



**Kemian tekniikan korkeakoulu
Materiaalitekniikan koulutusohjelma**

Pirkka-Pekka Ollonqvist

**KULLAN LIUOTTAMINEN KUNINGASVEDELLÄ PIIRILEVYROMUN
ESIKÄSITTELYPROSESSISSA SYNTYNEESTÄ PÖLYSTÄ**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 10.10.2016.**

Valvoja

Professori Mari Lundström

Ohjaajat

DI Tommi Kaartinen, DI John Bachér

Tekijä Pirkka-Pekka Ollonqvist		
Työn nimi Kullan liuottaminen kuningasvedellä piirilevyromun esikäsittelyprosessissa syntyneestä pölystä		
Laitos Materiaalitekniikan laitos		
Professori Hydrometallurgia ja korroosio	Professuurikoodi MT-85	
Työn valvoja Professori Mari Lundström		
Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) DI Tommi Kaartinen, DI John Bachér		
Päivämäärä 10.10.2016	Sivumäärä 104+15	Kieli Suomi

Abstract

Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalivirrat ovat valtavia ja niiden oletetaan kasvavan tulevaisuudessakin. Kierrätyksellä on iso rooli metallien saatavuuden varmistamisessa tuleville sukupolville. Lainsäädäntö ja taloudelliset kannustimet ohjaavat kierrätystä ja kullan muodostama arvo sähkö- ja elektroniikkaromulle on huomattava. Kullan kierrätys sähkö- ja elektroniikkaromuvirrasta olevasta piirilevyromusta tulee optimoida kullan kierrätysvirroissa pysymisen takia. Kullan rikastuminen piirilevyn esikäsittelyprosessissa syntyviin pölyihin on haaste sekä taloudellisesta että terveydellisestä näkökulmasta.

Tämän tutkimuksen päätavoitteena oli tutkia kullan massatasetta liuotettaessa piirilevyromun esikäsittelyssä syntynyttä pölyä. Ensimmäinen osatavoite oli selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat kullan liuotuksessa massataseeseen ja toinen osatavoite oli tutkia kullan saantoa ja kinetiikkaa sekä niihin liittyviä epävarmuustekijöitä. Liuotusmenetelmänä käytettiin kuningasvesiliuotusta ja liuotuskokeet suoritettiin panosliuotuskokeina.

Suurin saanto kullalle panosliuotuskokeissa neljän tunnin liuotuksella oli 6,35 %. Suurin saanto saatiin panosliuotuskokeessa, jonka parametrit olivat seuraavat. Liuotuksen raaka-aineena käytettiin alkuperäistä käsittelemätöntä näytettä, jonka massa oli 45,5 grammaa. Kuningasveden kokonaisvahvuus oli 48 % ja liuotuslämpötila 75 °C. Kullan huonon saannon ja erikoisen kineettisen käyttäytymisen syyksi epäiltiin joko kilpailevien perusmetallien liukenemisesta, tinan muodostaman hapon negatiivista vaikutusta kullan liukenemiseen tai preg-robbing -ilmiön aiheuttamaa liuenneen kullan adsorptiota.

Kullan massataseesta katoamisen ja suodatetussa kiintoaineessa olevan kullan massan välillä todettiin olevan yhteys. Kullan katoaminen massataseesta oletettiin johtuvan analyysiin liittyvistä epävarmuustekijöistä ja mittavirheestä. Kullan massataseen tutkimuksessa kullan pitoisuuden huomattiin olevan tiettyjen kokeiden osalta huomattava suodatetun kiintoaineen pesuvedessä. Ilmiön syyksi epäiltiin kirjallisuuden perusteella ainakin osittain kullan saostumista käytettyyn suodattimeen. Tyhjän reaktorin liuotuskokeilla tutkittiin panosliuotuskokeen jälkeistä reaktoriin jäänyttä kullan massaa. Tyhjän reaktorin liuotuskokeiden perusteella reaktoriin jääneen kullan määrä oli osassa kokeita huomattava liukseen siirtyneeseen kultapitoisuuteen verrattuna. Ilmiön syyksi epäiltiin kirjallisuudessa esitettyä kullan saostumista lasipinnalle.

Avainsanat sähkö – ja elektroniikkaromu, massatase, saanto, kinetiikka

Author Pirkka-Pekka Ollonqvist

Title of thesis Gold leaching with Aqua Regia from dust generated in printed circuit board scrap pre-treatment process

Department Materials Science and Engineering

Professorship Hydrometallurgy and corrosion

Code of professorship MT-85

Thesis supervisor Professor Mari Lundström

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) M.Sc. Tommi Kaartinen, M.Sc. John Bachér

Date 10.10.2016

Number of pages 104+15

Language Finnish

Abstract

The mass flows of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) are very high and it is expected to grow in the future. The legislation and the economic incentives are one of the most important drivers in WEEE recycling. Gold has a major influence in WEEE recycling economics and the recycling processes must be optimized so that the gold can be recovered efficiently. Gold has an enrichment tendency to low particle sizes such as dust generated in circuit board scrap pre-treatment process. In addition to gold loss the dust can cause several health issues.

The main objective of this master's thesis was to examine the mass balance of gold when leaching dust generated in printed circuit board scrap pre-treatment process and what are the factors affecting the dissolution rate and kinetics. Leaching experiments were conducted as batch leaching in leaching reactors using aqua regia.

The highest gold recovery rate in four hour leaching experiment was 6.35% and it was achieved with following parameters. The mass of the non-pretreated sample was 45.5 grams. The concentration of aqua regia was 48% and the leaching temperature was 75 °C. The overall results in gold recovery rate were poor and gold showed strange behaviour in terms of kinetics. It was believed that the reason for poor results and the strange kinetic behaviour was due to dissolution of competing base metals, metastannic acid created by tin and adsorption of gold caused by preg-robbing phenomena.

The mass balance of gold was examined in leaching experiments. The mass of gold disappeared from the mass balance was vast in some experiments and correlation between gold loss and the mass of gold in filtered cake was observed. It was believed that this phenomenon was due the uncertainty factors in gold analytics. The amount of gold in filtered cake washing water was very high in some experiments. It was assumed due to literature that this effect can be explained by the gold precipitation to the filter used in filtering of the solution. After certain leaching experiments the reactor was leached afterwards. The amount of gold remained in the reactor was comparatively high in some experiments especially when compared to the amount of gold in the leached solution. It was believed that the relatively high amount of gold remained in the reactor can be explained by the gold precipitation to certain surfaces presented in literature.

Keywords WEEE, mass balance, recovery rate, kinetics

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin VTT Oy:lle osana Tekesin rahoittamaa ARVI-tutkimushanketta. Diplomityön kokeellinen osa toteutettiin kesäkuussa 2016 VTT Oy:n Material processing and geotechnology -tiimin tiloissa Espoossa.

Kiitän valvojaani professori Mari Lundströmiä ja ohjaajiani erikoistutkija Tommi Kaartista sekä tutkija John Bachéria. Haluan lisäksi kiittää vanhempaa yliopistonlehtori Jari Aromaata ja tohtorikoulutettava Sipi Seiskoa Aalto-yliopiston materiaalitekniikan laitokselta neuvoista ja tuesta.

Lopuksi kiitän erityisesti puolisoani Karoliinaa ja pientä Ester tytärtäni, jotka mahdollistivat työn tekemisen.

