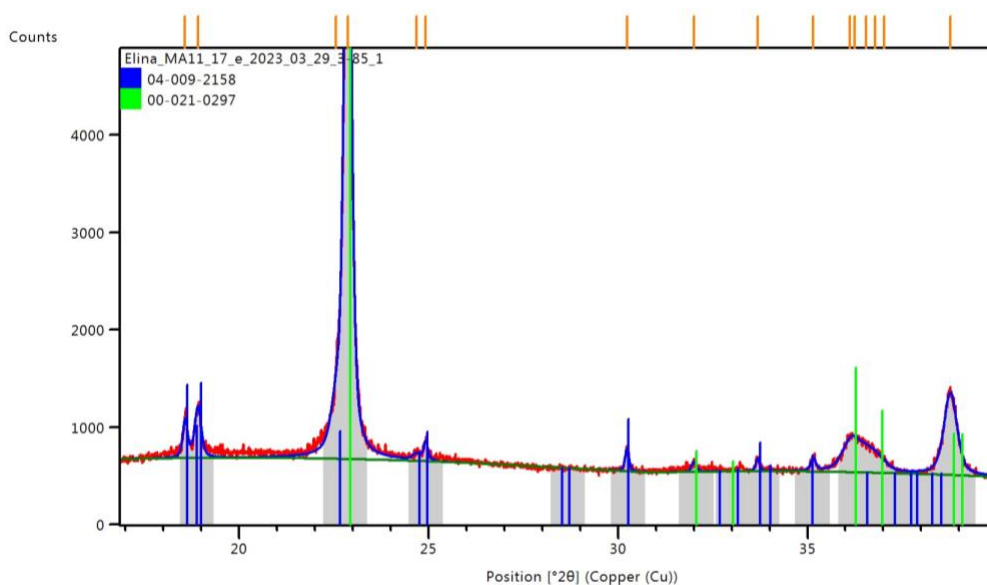


Kuva 44. Näytteen BA2 liuksen 17 saostuman jauhekuvio

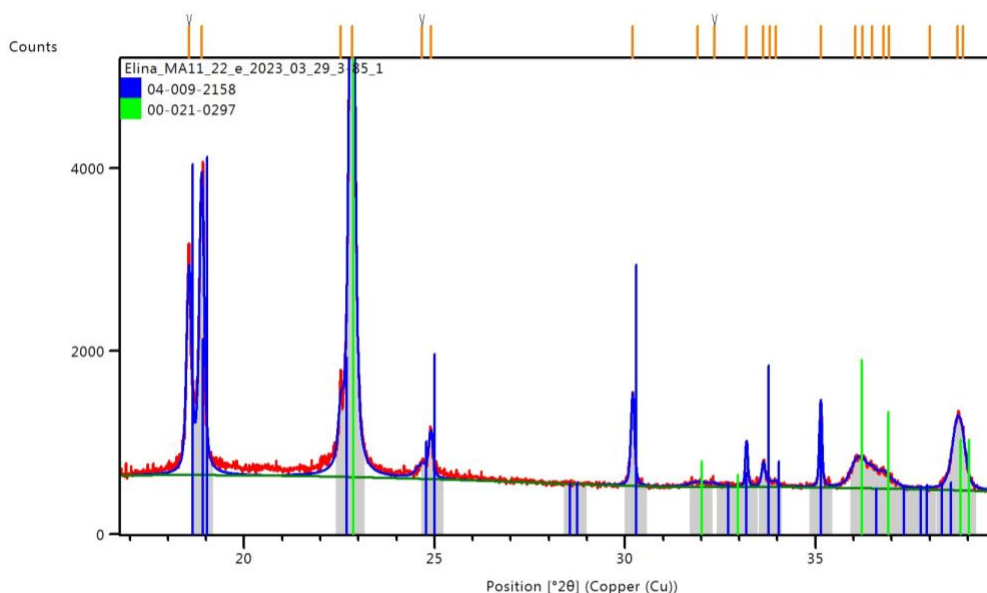


Kuva 45. Näytteen BA2 liuksen 22 saostuman jauhekuvio

MA11-näytteen liuksesta 17 saostunut jauhe tunnistettiin kuparioksulaattihydraatiksi (referenssi 00-021-0297, vihreä), jonka lisäksi havaittiin selkeästi erottuva, mutta määrältään vähäisempi sinkkioksulaattihydraattifaasi (referenssi 04-009-2158, sininen) (kuva 46). Vastaavasti myös MA11-näytteen liuksesta 22 saostunut jauhe tunnistettiin kuparioksulaattihydraatiksi (referenssi 00-021-0297, vihreä), jonka lisäksi havaittiin selkeästi erottuva, määrältään selkeästi suurempi sinkkioksulaattihydraattifaasi (referenssi 04-009-2158, sininen) (kuva 47).