Espoo 10.10.2016

Pirkka-Pekka Ollonqvist

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Alkusanat

I	KIRJALLINEN OSA	1
1	Johdanto	1
2	Sähkö- ja elektroniikkaromu	4
2.1	Taustaa ja lainsäädäntö	4
2.2	Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalisisältö	10
2.3	Piirilevyromun materiaalisisältö	11
2.4	Sähkö- ja elektroniikkaromun arvometallien materiaalivirrat Euroopassa vuonna 2013	13
3	Sähkö- ja elektroniikkaromun ja piirilevyromun kierrätysprosessit	16
3.1	Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessit	16
3.1.1	Sähkö- ja elektroniikkaromun esikäsittelyprosessit	17
3.1.2	Sähkö- ja elektroniikkaromun jatkokäsittelyprosessit	19
3.1.3	Esimerkkejä kaupallisessa käytössä olevista menetelmistä sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksessä	19
3.2	Piirilevyromun arvometallien talteenottoon tähtäävät kierrätysprosessit	23
3.2.1	Piirilevyromun erottaminen sähkö- ja elektroniikkaromuvirrasta	23
3.2.2	Piirilevyromun esikäsittelyprosessit	23
3.2.3	Piirilevyjen kierrätyksen mekaanisissa prosessointimenetelmissä syntyvä pöly	25
3.2.4	Nykyiset piirilevyjen jatkokäsittelymenetelmät	27
3.3	Nykyprosessien tehokkuus ja kehitystarpeet piirilevyromun kierrätyksessä	28
4	Kehitteillä olevat teknologiat piirilevyjen kierrätykseen	31
5	Hydrometallurgiset jatkokäsittelymenetelmät piirilevyromun kierrätyksessä	32
5.1	Metallien liuotus hydrometallurgisin menetelmin	32
5.2	Sähkö- ja elektroniikkaromun jatkokäsittelyssä käytetyt liuotusmenetelmät	33
5.3	Kullan liuottaminen eri liuotusmenetelmillä	34
5.3.1	Syanidiliuotus	35
5.3.2	Tiourealiuotus	37
5.3.3	Tiosulfaattiliuotus	38
5.3.4	Tiosyanaattiliuotus	39
5.3.5	Halidiliuotus	40

5.3.6	Kuningasvesiliuotus	41
5.3.7	Kullan liutusta haittaavat matriisin ominaisuudet ja niiden mahdollinen esikäsittely.....	44
5.4	Hydrometallurgiset talteenottomenetelmät piirilevyjen kierrätyksessä	45
5.5	Kullan massataseeseen liittyvät haasteet hydrometallurgisessa prosessoinnissa	46
II	KOKEELLINEN OSA.....	48
6	Materiaalit ja menetelmät.....	48
6.1	Tutkittu raaka-aine	48
6.2	Näytteen esikäsittely.....	48
6.2.1	Näytteen jako	48
6.2.2	Vaahdotus.....	48
6.2.3	Näytteen esiliuotus	49
6.3	Koelaitteisto.....	49
6.4	Koejärjestely.....	52
6.4.1	Panosliuotuskokeet.....	53
6.4.2	Tyhjän reaktorin liuotuskokeet	56
6.4.3	Kullan saannon ja massataseen laskenta	57
6.4.4	Muiden metallien saantojen laskenta	63
6.4.5	Redox-potentiaalin ja pH:n laskenta panosliuotuskokeissa	64
6.5	Koesuunnitelma.....	64
6.6	Näytteiden analyysimenetelmät	67
7	Tulokset ja tulosten käsittely.....	68
7.1	Syötteen karakterisointi	68
7.2	Liuotuskokeiden tulokset	71
7.2.1	Redox-potentiaali ja pH panosliuotuskokeissa	71
7.2.2	Kullan saanto panosliuotuskokeissa.....	73
7.2.3	Kullan massatase liuotuskokeissa	74
7.2.4	Kullan pitoisuuden muutos seisotetuissa loppunäytteissä.....	75
7.2.5	Muiden metallien saannot ja liukeneminen panosliuotuskokeissa.....	76
8	Tutkimustulosten tarkastelu	78
8.1	Esikäsittelyn vaikutus syötteeseen	78
8.2	Redox-potentiaali ja pH panosliuotuskokeissa.....	78
8.3	Kullan saantoon vaikuttavat tekijät	79
8.4	Kullan massataseeseen vaikuttavat tekijät.....	85
8.5	Muiden metallien saannot ja liukeneminen panosliuotuskokeissa.....	90

9	Yhteenveto ja johtopäätökset	91
	Lähdeluettelo.....	94

LIITTEET

Liite 1. Kokeellisen osan taulukot

I KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Kestävä kehitys ja materiaalien riittävyys tuleville sukupolville on mahdollista varmistaa minimoimalla syntyvä jäte materiaalin käytön vähentämisen, uudelleenkäytön ja kierrätyksen avulla. Sähkö- ja elektroniikkaromun määrä kasvaa vuosittain huomattavaa vauhtia ja sen kierrätystä ohjaavat merkittävästi lainsäädäntö ja taloudelliset kannustimet. (Worrell & Reuter, 2014) EU:n määrittelyn mukaan sähkö- ja elektroniikkaromu jakautuu luokkiin 1-10, jotka voidaan jakaa käsittelykategorioihin sen perusteella, miten kierrätystä harjoittavat yritykset ja toimijat niitä käsittelevät. (Huisman, et al., 2007) Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalisisältö on monipuolinen ja saattaa sisältää yli 60 jaksollisesta järjestelmästä löytyvää alkuainetta. Sähkö- ja elektroniikkaromun sisältämä piirilevyromu sisältää suurimman osan arvometalleista, minkä takia niiden kierrätystä on tutkittu kirjallisuudessa paljon. Piirilevyromun sisältämistä arvometalleista kulta on merkittävin. Kullan pitoisuudet piirilevyromussa ovat pieniä, vain muutamia satoja milligrammoja kilossa, mutta kullan piirilevyromulle muodostama arvo on huomattava. (Park & Fray, 2009)

Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessi koostuu keräyksestä, esikäsittelystä ja jatkokäsittelystä. Sähkö- ja elektroniikkaromun esikäsittelyprosessista materiaalit pyritään erottamaan omiin materiaalivirtoihin, joista ne saadaan talteenotetuksi jatkokäsittelyprosesseissa. Piirilevyromu erotetaan sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalivirrasta omaan kierrätysprosessiin. Piirilevyromun kierrätysprosessissa hyödynnetään pitkälti samoja menetelmiä kuin sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessissa. Piirilevyromun kierrätysprosessin haasteena on arvometallien joutuminen materiaalivirtoihin, kuten esimerkiksi rautametallivirtaan, joista niitä ei saada kaupallisesti jatkokäsiteltyä. (Ghosh, et al., 2015)

Tutkimuksen taustaa varten ja työn rajaamiseksi sekä kattavan tieteellisen tiedon saamiseksi kullan liuottamisesta pölystä tehtiin kirjallisuuskatsaus, jossa selvitettiin minkä suuruisia arvometallivirtoja EU:n alueella sähkö- ja elektroniikkaromuvirrassa on ollut. Lisäksi kuvattiin tutkimuksia, joiden avulla selvitettiin millaisia menetelmiä tällä hetkellä on käytössä arvometallien kierrätykseen sekä sähkö- ja elektroniikkaromusta että piirilevyromusta.

Merkittävä haaste sekä ihmisten terveydelle että arvometallien menettämiselle on piirilevyn esikäsittelyprosessissa syntyvä pöly. Pöly sisältää useita terveydelle vaarallisia ainesosia, joita ovat muun muassa lyijy, elohopea sekä arseeni (Xiang, et al., 2007).

Lisäksi arvometalleilla on taipumusta rikastua pölyyn (Chancerel, et al., 2009). Vallitsevan käytännön mukaan pöly jatkokäsittelään usein sekundääriraaka-aineita käsittelevissä metallurgisissa laitoksissa (Saulny, 2015).

Hydrometallurgiset jatkokäsittelymenetelmät tarjoavat haluttujen metallien talteenotolle selektiivisen vaihtoehdon perinteisten piirilevyromun jatkokäsittelymenetelmien rinnalle. Hydrometallurginen prosessi voidaan toteuttaa perinteisiä piirilevyromun jatkokäsittelymenetelmiä pienemmällä mittakaavalla, pienemmillä pääomakustannuksilla ja verrattain nopeasti, jolloin haluttu metalli saadaan nopeasti pois lähtöaineesta. (Havlik, 2008)

Kullan liuottamista piirilevyromusta eri liuotusmenetelmillä on tutkittu laajasti. Piirilevyromun esikäsittelyprosessissa syntyneen pölyn partikkelikoko ja materiaalisältö eroavat tavallisesta piirilevyromusta. Kullan liuottamista piirilevyromun esikäsittelyprosessissa murskauksen aikana syntyneestä pölystä ei ole tutkittu. Kullan liuotustutkimukset on yleensä suoritettu kullan saannon ja kinetiikan näkökulmasta. Sen sijaan kullan liuotukseen liittyvien hävikkien tarkastelu ei ole ollut ensisijaisesti tutkimuksellisen kiinnostuksen kohteena.

Tämän tutkimuksen päätavoite oli tutkia kullan massatasetta liuotettaessa piirilevyromun esikäsittelyprosessissa syntynyttä pölyä kuningasvedellä. Ensimmäinen osatavoite oli selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat kullan liuotuksessa massataseeseen. Toinen osatavoite oli tutkia kullan saantoa ja kinetiikkaa sekä niihin liittyviä epävarmuustekijöitä. Kolmas osatavoite oli selvittää mitä mahdollisia yleisesti kirjallisuudessa esitettyjä liuotusmenetelmiä on käytettävissä kullan liuottamiseen piirilevyromusta. Tutkimuksen tavoitteisiin pääsemiseksi kullan liukenemista tutkittiin panosliuotuskokeina.

Diplomityö on tehty Suomessa ja tästä syystä esitetty lainsäädäntö perustuu ainoastaan EU:n määrittämään lainsäädäntöön. Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalivirrat sekä kierrätysprosessit esitellään ainoastaan arvometalleille, sillä arvometallien muodostama arvo on sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksessä merkittävä. Piirilevyromun kierrätysprosessit esitellään pääpiirteissään huomioiden ainoastaan pölyn syntyyn liittyvät ja arvometallien kierrätykseen tähtäävät prosessit.

Hydrometallurgisista jatkokäsittelymenetelmistä esitellään syvemmin ainoastaan kullan liuotukseen perustuvat kirjallisuudessa yleisesti esillä olleet menetelmät. Vaihtoehtoiset liuotusmenetelmät ja talteenottomenetelmät esitellään ainoastaan pääpiirteissään. Kemialliset liuotusmenetelmät kullan liuotukseen piirilevyromusta esitellään laaja-alaisesti siitä syystä, että tämä tutkimus hyödyntää kemiallista liuotusta kullan liuotukseen, jolloin tämän tutkimuksen tuloksia voi olla mahdollista hyödyntää

arvioitaessa muiden liutusmenetelmien käyttöä piirilevyromun esikäsittelyprosessissa syntyvän pölyn jatkokäsittelyssä.

2 Sähkö- ja elektroniikkaromu

Tässä luvussa käsitellään sähkö- ja elektroniikkaromun yleistä taustaa ja siihen liittyvää lainsäädäntöä. Sähkö- ja elektroniikkaromuun liittyvästä lainsäädännöstä käsitellään ainoastaan EU:n määrittämä lainsäädäntö ja sen tavoitteet. Lisäksi tarkastellaan sähkö- ja elektroniikkaromun jakautumista luokkiin ja käsittelykategorioihin ja esitellään aiempaa tutkimusta sähkö- ja elektroniikkaromusta ja sähkö- ja elektroniikkaromun sekä piirilevyromun materiaalisältöä. Tavoitteena on esittää kirjallisuudesta löydettyjen tulosten perusteella arvometallien pitoisuuksille arvo eri käsittelykategorioissa. Esitettyjen tulosten avulla luodaan pohjaa kullan kokonaismateriaalivirrälle EU:n alueella vuonna 2013. Esitetty arvio kullan materiaalivirroista eri käsittelykategorioissa on esitetty siitä syystä, että kyetään hahmottamaan suhdelukuja kierrätyksessä ja arvioimaan syitä, miksi jotkin käsittelykategoriat on toisia houkuttelevampia.

2.1 Taustaa ja lainsäädäntö

EU määrittelee sähkö- ja elektroniikkaromun seuraavasti. Sähkö- ja elektroniikkaromu tarkoittaa sähkö- ja elektroniikkalaitteita, mukaan lukien kaikki komponentit, osakokoonpanot ja kuluvat materiaalit, jotka ovat olleet osa sähkö- ja elektroniikkalaitetuotetta silloin kun se on poistettu käytöstä. Sähkö- ja elektroniikkalaitte on laite, joka tarvitsee toimiakseen sähkövirtaa tai sähkömagneettista kenttää ja on suunniteltu käytettäväksi enintään 1000 voltin vaihtojännitteellä tai 1500 voltin tasajännitteellä. (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2003)

Sähkö- ja elektroniikkaromu on aiheena tärkeä, sillä sen materiaalivirta kasvaa eksponentiaalisesti. EU:n arvion mukaan sähkö- ja elektroniikkaromun määrän vuosittainen kasvuvauhti tulee olemaan vuonna 2008 tehdyn arvion mukaan noin 2,5–2,7 % vuodessa ja vuonna 2020 kerättävän sähkö- ja elektroniikkaromun määrän arvioidaan olevan noin 12,3 miljoonaa tonnia. (Huisman, et al., 2007) Eräänä selityksenä kasvavalle sähkö- ja elektroniikkaromuvirralla pidetään sähkö- ja elektroniikkalaitteiden globaalia kulutuksen kasvua ja tuotteiden käyttöikien laskua. Globaalia kulutuksen kasvua selitetään tuotannossa alentuneiden yksikkökustannusten vaikutuksella alentuneisiin tuotteiden yksikköhintoihin. Tuotteiden käyttöiän arvioidaan laskevan alati uudistuvien innovaatioiden toimesta. (Kuehr, 2012) Sähkö- ja elektroniikkatuotteiden elinkaarissa on suuria tuoteryhmäkohtaisia eroja. Erityisen lyhyt elinkaari on matkapuhelimilla, digitaalisilla kameroilla ja kannettavilla tietokoneilla. (Huisman, et al., 2012)