Kuva 46. Näytteen MA11 liuoksen 17 saostuman jauhekuvio



Kuva 47. Näytteen MA11 liuoksen 22 saostuman jauhekuvio

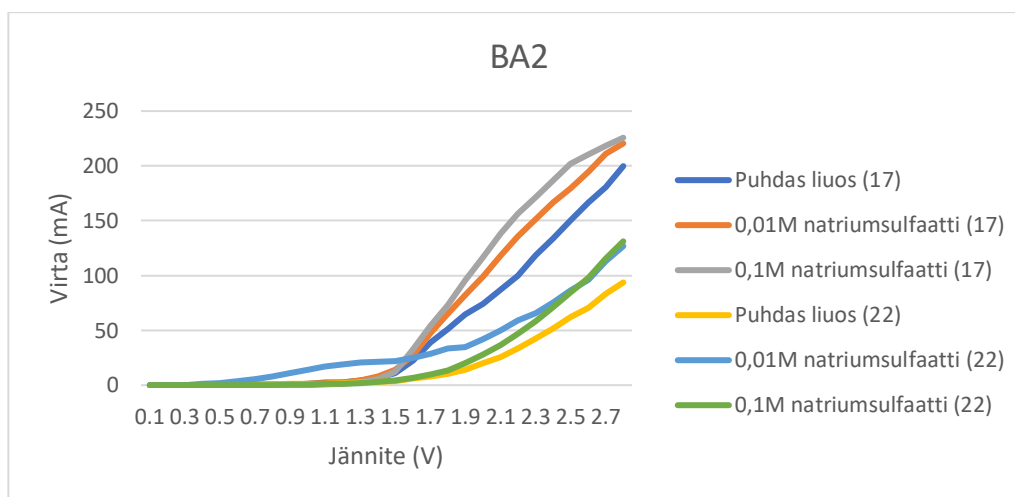
11.1.2 Suolalisäys

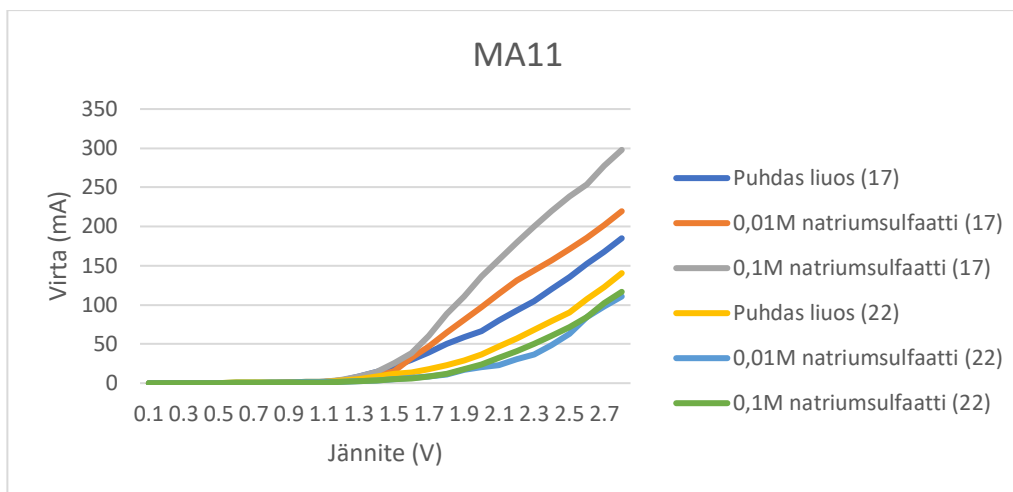
Todettaessa pH:n säädön saostavan liuoksessa olevaa kuparia ja vaikuttavan negatiivisesti elektrolyysin nopeuteen, tutkittiin suolalisäyksen vaikutusta. Suolalisäykset tehtiin kidevedettömällä natriumsulfaatilla 0,01 ja 0,1M konsentraatioilla. Näytteitä pipetoitiin 200 ml 250 millilitran dekanterilasiin ja lisättiin 0,284 tai 2,84 g natriumsulfaattia. Näytteiden pH mitattiin ennen ja jälkeen suolalisäysten (taulukko 16). Suolalisäys ei muuttanut liuoksien väriä, näytteet 17 olivat tummanvihreitä ja näytteet 22 kirkkaan sinisiä. Virtakäyrät määritettiin vastaavasti kuin aiemmat säätämällä jännitettä 0,1 V välein nolasta 2,8 volttiin.

Taulukko 16. Näytteiden pH ennen ja jälkeen suolalisäysten

Näyte	0,01M		0,1M	
	alussa	lopussa	alussa	lopussa
BA2 17	8,142	8,154	8,484	8,549
BA2 22	5,776	5,764	6,871	6,944
MA11 17	8,109	8,111	8,417	8,471
MA11 22	7,009	6,999	7,812	7,891

Suolalisäysten havaittiin nostavan elektrolyysin nopeutta ja virranmäärää puhtaaseen liuokseen verrattuna poltetun näytteen tapauksessa (kuva 48). Virranmäärän muutos liuoksissa 17 ja 22 oli samansuuruinen, noin 40 mA. Poltetussa näytteessä suolakonsentraation nousulla 0,01M:sta 0,1M:iin ei havaittu olevan suurta vaikutusta virranmäärään. Polttamattomassa näytteessä suolalisäys lisäsi elektrolyysin nopeutta ja virranmäärää liuoksessa 17 ja suolakonsentraation nousu vaikutti virranmäärään poltettua näytettä enemmän. Liuoksen 22 näytteessä suolalisäyksen havaittiin vaikuttavan negatiivisesti elektrolyysin nopeuteen ja virranmäärään (kuva 49). Myöskään suolakonsentraation kasvulla ei ollut vaikutusta. Saatujen virtakäyrien perusteella voitiin todeta suolalisäyksen toimivan poltetulle näytteelle molemmissa liuoksissa mutta polttamattomalle näytteelle vain liuoksessa 17.

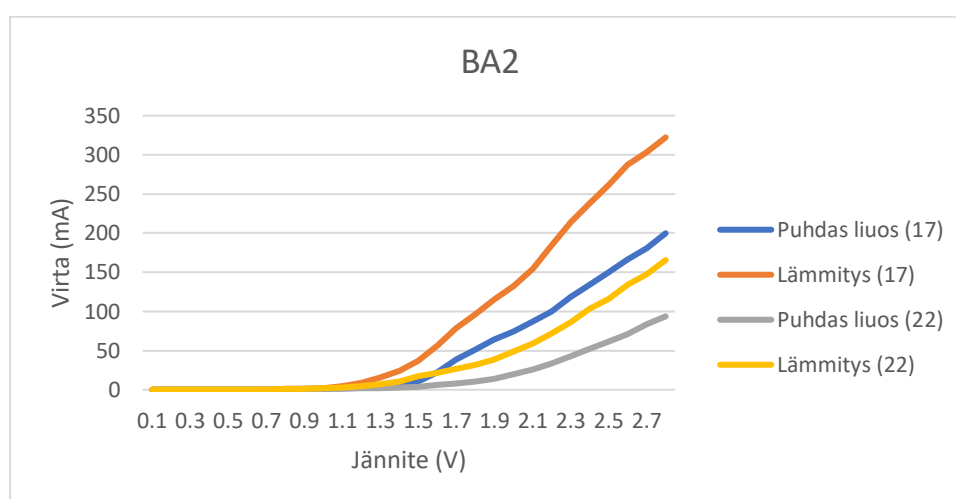


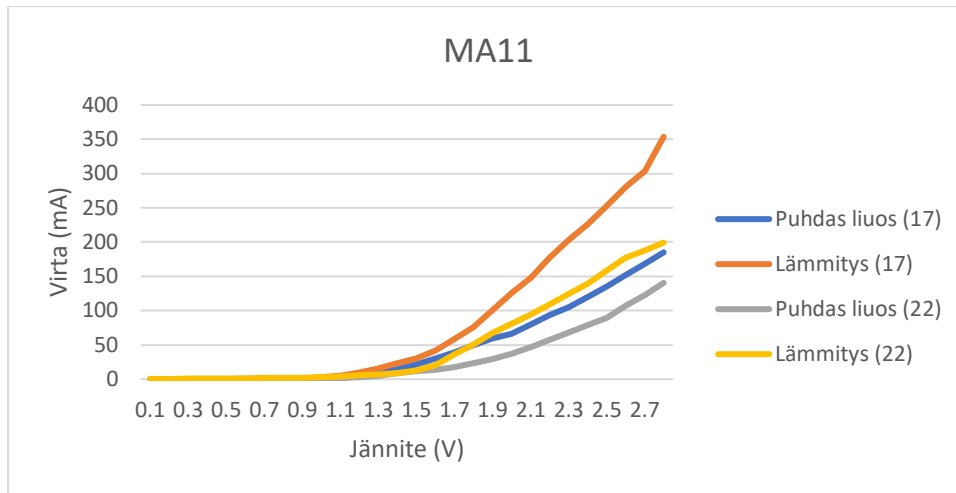


Kuva 48 ja 49. Puhtaiden ja suolalisäys liuosten virtakäyrät BA2- ja MA11-näytteelle