Maapallon resurssien rajallisuus on otettu vakavasti vasta 2000-luvulla. Erityisen haasteen resurssien rajallisuudelle muodostaa metallien kysyntä nyt ja tulevaisuudessa. Metallien saatavuus tulisi varmistaa ja turvata tulevaisuudessa syntyviä uusia teknologioita varten. (Worrell & Reuter, 2014) Metallien kulutuksella ja bruttokansantuotteella on voimakas korrelaationsuhde. Kehittyvien kansantalouksien pääseminen tasolle, jolla kehittyneet kansantaloudet tällä hetkellä ovat, tulisi nostamaan metallien kokonaistarvetta huomattavasti. (Reuter, et al., 2013) Kestävä kehitys ja materiaalien riittävyys voidaan varmistaa siirtymällä lineaarisesta taloudesta kiertotalouteen. Kiertotaloudessa materiaalin kierto suljetaan ja materiaali palautetaan takaisin systeemiin uudelleenkäytön ja kierrätyksen muodossa tavoitteena minimoida syntyvä jäte ja sisään tuleva primääriraaka-aine. Jäte on jätettävä ainoastaan, mikäli sitä ei voida käyttää uudestaan tai mikäli sen taloudellinen arvo on pienempi kuin hyödyntämisen kustannukset. Taloudelliset näkökohdat ja liiketoiminta ohjaavat hyvin suuresti kierrätystä. Vaikka kierrätys vähentää ympäristön kuormitusta pitkällä aikavälillä, on taloudellisten edellytysten lähtökohtana usein jätteen ominaisuudet, jossa haluttu kierrätettävä materiaali, kuten arvometalli, sijaitsee. (Worrell & Reuter, 2014)

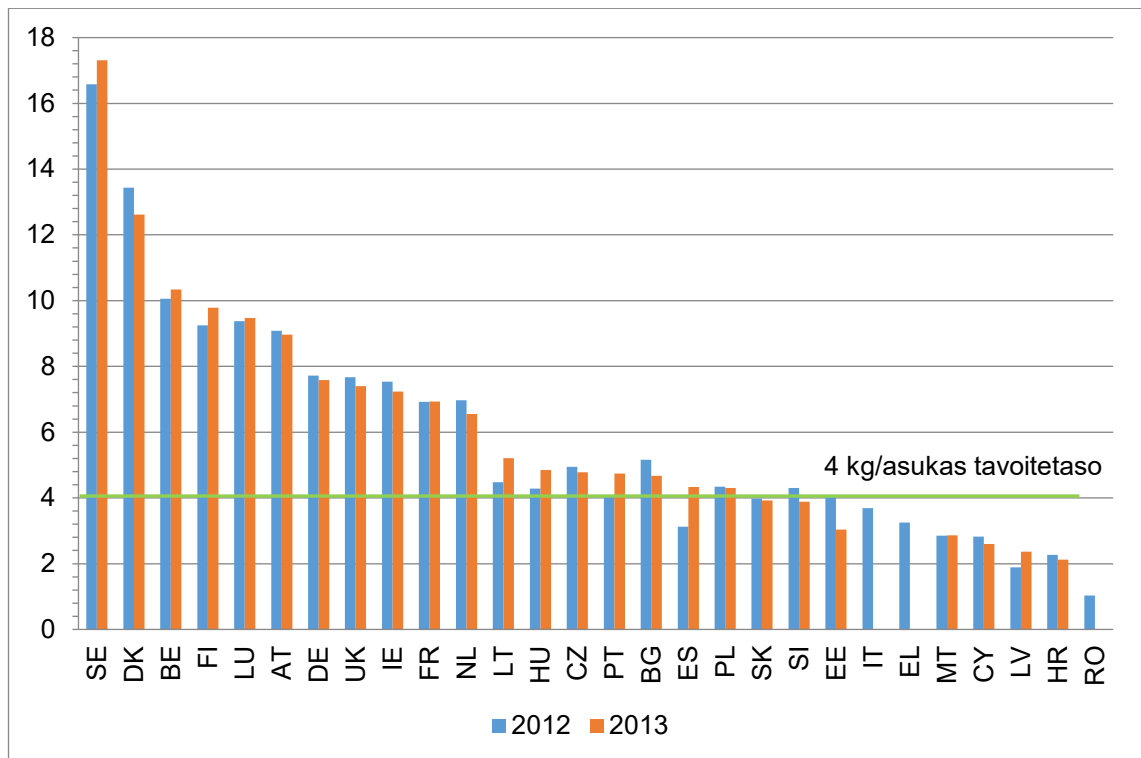
Lainsäädännöllä on suuri merkitys sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksessä. Lainsäädännön eräänä tärkeimmistä tehtävistä on luoda kierrätyksen kannattavuuteen taloudellisia kannustimia ja rohkaista eri sidosryhmiä yhteistyöhön. EU on luonut kaksi direktiiviä sähkö- ja elektroniikkaromulle. Ensimmäinen direktiivi on vuodelta 2003. Direktiivillä 2002/96/EC oli useita tavoitteita, joista yhtenä oli nostaa sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätystä ja uudelleenkäyttöä. Toisena tavoitteena oli varmistaa, että sähkö- ja elektroniikkalaitteiden tuottajat varmistuvat tuotteidensa ympäristökriteerien mukaisesta kierrätyksestä niiden tullessa jätteeksi. Ensimmäistä direktiiviä tarkistettiin vuonna 2012 direktiivillä 2012/19/EU ja se tuli voimaan helmikuussa 2014. Päivitetyn direktiivin ensisijainen tavoite oli vastata entistä voimakkaammin kasvaneisiin sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalivirtoihin ja estää sähkö- ja elektroniikkaromun päätyminen harmaiden markkinoiden kautta sellaisiin maihin, jotka eivät noudata EU:n määrittämiä direktiivejä sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätykselle. (Reuter, et al., 2013) (Euroopan komissio, 2016)

EU määrittää direktiivin 2002/96/EC artiklassa 3 olevat sähkö- ja elektroniikkaromua koskevat määrytykset uudelleenkäytölle, kierrätykselle ja hyödyntämiselle. Euroopan parlamentin ja neuvoston (2003) direktiivissä uudelleenkäytöllä tarkoitetaan kaikkia toimia, joissa sähkö- ja elektroniikkaromua tai sen komponentteja käytetään tarkoitukseen, joihin ne ovat suunniteltu. Direktiivissä kierrätyksellä tarkoitetaan jättemateriaalin jälleenkäsittelyä tuotantoprosessissa alkuperäiseen tai muuhun tarkoitukseen lukuun ottamatta energian tuottamiseen. Hyödyntämisellä tarkoitetaan

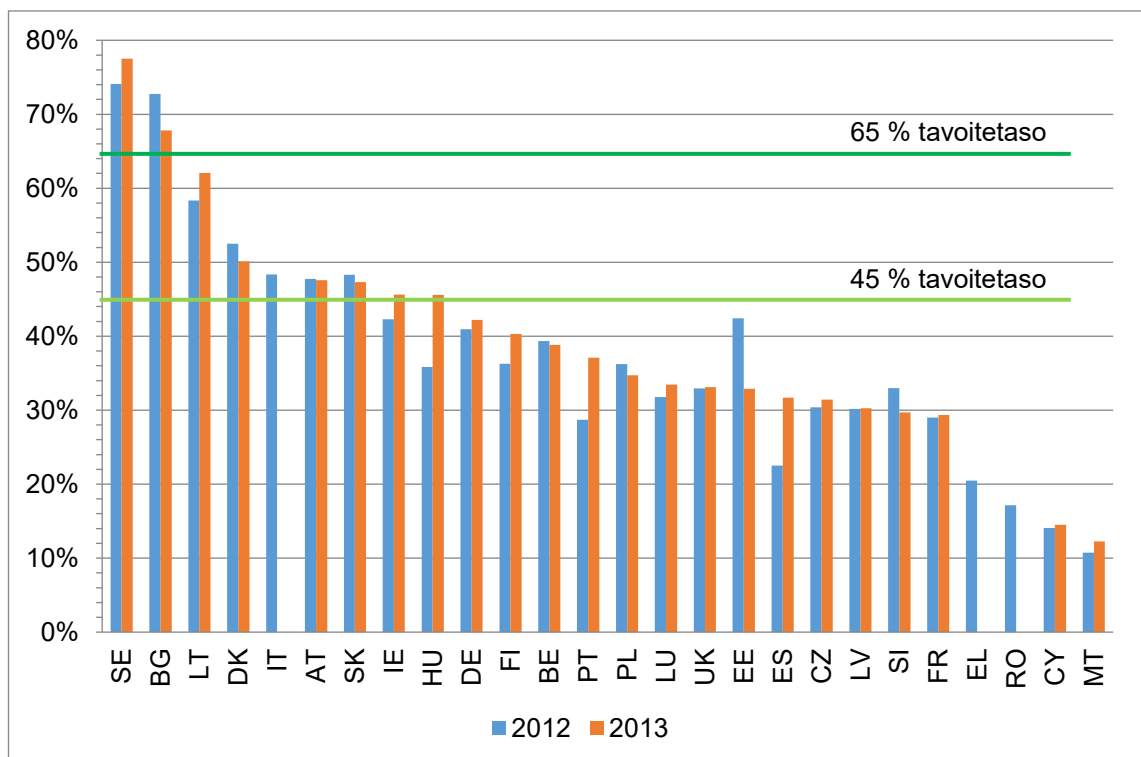
direktiivin 75/442/ETY liitteessä IIB esitettyjä soveltuvia toimia, jotka tähtäävät talteenottoon ja hyödyntämiseen (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2003). EU määrittelee direktiivin 2008/98/EY artikkelissa 4 jätehierarkian, jonka mukaan jätteen syntymisen ehkäisyssä on noudatettava seuraavaa järjestystä: ehkäiseminen, uudelleenkäyttö, kierrätys, hyödyntäminen esimerkiksi energiana ja loppukäsittely. (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2008)

EU on määrittänyt sähkö- ja elektroniikkaromun keräysasteelle EU alueella tavoitteet ajanjaksoille 2005–2015, 2016–2018 ja eteenpäin vuodesta 2019. Tavoitteet on määritetty direktiivissä 2012/19/EU. Keräysastetavoitteet ajanjaksolla 2005–2015 olivat vähintään 4 kilogrammaa kotitalouksilta kerättyä sähkö- ja elektroniikkaromua asukasta kohden tai sama määrä sen sähkö- ja elektroniikkalaiteromun painosta, joka on kerätty kyseisessä jäsenvaltiossa keskimäärin edellisen kolmen vuoden aikana. Tavoite määritetään sen mukaan, kumpi arvoista on ollut suurempi. Ajanjaksolle 2016–2018 keräysastetavoitetta on muutettu niin, että vähimmäiskeräysaste on 45 % laskettuna kyseisenä vuonna kyseisessä jäsenvaltiossa kerätyn sähkö- ja elektroniikkaromun kokonaismäärästä. Tämä ilmaistaan kolmen edellisen vuoden aikana markkinoille saatettujen sähkö- ja elektroniikkalaitteiden keskimääräisen painon prosentuaalisena osuutena. Jäsenvaltion on myös varmistettava, että kerätyn sähkö- ja elektroniikkaromun määrä kasvaa asteittain ajanjakson 2016–2019 aikana, ellei säädettyä keräysastetta ole jo saavutettu. Ajanjaksolle vuodesta 2019 eteenpäin on vähimmäiskeräysaste 65 % kolmen edellisen vuoden aikana jäsenvaltiossa markkinoille saatettujen sähkö- ja elektroniikkalaitteiden painosta tai vaihtoehtoisesti 85 % jäsenvaltion alueella syntyvän sähkö- ja elektroniikkaromun painosta. (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2012)

Eurostat on Euroopan Unionin tilastollista tietoa tarjoava järjestö. (Eurostat, 2016) Eurostat tarjoaa palvelussaan tilastoitua tietoa EU:n sähkö- ja elektroniikkaromuvirroista. Tilastoidun tiedon avulla voidaan Eurostatin ohjeiden mukaisesti laskea sähkö- ja elektroniikkaromun keräysaste (Eurostat, 2016). Käytettävissä oleva tilastoitu tieto on vuosilta 2005–2013. Sähkö- ja elektroniikkaromun keräysasteet jäsenmaittain vuosina 2012 ja 2013 on esitetty kuvassa 1 ja 2. Kuvassa 1 keräysaste on laskettu kilogrammana asukasta kohden ja kuvassa 2 keräysaste on prosentuaalisena osuutena. Kuviin on merkitty EU:n määrittämät tavoitetasot ajanjaksoille 2005–2015, 2016–2018 ja eteenpäin vuodesta 2019. (Eurostat, 2016) Kuvissa ei esitetä kaikkien EU:n jäsenvaltioiden keräysastetta, koska joissakin maissa on puutteita raportoinnissa kyseisellä aikavälillä tai raportoinnissa on käytetty eroavia metodeja. (Eurostat, 2016) EU:n jäsenmaiden nimet ovat merkitty kuviin lyhenteinä EU:n määrittämän käytänteen mukaan. (Euroopan unionin julkaisutoimisto, 2016)



Kuva 1. Sähkö- ja elektroniikkaromun keräysasteet (kg/asukas) EU jäsenmaittain vuosina 2012 ja 2013. Lähde (Eurostat, 2016).



Kuva 2. Sähkö- ja elektroniikkaromun keräysasteet (%) EU jäsenmaittain vuosina 2012 ja 2013. Lähde (Eurostat, 2016).

Kuvaa 1 tulkitessa on huomattavissa, että verrattain suuri määrä EU:n jäsenvaltioista on päässyt EU:n asettamaan ajanjakson 2005–2015 tavoitteeseen vuonna 2013. Kuva 2 on esitetty siitä syystä, että keräysastetavoitteen laskentamekanismi on vuodesta 2016 alkaen muuttunut merkittävästi ja kuvan tavoitteena on hahmottaa millä tasolla keräysasteet ovat vuosina 2012 ja 2013 olleet verrattuna tuleviin tavoitteisiin. Kuvasta huomataan, että alle puolet EU:n jäsenvaltioista on ollut alle 45 % keräysastetavoitteessa ja vain muutama on ylittänyt 65 % keräysastetavoitteen vuosina 2012 ja 2013.

EU jakaa direktiivissä 2002/96/EC sähkö- ja elektroniikkaromun kymmeneen luokkaan. (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2003) Direktiivin 2012/19/EU mukaan sähkö- ja elektroniikkaromun kymmenen luokkaa ovat voimassa 14.8.2018 saakka, jonka jälkeen siirrytään kuuteen luokkaan. Sähkö- ja elektroniikkaromun kymmenen ja kuusi luokkaa on esitetty taulukossa 1. (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2012)

Taulukko 1. Sähkö- ja elektroniikkaromun jakautuminen luokkiin 1-10 ja 1-6. Lähde (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2012).