11.1.3 Lämmitys

Suolalisäyksen jälkeen tutkittiin lämpötilan nostamisen vaikutusta elektrolyysin nopeuteen ja virranmäärään. Näytteitä pipetoitiin 200 ml 250 millilitran dekanterilasiin ja lämmitettiin 50 °C:een. Lämmitys ei vaikuttavat näytteiden väriin tai pH-arvoon. Virtakäyrät määritettiin vastaavasti kuin aiemmat säätämällä jännitettä 0,1 V välein nolasta 2,8 volttiin. Lämmityksen havaittiin vaikuttavan positiivisesti kaikkien näytteiden elektrolyysin nopeuteen ja virtamäärään (kuvat 50 ja 51), eritoten liuoksessa 17, jonka tapauksessa virranmäärä kasvoi 100–150 mA. Virtakäyrät osoittivat lämmityksen soveltuvan hyvin nopeuttamaan elektrolyysia ja optimoimaan kuparin saantoa.





Kuva 50 ja 51. Puhtaiden ja lämmitettyjen liuosten virtakäyrät BA2- ja MA11-näytteelle

11.2 Kvantitatiiviset elektrolyysit

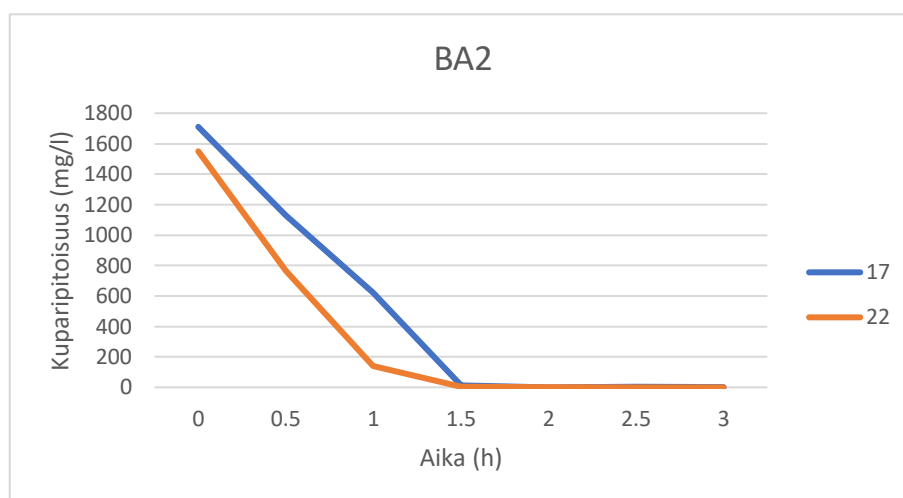
Virtakäyrien määrittämisen jälkeen poltetun näytteen liuksille 17 ja 22 suoritettiin kvantitatiiviset elektrolyysit. Optimoiduiksi elektrolyysiparametreiksi valittiin 200 millilitraa liuosta, 200 mA:n virta ja 50 °C:een lämpötila. Elektrolyysit suoritettiin kahtena rinnakkaisena. Elektrolyysin aluksi katodi punnittiin, liuosta pipetoitiin 200 m 250 millilitran dekantterilasiin ja mitattiin pH. Elektrodit laskettiin liuokseen, liuos lämmitettiin 50 °C lämpötilaan ja jännite säädettiin niin että virta oli 200 mA. Näytteitä elektrolysoitiin kolmen tunnin ajan, minkä aikana liuoksesta otettiin kaksi puolen millin näytettä puolen tunnin välein 50 ml mittapulloon ja jännitettä säädettiin, jotta virranmäärä säilyi vakiona (200–205 mA).

Elektrolyysin jälkeen katodia huuhdeltiin vedellä, kuivatettiin huoneenlämpötilassa ja kuivunut katodi punnittiin. Elektrolysoitunut kupari liuotettiin 200 millilitraan 5M typpihappoa, liuos siirrettiin 250 ml mittapulloon ja täytettiin vedellä merkkiin. Elektrolyysin jälkeisen liuoksen pH mitattiin, liuos siirrettiin 250 millilitran mittapulloon ja täytettiin vedellä merkkiin. Näytteiden pH:t ja värit ennen ja jälkeen elektrolyysin on esitetty taulukossa 17. Välinäytteiden sekä loppu- ja typpihappoliuoksen alkuainepitoisuudet mitattiin semikvantitatiivisesti ICP-OES:llä.

Taulukko 17. Näytteiden pH:t ja värit

Näyte	pH		Väri	
	alussa	lopusa	alussa	lopusa
BA2 17	8,448	8,341	tumman vihreä	vaalean ruskea
BA2 22	7,080	7,962	kirkkaan sininen	vaalean ruskea

Kuparipitoisuuden havaittiin laskevan molemmissa liuksissa elektrolyysin edetessä (Kuva 52 ja taulukko 18). Liuksessa 17 kuparipitoisuus laski lähes lineaarisesti, kun taas liuksessa 22 pitoisuus laski huomattavasti jyrkemmin. Molempien liuksien tapauksessa kupari pitoisuus laski lähelle nolaa tunnin elektrolyysin jälkeen. Katodille muodostunut kupari oli väriltään punertavan ruskeasta mustaan. Kupari oli huokoista ja irtosi lastuina, jolloin sitä menetettiin hieman katodin pesun yhteydessä. Kuparin huokoisuus johtui mahdollisesti käytetystä liian suuresta virranmäärästä. Kuparin elektrolyysin aikana anodille muodostui kullan keltainen kerrostuma, mitä ei lähdetty tutkimaan tarkemmin.



Kuva 52. Kuparipitoisuus elektrolyysin edetessä

Taulukko 18. Kuparipitoisuus elektrolyysiliuoksessa ja typpihapossa sekä saadun kuparin massa

Aika (h)	Kuparipitoisuus (mg/l)	
	17	22
0	1710±70	1550±80
0,5	1200±100	764±3
1	620±20	140±10
1,5	12±9	1,76±0,03
2	1,7±0,5	1,0±0,05
2,5	1,2±0,4	1,0±0,05
3	1,5±0,1	1,4±0,7
Typpihappo	1460±40	1330±50
Kuparin massa (g)	0,2664	0,2421
Saanto-%	85	86

Typpihappoliuoksesta määritettiin myös muiden valittujen alkuaineiden pitoisuudet kuparin puhtauden selvittämiseksi (taulukko 19). Muiden alkuaineiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä ja johtuvat osittain myös elektrolyysin jälkeisen liuoksen kuivumisesta kuparin pintaan. Tulosten keskihajonnat ovat osittain melko suuria, sillä rinnakkaisia oli vain kaksi ja piirilevyn heterogeeninen luonne aiheuttaa tulosten vaihtelua. ICP-OES tulosten pohjalta voitiin todeta elektrolyysin soveltuvan hyvin kuparin selektiiviseen talteenottoon.

Taulukko 19. Muiden alkuaineiden pitoisuudet typpihapossa

Alkuaine	Pitoisuus (mg/l)	
	17	22
Al	3±1	2,8±0,4
Fe	2±1	0,7±0,2
Ni	4±1	0,1±0,05
Pb	3,3±0,4	5,0±0,5
Zn	30±20	0,8±0,1
Si	3±1	3±1
Sn	1,3±0,1	2±1

12 Yhteenveto

Kasvava sähkö- ja elektroniikkalaitteiden määrä on lisännyt kiinnostusta niiden asianmukaiseen kierrätykseen ja käyttöön toissijaisena resurssina.²⁵ Laitteiden arvokkaimmat komponentit, piirilevyt sisältävät merkittäviä määriä perusmetalleja (mm. kuparia), mutta myös arvokkaita jalometalleja, joiden kierrättäminen on taloudellisesti kannattavaa. Piirilevyjen heterogeeninen luonne aiheuttaa kuitenkin haasteita käsittelyyn.^{19,20a} Sähkö- ja elektroniikkajätteen käsittely voidaan jaotella kolmeen vaiheeseen: esikäsittely, metallien jalostus ja puhdistus.²⁷ Esikäsittelyllä on suuri merkitys metallien talteenoton tehokkuuteen²⁶ Metallien jalostus voidaan suorittaa hydro-, pyro- tai biometallurgisesti ja puhdistukseen käytetään mm. elektrolyysiä, neste-nesteuuttoa ja ioninvaihtoa.

Kokeellisessa osuudessa onnistuttiin optimoimaan kuparin liuotusolosuhteet liuoksissa 17 ja 22 tutkimalla liuotusajan, vetyperoksidipitoisuuden ja liuotintilavuuden vaikutusta liukenemiseen. Pienen liuostilavuuden ja siten korkean kiinteä-nestesuhteen havaittiin parantavan kuparipitoisuutta huomattavasti, mutta saadut pitoisuudet olivat kuitenkin huomattavasti kuningasvesiliuotuksia pienemmät. Liuoksella 17 onnistuttiin saavuttamaan noin 25 % kuningasvesiliuotuksen pitoisuudesta ja noin 15 % liuoksella 22. Liuotussarjan tulokset jäivät alhaisiksi muutettujen koeolosuhteiden vuoksi, jolloin kiinteän aineen ja liuoksen sekoittuminen oli huonoa. Liuottimien voidaan kuitenkin todeta toimivan paremmin usealla pienellä uutolla kuin yksittäisellä, eritoten suurella tilavuudella tehdyllä.

Elektrolyysin avulla onnistuttiin saavuttamaan hyvä (85 %) kuparin saanto lämmitettäessä liuosta, jolloin liuoksiin ei tarvinnut lisätä ylimääräisiä aineita. Lisäksi saatu kupari oli suhteellisen puhdasta. Osittaiset epäpuhtaudet johtuivat kuparin pinnalle kuivuneesta elektrolyysin loppuliuksesta. Muodostuneen kuparin rakenne oli hieman huokoinen ja irtosi helposti lastuina katodilta. Tämän pääteltiin aiheutuvan liian korkean virranmäärän (200 mA) vuoksi vapautuneesta vedystä.

Tulevaisuudessa tulisi keskittyä liuosten koostumuksien optimointiin muiden aineiden osalta, sillä ajan puutteen vuoksi ehdittiin muuttaa vain vetyperoksidipitoisuutta. Lisäksi voitaisiin tutkia näytteiden raekoon pienentämisen vaikutusta, jolloin kupari ja muut metallit olisivat entistä paremmin saatavilla. Toki vaarana on tällöin suodatinpaperin tukkeutuminen. Liuotusjäännöksen tutkiminen esimerkiksi kuningasveden avulla antaisi tarkempaa tietoa liuotusten onnistumisesta ja kuparin mahdollisesta häviämisestä. Polttamattoman näytteen

kelluminen aiheutti ongelmia metallien liukenemiseen, minkä estämistä voitaisiin tutkia esimerkiksi liuosten viskositeettiä muuttamalla. Lisäksi liuotuskokeiden ja elektrolyysin suorittaminen isommassa kuin laboratoriomittakaavassa olisi tavoiteltavaa.

Kirjallisuusuuttelo

1. Hubau, A.; Ghagnes, A.; Minier, M.; Touzé, S.; Chapron, S. and Guezennec A-G., Recycling-oriented methodology to sample and characterize the metal composition of waste Printed Circuit Boards, *Waste Management*, **2019**, *91*, 62-71.
2. Greenwood, N.N., and Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2. ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, 1173-1200.
3. Guimaraes, Y.; Santos, I. and Dutra, A., Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching-electrodeposition process, *Hydrometallurgy*, **2014**, *149*, 63-70.
4. Holuszko, M., Kumar, A. and Espinosa, D. (toim.), *Electronic waste: recycling and reprocessing for a sustainable future*, Wiley-VCH, Weinheim, Saksa, 2022, a) 213-230, b) 189-212, c) 15-32, d) 135-164
5. Chatterjee, H.H., *Uses of Metals and Metallic Minerals*, 1 ed. New Age International Publishers, New Delhi, 2007, 154-166.
6. Tan, Q. and Li, J., Recycling Metals from Wastes: A Novel application of Mechanochemistry, *Environmental Science & Technology*, **2015**, *49*, 5849-5861.
7. Frondelius, T.; Kaarakka, T.; Kalev, O.; Kouhia, R.; Orelma, H. ja Vaara, J., Varmuuskerroin väsymisen kontinuumimallissa, *Rakenteiden Mekaniikka*, **2021**, *54*, nro 1, 21–29.
8. Duan, H.; Hou, K.; Li, J. and Zhu, X., Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns, *Journal on Environmental Management*, **2011**, *92*, 392-399.
9. Schweitzer, G. and Pesterfield, L., *The Aqueous Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, New York 2010, 368-374.