Luokan numero	Luokan nimi (14.8.2018 saakka)	Luokan nimi (15.8.2018 alkaen)
1	Suuret kodinkoneet	Lämmitys- ja jäähdytyslaitteet
2	Pienet kodinkoneet	Näyttöpäätteet, monitorit ja laitteet, joiden näyttöpäätteet ovat pinta-alaltaan suurempia kuin 100 cm ² .
3	Tieto- ja teletekniset laitteet	Lamput
4	Kuluttajaelektroniikka ja aurinkosähköpaneelit	Suuret laitteet (joltain ulkomitaltaan yli 50 cm)
5	Valaistuslaitteet	Pienet laitteet (ei yhdeltäkään ulkomitaltaan yli 50 cm)
6	Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (lukuun ottamatta suuria kiinteitä teollisuuden työkoneita)	Pienet tieto- ja teletekniset laitteet (ei yhdeltäkään ulkomitaltaan yli 50 cm)
7	Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet	
8	Lääkinnälliset laitteet (lukuun ottamatta kaikkia siirteitä ja infektioituvia tuotteita)	
9	Tarkkailu- ja valvontalaitteet	
10	Automaatit	

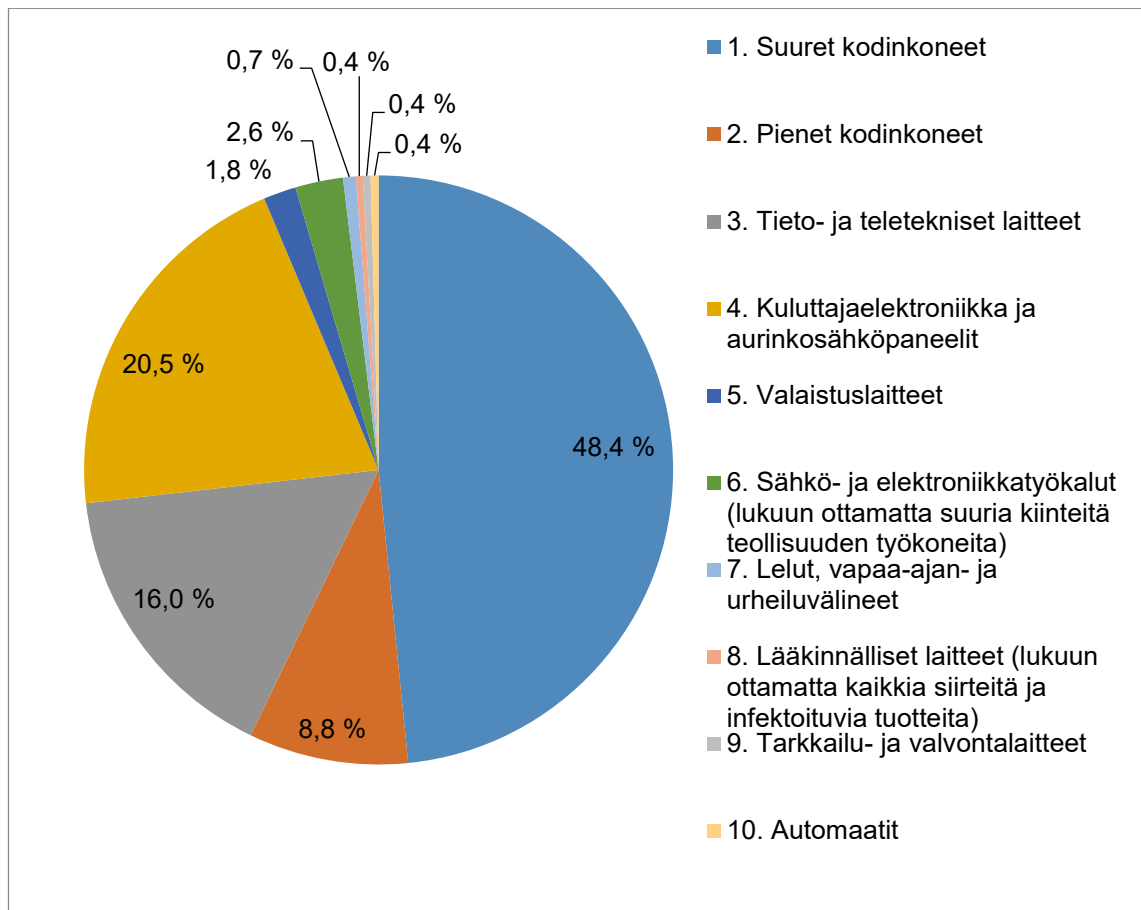
Huismanin *et al.* (2007) mukaan sähkö- ja elektroniikkaromulle määritetyt kymmenen luokkaa jakautuvat käsittelykategorioihin sen mukaan, miten kierrätysalan toimijat niitä yleisesti käsittelevät. Käsittelykategoriat ja niiden osuus sähkö- ja elektroniikkaromuluokan hyödynnetystä kokonaismassasta, johon ne kuuluvat, on esitetty taulukossa 2 (Huisman, et al., 2007). Taulukkoa 2 tulkittaessa on syytä huomata,

että kaikki taulukon muodostamisessa käytetty tieto on ajalta ennen vuotta 2008. Taulukossa olevien käsittelykategorioiden 3C ja 4C pientä osuutta saattaa selittää litteiden näyttöjen markkinoilla oloaika ja verrattain pitkä elinkaari. (Huisman, et al., 2012)

Taulukko 2. Sähkö- ja elektroniikkaromun jakautuminen luokista käsittelykategorioihin ja niiden osuus luokkien massasta. Lähde (Huisman, et al., 2007).

Käsittely- kategorian numero	Käsittely- kategoriaa vastaavan luokan numero	Käsittely- kategorian osuus luokan kokonais- massasta	Käsittelykategorian nimi
1A	1	56 %	Suuret kodinkoneet
1B		36 %	Jäähdytys- ja pakastuslaitteet
1C		7 %	Suuret kodinkoneet (pienet tuotteet)
2	2	100 %	Pienet kodinkoneet
3A	3	49 %	Tieto- ja teletekniset laitteet (lukuun ottamatta katodisädeputkimonitoreja)
3B		51 %	Katodisädeputkimonitorit
3C		0 %	Litteät näyttömonitorit
4A	4	37 %	Kuluttajaelektroniikka (lukuun ottamatta katodisädeputkitelevisioita)
4B		63 %	Katodisädeputkitelevisiot
4C		0 %	Litteä näyttöiset televisiot
5A	5	29 %	Valaisimet
5B		71 %	Lamput
6	6	100 %	Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (lukuun ottamatta suuria kiinteitä teollisuuden työkoneita)
7	7	100 %	Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet
8	8	100 %	Lääkinnälliset laitteet (lukuun ottamatta kaikkia siirteitä ja infektoituvia tuotteita)
9	9	100 %	Tarkkailu- ja valvontalaitteet
10	10	100 %	Automaatit

Eurostatin tilastoiman tiedon avulla voidaan esittää sähkö- ja elektroniikkaromun hyödyntämiseen päätynyt massa sähkö- ja elektroniikkaluokittain. Ympyrädiagrammi hyödyntämiseen päätyneestä massasta sähkö- ja elektroniikkaluokittain on esitetty kuvassa 3. Kuvaa tulkittaessa huomataan, että suurten kodinkoneiden osuus on lähes puolet hyödyntämiseen päätyneen sähkö- ja elektroniikkaromun massasta. (Eurostat, 2016) Suurten kodinkoneiden huomattavaa osuutta selittää sähkö- ja elektroniikkalaitteiden erilaiset painot, jotka eroavat selkeästi toisistaan. Esimerkiksi jääkaapin keskimääräiseksi painoksi voidaan arvioida 45 kilogrammaa, kannatettavan tietokoneen viisi kilogrammaa ja matkapuhelimen joitain satoja grammoja. (Schluep, et al., 2009)



Kuva 3. Sähkö- ja elektroniikkaromun hyödyntämisen kokonaismassa luokittain vuonna 2013. Lähde (Eurostat, 2016).