10. Maketon, W., Zenner, C. and Ogden, K., Removal Efficiency and Binding Mechanisms of Copper and Copper-EDTA Complexes Using Polyethyleneimine, *Environmental Science and Technology*, **2008**, *42*, 2124-2129.
11. Jeffery, G.; Bassett, J.; Mendham, J. and Denney, R., *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*, 5th edition, Longman Scientific & Technical, Lontoo 1989, 312.
12. Chakraborty, S.; Zaman, M.; Hogue, M.; Qamruzzaman, M.; Zaman, J.; Hossain, D.; Pramanik, B.; Nguyen, L.; Nghiem, L.; Mofijur, M.; Mondal, I.; Sithi, J.; Shahriar, S.; Johir, A. and Ahmed, M., Metals extraction processes from electronic waste: constraints and opportunities, *Environmental Science and Pollution Research*, **2022**, *29*, 32651-32669.
13. Antila, A-M., Koskentalo, T., Toivonen, J. ja Yliruokanen, I., *Analyttisen kemian harjoitustyöt – Ionien reaktioita*, 12.painos, Otatieta Oy, Helsinki 2006, 61–65.
14. Roitto, R., *Kuparimetallit*, Metsäteollisuuden Kustannus Oy, Helsinki 1984, 52–59.
15. Ghosh, B.; Ghosh, M.; Parhi, P.; Mukherjee, P. and Mishra, B., Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status, *Journal of Cleaner Production*, **2015**, *94*, 5-19.
16. Liu, W.; Hu, X.; Jia, R.; Zhang, D.; Chen, L. and Yang, T., Comparison on the methods of removing impurity metals from copper powder of waste printed circuit boards, *Journal of Cleaner Production*, **2022**, 349.
17. Cocchiara, C.; Dorneanu, S.-A.; Inguanta, R.; Sunseri, C. and Ilea, P., Dismantling and electrochemical copper recovery from Waste Printed Circuit Boards in H₂SO₄-CuSO₄-NaCl solutions, *Journal of Cleaner Production*, **2019**, *230*, 170-179.
18. Blasdale, W. and Cruess, W., Conditions affecting the electrolytic determination of copper, *Journal of the American College of Surgeons*, **1910**, *32*, 1264-1277.
19. Jianzhi, L.; Shrivastava, P.; Gao, Z. and Zhang, H.-C., Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2004, *27*, 33-42.

20. Zhang, L.; Drelich, J.; Neelameggham, N.; Guillen, D.; Haque, N.; Zhu, J.; Sun, Z.; Wang, T.; Howarter, J.; Tesfaye, F.; Ikhmayies, S.; Olivetti, E. and Kennedy, M., (toim.), *Energy Technology 2017 Carbon Dioxide Management and Other Technologies*, Springer, Cham, Sveitsi, 2017, a) 433-451, b) 103-116.
21. Kaya, M., Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *Waste Management*, **2016**, *57*, 64-90.
22. Yamane, L.; de Moraes, V.; Espinosa, D. and Tenorio, J., Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Management*, **2011**, *31*, 2553-2558.
23. Goosey, M. and Kellner, R., Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs), *Circuit World*, **2003**, *29*, 33-37.
24. Ogunniyi, I.O.; Vermaak, M.K.G and Groot, D.R, Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, *Waste Management*, **2009**, *29*, 2140-2146.
25. 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.
26. Marra, A., Cesaro, A. and Belgiorno, V., Recovery opportunities of valuable and critical elements from WEEE treatment residues by hydrometallurgical processes, *Environmental Science and Pollution Research*, **2019**, *26*, 19897-19905.
27. Cui, J. and Zhang, L., Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, *158*, 228-256.
28. 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, *Separation and Purification Technology*, **2021**, *263*, 360-367.

29. Mecucci, A. and Scott, K., Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2002**, 77, 449-457.
30. Verma, H., Singh, K. and Mankhand, T., Comparative study of printed circuit board recycling by cracking of internal layers using organic solvents-dimethylformamide and dimethylacetamide, *Journal of Cleaner Production*, **2017**, 142, 1721-1727.
31. Virolainen, S.; *Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials*, Yliopistopaino, väitöskirja, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, 2013.
32. Le, H., Jeong, J., Lee, J.-C., Pandey, B., Yoo, J.-M. and Huyunh, T., Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs), *Mineral Processing & Extractive Metallurgy*, **2011**, 32, 90-104.
33. Dutta, D., Panda, R., Kumari, A., Goel, S. and Kumar Jha, M., Sustainable recycling process for metals recovery from used printed circuit boards (PCBs), *Sustainable Materials and Technologies*, **2018**, 17, 66-75.
34. Hossain, S., Yahaya A., Yacob, L., Rahim, M., Yusof, N. and Bachmann, R., Selective recovery of Copper from waste mobile phone printed circuit boards using Sulphuric acid leaching, *Materials Today: Proceedings 5*, **2018**, 21698-21702.
35. Akcil, A., Erust, C., Gahan, C., Ozgun, M., Sahin, M. and Tuncuk, A., Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review, *Waste Management*, **2015**, 45, 258-271.
36. 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.
37. Yang, H., Liu, J. and Yang, J., Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 187, 393-400.

38. Rajahalme, J., Perämäki, S., Budhathoki, R. and Väisänen, A., Effective Recovery Process of Copper from Waste Printed Circuit Boards Utilizing Recycling of Leachate, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, **2021**, *73*, 980-987.
39. Pinho, S.; Ribeiro, C.; Ferrax, C. and Almaide, M., Copper, zinc, and nickel recovery from printed circuit boards using an ammonia-ammonium sulphate system, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2021**, *231*, 1456-1465.
40. Shi, S.-X., Jiang, S.-Q., Nie, C.-C., Li, B., Chang, H.-H. and Zhu, X.-N., Kinetic characteristics and mechanism of copper leaching from waste printed circuit boards by environmental friendly leaching system, *Process Safety and Environmental Protection*, **2022**, *166*, 123-132.
41. Yazici, E.Y. and Deveci, H., Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards, *International Journal of Mineral Processing*, **2014**, *133*, 39-45.
42. Iglesias-Gonzalez, N.; Ramirez, P.; Lorenzo-Tallafigo, J.; Romero-Garcia, A.; Mazuelos, A.; Romero, R. and Carranza, F., Copper recovery from unground printed circuit board by biogenic ferric at high solid/liquid ratio, *Minerals Engineering*, **2022**, *180*.
43. Lisinska, M., Gadja, B., Saternus, M., Brozova, S., Wojtal, T., Rzelewska-Piekut, M., The effect of organic acids as leaching agents for hydrometallurgical recovery of metals from PCBs, *Metallurgia 61*, **2022**, *3-4*, 609-612.
44. Yousefzadeh, S., Yaghmaeian, K., Mahvi, A., Nasserri, S., Alavi, N. and Nabizadeh, R., Comparative analysis of hydrometallurgical methods for the recovery of Cu from circuit boards: Optimization using response surface and selection of the best technique by two-step fuzzy AHP-TOPSIS method, *Journal of Cleaner Production*, **2020**, *249*, 119401-119420.
45. Bisceglie, F., Civati, D., Bonati, B. and Faraci, F., Reduction of potassium cyanide usage in a consolidated industrial process for gold recovery from wastes and scraps, *Journal of Cleaner Production*, **2017**, *142*, 1810-1818.
46. Sheng, P. and Etsell, T., Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia, *Waste Management & Research*, **2007**, *25*, 380-383.

47. Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F. and Takacova, Z., Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, *183*, 866-873.
48. Yazici, E.Y. and Deveci, H., Cupric chloride leaching (HCl-CuCl₂-NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs), *International Journal of Mineral Processing*, **2015**, *134*, 89-96.
49. Triana, T., Oediyani, S., Rini R. and Pamungkas, T., Leaching Cu from e-waste PCB using thiourea solution and oxidizing H₂O₂, *Teknika: Jurnal sains dan Teknologi*, **2021**, *17*, 223-227.
50. Lee, H., Molstad, E. and Mishra, B., Recovery of Gold and Silver from Secondary Sources of Electronic Waste Processing by Thiourea Leaching, *Technical Communication*, **2018**, *70*, 1616-1621.
51. Ha, V., Lee, J.-C., Jeong, J., Hai, H. and Jha, M., Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones, *Journal or Hazardous Materials*, **2010**, *178*, 1115-1119.
52. Petter, P., Veit, H. and Bernardes, A., Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones, *Waste Management*, **2014**, *34*, 475-482.
53. Marco, I., Caballero, B.M., Chomon, M., Laresgoiti, M., Torres, A., Fernandez, G. and Arnaiz, S., Pyrolysis of electrical and electronic wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2008**, *82*, 179-183.
54. Habibi, A., Kourdestani, S. and Hadadi, M., Biohydrometallurgy as an environmentally friendly approach in. metals recovery from electrical waste. A review, *Waste Management & Research*, **2020**, *38*, 232-244.
55. Brandl, H., Bosshard R. and Wegmann, M., Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, *Hydrometallurgy*, **2001**, *59*, 319-326.
56. Sivanagaraju, S., Balasubba Reddy, M. and Srilatha, D., *Generation and Utilization of Electrical Energy*, Pearson India, Intia, 2010, 531-539.
57. Vignes, A., *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*, John Wiley & Sons, Inc., Lontoo, 2011, 87-116.

58. Kasper, A.; Berselli, G.; Freitas, B.; Tenorio, J.; Bernardea, A. and Veit, H., Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper, *Waste Management*, **2011**, *31*, 2536-2545.
59. Choubey, S., Goswami, P. and Gautam, S., Recovery of copper from Waste PCB boards using electrolysis, *Materials today: proceedings*, **2021**, *42*, 2656-2659.
60. Liu, X., Tan, Q., Li, Y., Xu, Z. and Chen, M., Copper recovery from waste printed circuit boards concentrated metal scraps by electrolysis, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **2017**, *11*, 10-15.
61. Xiao, Y., Yang, Y., van den Berg, J., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G. and Bol, D., Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products, *Hydrometallurgy*, **2013**, *140*, 128-134.
62. Haan, A., *Process Technology, an Introduction*, Walter de Gruyter, Berlin, Saksa, 2015, 293-294.
63. Santaolalla, A., Lens, P., Barona, A., Rojo, N., Ocio, A., and Gallastegui, G., Metal Extraction and Recovery from Mobile Phone PCBs by a Combination of Bioleaching and Precipitation Processes, *Minerals*, **2021**, *11*, 1004-1019.
64. Sethurajan, M. and van Hullebusch, E., Leaching and Selective Recovery of Cu from Printed Circuit Boards, *Metals*, **2019**, *9*, 1034-1045.
65. Fouad, O and Basir, S., Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards, *Powder Technology*, **2005**, *159*, 127-134.
66. Sodha, A., Tipre, D. and Dave, S., Optimization and kinetics of copper cementation from bio-leachate generated during the waste printed circuit board (E-waste) processing, *Environmental Sustainability*, **2019**, *2*, 391-399.
67. Kislik, V., *Solvent extraction: Classical and Novel approaches*, 1st edition, Elsevier, Oxford, 2012, a) 114-150, b) 5-9.

68. Naushad, M. and Al-Othman, Z., *A Book on Ion Exchange Adsorption and Solvent Extraction*, Nova Science Publishers, New York, 2013, a) 251-272 b) 1-44.
69. Nekouei, R., Pahlevani, F., Assefi, M., Maroufi, S. and Sahajwalla, V., Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by microporous ion-exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, **2019**, *371*, 389-396.
70. Neto, I., Sousa, C., Brito, M., Futuro, A. and Soares, H., A simple and nearly-closed cycle process for recycling copper with high purity from end life printed circuit boards, *Separation and Purification Technology*, **2016**, *164*, 19-27.
71. Jong-Won, C., Myung-Hee, S., Bediako, J. and Yeoung-Sang, Y., Sequential recovery of gold and copper from bioleached wastewater using ion exchange resins, *Environmental Pollution*, **2020**, *266*.
72. Khan, S., Sharma, B., Chawla, P. and Bhatia, R., Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis, *Food Analytical Methods*, **2022**, *15*, 666-688.
73. Jaarinen, S. ja Niiranen, J., *Laboratorion analyysitekniikka*, 5.–6.painos, Edita, Helsinki, 2008, ss. 83–89.
74. Honkonen, P., *Metallisen kuparin poistaminen teräksen pinnalta*, Erikoistyö, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2001.
75. Sheldrick, G., SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst*, **2015**, *A71*, 3-8.
76. Sheldrick, G., Crystal structure refinement with SHELXT, *Acta Crystallographica*, **2015**, *C71*, 3-8.
77. Dolomanov, O., Bourhis, L., Gildea, R., Howard, J and Puschmann, H., Olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*, **2009**, *42*, 339-341.

78. Groom, C., Bruno, I., Lightfoot, M. and Ward, S., The Cambridge Structural Database, *Acta Crystallographica*, **2016**, *B72*, 171-179.
79. Macrae, C., Sovage, I., Cottrell, S., Galek, P., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G., Stevens, J., Towler, M. and Woode, P., Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *Journal of Applied Crystallography*, **2020**, *53*, 226-235.