Sähkö- ja elektroniikkaromusta on julkaistu satoja artikkeleita. Artikkelien määrä on kasvanut huomattavasti EU:n määrittämien direktiivien myötä ja määrän oletetaan kasvavan tulevaisuudessa. Merkittävä osa artikkeleista on käsitellyt sähkö- ja elektroniikkaromun jätevirtojen hallintaa, karakterisointia, sosiaalisia vaikutuksia sekä sähkö- ja elektroniikkalaitteiden elinkaaren loppuun liittyviä menetelmiä ja toimenpiteitä. Artikkeleita on julkaistu laajasti ja suurin osa artikkeleista on tullut sekä Aasiasta että Euroopasta. Merkittävä osa artikkeleista on käsitellyt käsittelykategorioita 3A ja 4A. (Pérez-Belis, et al., 2015)

2.2 Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalisisältö

Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalisisällölle on erittäin haastavaa määrittää keskiarvoa, sillä romun materiaalisisältö on vahvasti riippuvainen lähtötuotteesta. Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalisisältö on kirjallisuudessa yleisimmin jaettu viiteen pääkategoriaan, joita ovat rautametallit, ei-rautametallit, lasi, muovi ja muu materiaali. Rautametallit muodostavat noin puolet sähkö- ja elektroniikkaromun

painosta, muovien osuus on noin 21 % ja ei-rautametallien osuus on noin 13 %. Yleisin sähkö- ja elektroniikkaromussa esiintyvä ei-rautametalli on kupari. (Ongondo, et al., 2011) Sähkö- ja elektroniikkaromu sisältää yli 60:tä jaksollisesta järjestelmästä löytyvää alkuainetta, joiden seassa on arvokkaita jalometalleja ja terveydelle haitallisia raskasmetalleja, kuten beryllium. Erityisen riskin terveydelle muodostavat tietyt sähkö- ja elektroniikkaromusta löytyvät muovit ja orgaaniset aineet, kuten polyvinyylikloridi sekä polyklooratut bifenyylit. Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden materiaalivalintaa ohjaavat sekä taloudelliset että lainsäädännölliset tekijät. Taloudellisia tekijöitä materiaalivalinnoille ovat materiaalien hinta, käyttötarkoitus ja tulevaisuudessa materiaalin valinnan kokonaiskustannukset tuotteen elinkaaren aikana. Lainsäädäntö ohjaa materiaalivalintaa ja asettaa vaatimuksia myös korvaavien materiaalien käytölle. (Kuehr, 2012) EU on määrittänyt direktiivissä 2002/95/EY rajoituksia tiettyjen vaarallisten aineiden käytölle sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2003)

2.3 Piirilevyromun materiaalisisältö

Tyypillisen sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalisisällöstä vain noin 2 % on piirilevyjä. (Ongondo, et al., 2011) Piirilevyjen merkitys sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksessä on kuitenkin huomattava, sillä piirilevyromussa tavattavat arvometallit lisäävät merkittävästi sähkö- ja elektroniikkaromun arvoa. (Park & Fray, 2009) Piirilevyille on ominaista verrattain monimutkainen rakenne ja monipuolinen materiaalisisältö. Piirilevy koostuu pääosin ei-metallisista materiaaleista ja niiden osuus voi olla yli 70 % piirilevyn massasta. (Goosey & Kellner, 2003) Piirilevyjen metallipitoisuus vaihtelee suuresti eri lähteiden mukaan. Ogunniyin *et al.* (2009) mukaan yleisin piirilevyissä esiintyvä metalli on kupari, jonka osuus piirilevyn massasta voi olla 10-20 %.

Piirilevyt ovat keskeinen osa kaikkia sähkö- ja elektroniikkalaitteita. Piirilevyn rakenne koostuu kolmesta osasta, joita ovat alustalevy, sähköä johtava laminaatti ja elektroniset komponentit. Alusta on sähköä johtamaton ja rakenteeltaan yleisimmin lasikuituvahvistettua epoksihartsia. Sähköä johtava laminaatti on yleisimmin eri paksuista kuparikalvoa. Kuparikalvosta poistetaan ylimääräinen materiaali liuottamalla ja kupari, jonka ei haluta liukenevan suojellaan pinnoitteella. Piirilevyssä olevat elektroniset komponentit koostuvat useista aineista sen mukaan mikä niiden käyttötarkoitus on. Elektroniset komponentit saattavat sisältää raskasmetalleja ja muita terveydelle haitallisia aineita. (Ghosh, et al., 2015)

Tyypillisimmät piirilevyissä tavattavat arvometallit ovat kulta, hopea, palladium ja platina. Arvometallit muodostavat noin 80 % piirilevyn arvosta. Kullan osuus arvomuodostuksesta on huomattavin ja sen osuus piirilevyromun arvosta voi olla yli 65

%. Hopean ja palladiumin merkitys arvonmuodostukselle on suuri ja niiden yhteenlaskettu osuus piirilevyromun arvosta on noin 16 %. (Park & Fray, 2009) Piirilevyjen arvometallipitoisuudet vaihtelevat merkittävästi. Eri sähkö- ja elektroniikkalaitteiden piirilevyillä voi olla hyvinkin erilaiset arvometallipitoisuudet. (Chancerel, et al., 2009) Arvometalleja käytetään piirilevyissä niiden ominaisuuksien johdosta. Haluttuja ominaisuuksia ovat esimerkiksi korroosionkestävyys, sähkönjohtavuus ja kemiallinen stabiilitetti. Arvometalleja käytetään piirilevyissä yleisimmin esimerkiksi kontaktipinnoilla, liittimissä ja juotoksissa. (Cayumil, et al., 2015) Hagelükenin (2006) mukaan piirikortit ja sähkö- ja elektroniikkaromu voidaan jakaa kolmeen arvoluokkaan niiden sisältämän kultapitoisuuden perusteella. Arvoluokat ovat korkea-arvoinen, joka sisältää kultaa yli 400 ppm, keski-arvoinen, joka sisältää kultaa 100–400 ppm ja matala-arvoinen, joka sisältää kultaa alle 100 ppm (Hagelüken, 2006). Tämä luokittelu voi kuitenkin vaihdella riippuen toimijasta.

Piirikorttien osuus eri käsittelykategorioiden massasta ja niiden sisältämät arvometallipitoisuudet eri käsittelykategorioissa on esitetty taulukossa 3. Taulukossa käytetyt lähteet on esitetty yläindekseihin, jotka on selitetty taulukon alalaidassa. Taulukossa merkintä EM tarkoittaa, että arvoa ei ole löydetty kirjallisuudesta. Taulukkoa tulkittaessa on huomioitava, että tulokset ovat täysin suuntaa-antavia ja taulukon laadinnassa kaikkien arvometallien on oletettu olevan piirilevyissä. Taulukkoa tulkitessa voidaan huomata, että arvoaineiden pitoisuudet eri käsittelykategorioiden piirilevyromussa vaihtelevat merkittävästi ja että kaikkien arvometallien pitoisuudet ovat suurimmat käsittelykategorioissa 3A ja 4A.