Liitteet

Liite 1. ICP-OES mittaustulokset kuningasvesi

Liite 2. ICP-OES mittaustulokset rikkihappo

Liite 3. ICP-OES mittaustulokset ajan vaikutuksesta muihin alkuaineisiin

Liite 4. ICP-OES mittaustulokset vetyperoksidipitoisuuden vaikutuksesta (3)

Liite 5. ICP-OES mittaustulokset tilavuuden vaikutuksesta

Liite 6. Liuotussarjojen ICP-OES mittaustulokset (2)

Taulukko 20. ICP-OES mittaustulokset kuningasvesi

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Pitoisuus (mg/l)
Al	396,153	9700±400
As	188,979	3±1
Ba	233,527	274±7
Be	313,107	0,41±0,03
Ca	317,933	2850±90
Co	228,616	6±1
Cr	267,716	31±9
Cu	327,393	31700±1000
Fe	238,204	1370±50
Ga	294,364	1,6±0,5
Li	670,784	2,4±0,5
Mg	285,213	127±4
Mn	257,610	117±8
Na	589,592	43±8
Ni	231,604	520±60
Pb	220,353	610±20
Sr	407,771	26±1
V	290,880	1,6±0,04
Zn	206,200	4300±300
B	249,677	380±10
Mo	202,031	31±5
Nb	309,418	0,28±0,05
P	213,617	830±80
S	181,975	78±5
Si	251,611	70±30
Ti	334,940	53±3
W	207,912	37±1
Zr	343,823	2,9±0,3
Au	267,595	19±1
Hf	277,336	0,34±0,07
Pd	340,458	6,0±0,7
Ru	240,272	1,2±0,2

Sb	206,836	139±6
Sn	189,927	1860±80
Te	214,281	0,81±0,08
Sc	361,383	0,42±0,02
Y	371,029	0,79±0,03
La	408,672	0,6±0,2
Ce	413,380	0,32±0,08
Nd	406,109	1,3±0,4
Sm	359,260	0,11±0,05
Gd	342,247	0,22±0,08
Dy	353,170	0,5±0,1
Ho	339,898	0,22±0,02
Th	283,730	1,6±0,4

Taulukko 21. ICP-OES mittaustulokset rikkihappo

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Pitoisuus (mg/l)	
		BA2	MA11
Al	396,153	4300±300	2000±200
As	188,979	1,6±0,3	1,5±0,7
Ba	233,527	1,4±0,6	0,7±0,1
Ca	317,933	1200±40	540±40
Co	228,616	6±3	7±5
Cr	267,716	4,2±0,1	7±2
Cu	327,393	18100±800	1500±900
Fe	238,204	870±20	3800±700
Li	670,784	2,1±0,2	1,1±0,3
Mg	285,213	90±2	33±6
Mn	257,610	75±6	120±20
Ni	231,604	240±20	400±30
Pb	220,353	16±1	7±2
Sr	407,771	3,9±0,2	3,9±0,3
V	290,880	1,17±0,03	0,7±0,1
Zn	206,200	3390±90	7000±1000
B	249,677	219±7	57±5
Mo	202,031	16±2	6±2
P	213,617	540±20	60±20
Si	251,611	670±20	15,7±0,3
Ta	226,230	4,7±0,4	1,2±0,2
Ti	334,940	40±1	5,1±0,4
W	207,912	27±1	57±8
Zr	343,823	2,4±0,1	0,5±0,2
Au	267,595	2,8±0,2	-
Hf	277,336	0,2±0,1	-
Pd	340,458	2,7±0,2	0,7±0,4
Ru	240,272	1,1±0,1	3,2±0,6
Sb	206,836	53±4	17±3
Sn	189,927	800±70	700±100

Sc	361,383	0,17±0,06	-
Y	371,029	0,37±0,06	0,128±0,005
La	408,672	0,27±0,06	0,2±0,1
Nd	406,109	1,0±0,2	0,82±0,06
Dy	353,170	0,23±0,05	0,14±0,04
Th	283,730	0,82±0,04	2,6±0,5

Taulukko 22. Liuotusajan vaikutus muiden alkuaineiden pitoisuuksiin liuoksessa 17.

Aika (h)	Aallonpituus (nm)	Pitoisuus (mg/l)							
		2 h		4 h		6 h		20 h	
		BA2	MA11	BA2	MA11	BA2	MA11	BA2	MA11
Al	396,153	35±5	17±3	46±7	27±3	49±12	35±3	98±9	62±3
Fe	238,204	8,4±0,8	2,0±0,6	10,0±0,4	1,8±0,3	11,2±0,7	2,1±0,8	13,0±0,8	2,6±0,8
Ni	231,604	17±1	34±1	21±2	42±1	29±6	44±4	39±1	45±4
Pb	220,353	13±1	9±3	16±1	13±1	18±2	17±2	23±1	25±2
Zn	206,200	270±20	620±90	320±20	780±30	370±40	830±70	430±20	800±90
Si	251,611	63±1	37±1	67±2	38±1	74±6	37,4±0,4	65±2	37±1
Sn	189,927	57±4	7±2	75±8	9±1	90±20	10±3	106±6	10±1

Taulukko 23. Liuotusajan vaikutus muiden alkuaineiden pitoisuuksiin liuoksessa 22.

Aika (h)	Aallonpituus (nm)	Pitoisuus (mg/l)							
		2 h		4 h		6 h		20 h	
		BA2	MA11	BA2	MA11	BA2	MA11	BA2	MA11
Al	396,153	45±5	36±9	89±6	56±2	84±8	81±8	180±10	145±9
Fe	238,204	10±1	2,1±0,3	16±1	2,9±0,4	16±2	2,7±0,3	19±1	2,8±0,5
Ni	231,604	18±3	52±4	27±2	76±7	34±5	73±6	41±8	77±3
Pb	220,353	35±2	17±3	41±1	35±2	42±2	29±2	46±3	37±5
Zn	206,200	270±20	940±50	360±20	1700±100	410±20	1700±200	440±10	1700±200
Si	251,611	31±1	3,5±0,3	40±2	2,9±0,4	40±3	2,3±0,4	41±3	2,2±0,3
Sn	189,927	39±5	4,2±0,3	53±3	6,1±0,8	51±5	4,0±0,3	35±5	3,8±0,3

Taulukko 24. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus kuparipitoisuuteen liuoksessa 17

Aika (h)	Pitoisuus (g/l)					
	1 %		2 %		3 %	
	BA2	MA11	BA2	MA11	BA2	MA11
2	2,9±0,1	3,6±0,7	2,9±0,1	4,1±0,2	2,9±0,1	3,7±0,2
4	3,3±0,2	4,3±0,1	3,2±0,1	4,9±0,1	3,2±0,1	4,6±0,1

Taulukko 25. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus kuparipitoisuuteen liuoksessa 22.

Aika (h)	Pitoisuus (g/l)					
	1 %		2 %		3 %	
	BA2	MA11	BA2	MA11	BA2	MA11
2	2,5±0,2	3,4±0,5	2,6±0,1	3,8±0,3	2,8±0,2	3,6±0,4
4	3,1±0,1	4,0±0,3	2,9±0,3	4,0±0,1	2,7±0,2	4,1±0,1

Taulukko 26. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus muihin alkuaineisiin BA2 näytteessä.

		Liuos 17 (mg/l)					
Alkuaine	Aallonpituus (nm)	2 h			4 h		
		1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
Al	396,153	35±5	28±4	28±2	46±7	26±6	30±5
Fe	238,204	8,4±0,8	7,0±0,2	7,5±0,2	10,0±0,4	8±1	8±1
Ni	231,604	17±1	15±1	16±1	21±2	16±1	17±2
Pb	220,353	13±1	17±1	18±1	16±1	17±1	19±2
Zn	206,200	270±20	280±20	300±10	320±20	305±9	310±30
Si	251,611	63±1	69±1	73±1	67±2	73±2	76±1
Sn	189,927	57±4	50±4	52±4	75±8	56±1	59±7

		Liuos 22 (mg/l)					
Alkuaine	Aallonpituus (nm)	2 h			4 h		
		1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
Al	396,153	45±5	36±1	44±1	89±6	62±6	53±4
Fe	238,204	10±1	18±6	16±3	16±1	17±2	16±1
Ni	231,604	18±3	19±2	19±4	27±2	21±4	19±1
Pb	220,353	35±2	41±2	40±1	41±1	45±3	41±1
Zn	206,200	270±20	330±10	360±20	360±20	380±20	380±10
Si	251,611	31±1	38±3	41±2	40±2	48±2	51±2
Sn	189,927	39±5	47±4	48±2	53±3	45±6	43±2

Taulukko 27. Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus muihin alkuaineisiin MA11 näytteessä.

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Liuos 17 (mg/l)					
		2 h			4 h		
		1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
Al	396,153	17±3	18±1	19±1	27±3	26±3	30±3
Fe	238,204	2,0±0,6	1,6±0,4	2,1±0,6	1,8±0,3	2,5±0,4	1,5±0,1
Ni	231,604	34±1	28±1	28±4	42±1	32±2	33±2
Pb	220,353	9±3	10±2	9±1	13±1	13±3	15±2
Zn	206,200	620±90	810±30	780±50	780±30	770±60	809±5
Si	251,611	37±1	46±2	46±3	38±1	48±1	50,5±0,1
Sn	189,927	7±2	7±1	7±1	9±1	8,3±0,2	8±1

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Liuos 22 (mg/l)					
		2 h			4 h		
		1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
Al	396,153	36±9	38±3	35±4	56±2	45±6	49±5
Fe	238,204	2,1±0,3	2,5±0,6	2,4±0,3	2,9±0,4	4±1	3±1
Ni	231,604	52±4	48±6	45±4	76±7	60±10	60±10
Pb	220,353	17±3	29±5	32±5	35±2	35±6	39±1
Zn	206,200	940±50	1200±200	1300±200	1700±100	1200±200	1400±200
Si	251,611	3,5±0,3	2,5±0,4	2,6±0,6	2,9±0,4	3±1	3,0±0,2
Sn	189,927	4,2±0,3	8±2	7±2	6±1	8±1	10±1

Taulukko 28. Tilavuuden vaikutus muiden alkuaineiden pitoisuuksiin

Liuos 17 (mg/l)								
Alkuaine	2 h				6 h			
	25 ml	50 ml	100 ml	200 ml	25 ml	50 ml	100 ml	200 ml
Al	110±30	62±8	35±5	15±1	103±6	74±3	49±12	24±1
Fe	13±2	10,3±0,4	8,4±0,8	6,3±0,2	13±1	11,5±0,9	11,2±0,7	8±1
Ni	27±3	26±1	17±1	9±1	39±3	39±2	29±6	13±2
Pb	45±3	33±1	13±1	12±1	53±5	33±3	18±2	11±3
Zn	460±20	280±10	270±20	163±3	490±20	670±10	370±40	217±3
Si	61±6	68±2	63±1	66±3	46±2	72±4	74±6	83±1
Sn	65±2	84±2	57±4	37±3	71±4	93±7	90±20	45±7

Liuos 22 (mg/l)								
Alkuaine	2 h				6 h			
	25 ml	50 ml	100 ml	200 ml	25 ml	50 ml	100 ml	200 ml
Al	160±10	100±20	45±5	29±2	210±20	140±10	84±8	50±2
Fe	11±1	9,5±0,4	10±1	13±8	12±1	17,4±0,5	16±2	15±1
Ni	26±1	20±1	18±3	8±1	30±5	43±6	34±5	22±2
Pb	63±3	33±2	35±2	17±1	73±5	77±4	42±2	30±2
Zn	360±20	400±20	270±20	150±10	410±60	510±30	410±20	310±20
Si	18±4	22±2	31±1	26±2	13±2	45±4	40±3	46±2
Sn	7±1	8±2	39±5	20±1	5±1	31±3	51±5	47±4

Taulukko 29. Muiden alkuaineiden tulokset liuotussarjassa liuoksessa 17

Sarja	Al (394,401)	Fe (238,204)	Ni (221,648)	Pb (217,000)	Zn (213,857)	Sn (235,485)
1	45±4	8,4±0,3	6±1	27±3	180±20	20±2
2	27±4	4,8±0,4	8±2	16±2	130±20	19±4
3	29±2	3,8±0,3	11±2	12±2	140±30	22±4
4	230±30	12±5	12±3	14±1	170±30	23±2
5	120±40	7±2	15±6	11±3	170±60	28±7
6	60±10	6±1	10±2	7±1	120±30	21±3
7	240±30	9±2	10±1	8±1	100±10	20±2
8	80±30	7±1	14±3	7±2	130±40	24±5
9	50±6	6,2±0,3	16±6	6±1	140±40	27±7
10	280±30	15±5	15±5	7±1	100±10	24±3
11	55±4	6±1	12±6	5,1±0,3	100±20	21±4
12	35±3	6±1	10±3	4,7±0,1	91±3	20±2
13	460±70	30±9	22±6	8±1	80±10	35±4
14	100±10	10±1	12±4	5,3±0,5	70±10	23±3
15	40±10	8±1	9±3	4,6±0,4	90±10	21±2

Taulukko 30. Muiden alkuaineiden tulokset liuotussarjassa liuoksessa 22

Sarja	Al (396,153)	Fe (238,204)	Ni (221,648)	Pb (220,353)	Zn (213,857)	Si (251,611)	Sn (235,485)
1	140±10	10±1	6±1	48±3	171±5	32±4	14±1
2	97±8	7,0±0,3	4±1	19±1	110±5	21±2	13±1
3	93±9	8±2	6±1	12±1	97±7	21±4	15±2
4	137±5	4,3±0,2	8±2	9±1	110±10	12±1	10,6±0,1
5	110±6	5,1±0,4	9±1	9±1	110±10	15±1	12±1
6	110±10	6±1	8±1	8±1	110±20	17±2	15±2
7	210±10	9±1	17±4	22±2	220±20	20±2	22±3
8	130±10	8,3±0,5	14±5	15±1	170±20	26±2	23±4
9	89±8	8±1	12±3	12±1	134±6	28±3	21±1
10	170±20	12±5	14±4	12±2	120±20	21±1	19±5
11	109±2	9±1	11±2	9±1	117±4	30±3	22±2
12	84±4	9±1	12±3	8,6±0,2	130±10	32±2	20±3
13	270±30	40±10	19±4	10±2	84±6	17±1	21±4
14	130±10	12±1	8±2	5,8±0,5	80±10	23±2	19±1
15	73±5	10±1	9±2	6±1	100±10	27±2	20±4