Taulukko 3. Piirilevyn massan osuus eri käsittelykategorioiden massasta ja piirilevyn arvometallipitoisuudet. Taulukko on muokattu useista lähteistä.

Käsittelykategoria	Piirilevyromun osuus (%)	Kullan pitoisuus (%)	Hopean pitoisuus (%)	Palladiumin pitoisuus (%)
1A (Suuret kodinkoneet)	0,7 ^{a, b}	0,004 ^a	0,016 ^a	0,002 ^a
1B (Jäähdytys- ja pakastuslaitteet)	1,6 ^b	0,004 ^b	0,005 ^b	EM
1C (Suuret kodinkoneet (pienet tuotteet))	0,7 ^c	0,001 ^a	0,005 ^a	0,003 ^a
2 (Pienet kodinkoneet)	1,2 ^c	0,002 ^a	0,022 ^a	0,001 ^a
3A (Tieto- ja teletekniset laitteet (lukuun ottamatta katodisädeputkimonitoreja))	17,5 ^{b, c}	0,079 ^{b, e, f, g}	0,416 ^{b, e, f, g}	0,027 ^{b, g}
3B (Katodisädeputkimonitorit)	EM	0,001 ^g	0,015 ^g	0,0003 ^g
3C (Litteät näyttömonitorit)	4,4 ^c	0,049 ^g	0,130 ^g	0,010 ^g
4A (Kuluttajaelektronikka (lukuun ottamatta katodisädeputkitelevisioita))	14,5 ^{b, c}	0,053 ^b	0,525 ^b	0,041 ^b
4B (Katodisädeputkitelevisiot)	7,7 ^{a, b}	0,011 ^a	0,160 ^a	0,004 ^a
4C (Litteä näyttöiset televisiot)	10,5 ^b	0,006 ^a	0,025 ^a	0,002 ^a
5A (Valaisimet)	EM	EM	EM	EM
5B (Lamput)	EM	0,002 ^a	0,022 ^a	0,001 ^a
6 (Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (lukuun ottamatta suuria kiinteitä teollisuuden työkoneita))	0,20 ^c	0,002 ^a	0,110 ^a	0,005 ^a
7 (Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet)	16,9 ^{b, c}	0,027 ^b	0,087 ^b	0,003 ^b
8 (Lääkinnälliset laitteet (lukuun ottamatta kaikkia siirteitä ja infektoituvia tuotteita))	EM	EM	EM	EM
9 (Tarkkailu- ja valvontalaitteet)	22 ^d	EM	EM	EM
10 (Automaatit)	4 ^d	EM	EM	EM

Taulukossa käytetyt lähteet: ^a (Reuter, et al., 2013), ^b (Oguchi, et al., 2011), ^c (Chancerel & Rotter, 2009), ^d (Dimitrakakis, et al., 2009), ^e (Kim, et al., 2004), ^f (Yamane, et al., 2011), ^g (Chancerel, et al., 2009)

2.4 Sähkö- ja elektroniikkaromun arvometallien materiaaliwirrat Euroopassa vuonna 2013

Tässä diplomityössä sähkö- ja elektroniikkaromun arvometallien materiaaliwirtaa Euroopassa vuonna 2013 on arvioitu seuraavasti. Hyödyntämiseen päätyntä sähkö- ja elektroniikkaromun kokonaismassaa luokittain voidaan arvioida Eurostatin tilaston perusteella. (Eurostat, 2016) Käsittelykategorioiden kokonaismassat on arvioitu jakamalla luokkien kokonaismassat käsittelykategorioiden osuuksilla luokkien massasta. Käsittelykategorioiden osuudet luokkien massasta on esitetty taulukossa 2. (Huisman, et al., 2007) Taulukon 2 arvot on kerrottu EU:n alueella hyödyntämiseen päätyneen sähkö- ja elektroniikkaromun massalla vuonna 2013 luokittain. EU:n alueella hyödyntämiseen päätyneen sähkö- ja elektroniikkaromun massa luokittain vuonna 2013 on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Hyödyntämiseen päätyneen sähkö- ja elektroniikkaromun kokonaismassa EU:n alueella vuonna 2013. Lähde (Eurostat, 2016).

Luokan numero	Hyödyntämiseen päätyneen kokonaismassa EU:n alueella vuonna 2013 (tonnia)
1	1092506
2	197761
3	362197
4	461781
5	40405
6	59228
7	15728
8	8650
9	9491
10	9796

Tuloksena saatu massa eri käsittelykategorioille on kerrottu kategorioittain taulukosta 3 löytyvällä eri kategorioiden piirilevyypitoisuudella, joka on edelleen kerrottu piirilevyssä olevan arvometallin pitoisuudella. Taulukossa 5 on esitetty laskelman perusteella arvio kullan massalle eri käsittelykategorioissa EU:n alueella vuonna 2013. Taulukossa 5 on merkitty symbolilla EM ne arvot, joita ei ole pystytty laskemaan. Taulukosta 5 on huomattavissa, että käsittelykategorioiden 3A ja 4A kultapitoisuudet on huomattavasti muita kategorioita korkeammat. Käsittelykategorioiden 3A ja 4A korkea kultapitoisuus saattaa selittää suureen mielenkiinnon piirikorteista tehdyille tutkimuksille, joissa monissa käsittelykategorioiden 3A ja 4A kierrätysprosessit ovat tutkimuksen kohteena. Taulukkoa tulkittaessa on huomioitava, että tulokset ovat täysin suuntaa-antavia ja taulukon laadinnassa kaikkien arvometallien on oletettu olevan piirilevyissä.

Taulukko 5. Kullan arvioidut materiaalivirrat EU:n alueella vuonna 2013. Taulukko muokattu useista lähteistä.

Käsittelykategoria	Kullan massa käsittelykategoriassa (kg)
1A (Suuret kodinkoneet)	173
1B (Jäähdytys- ja pakastuslaitteet)	277
1C (Suuret kodinkoneet (pienet tuotteet))	7
2 (Pienet kodinkoneet)	48
3A (Tieto- ja teletekniset laitteet (lukuun ottamatta katodisädeputkimonitoreja))	24537
3B (Katodisädeputkimonitorit)	EM
3C (Litteät näyttömonitorit)	0
4A (Kuluttajaelektroniikka (lukuun ottamatta katodisädeputkitelevisioita))	13039
4B (Katodisädeputkitelevisiot)	2456
4C (Litteänäyttöiset televisiot)	0
5A (Valaisimet)	EM
5B (Lamput)	EM
6 (Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (lukuun ottamatta suuria kiinteitä teollisuuden työkoneita))	2
7 (Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet)	717
8 (Lääkinnälliset laitteet (lukuun ottamatta kaikkia siirteitä ja infektioituvia tuotteita))	EM
9 (Tarkkailu- ja valvontalaitteet)	EM
10 (Automaatit)	EM

"EM" ei mitattu

"-" pitoisuus alle määritysrajan

3 Sähkö- ja elektroniikkaromun ja piirilevyromun kierrätysprosessit

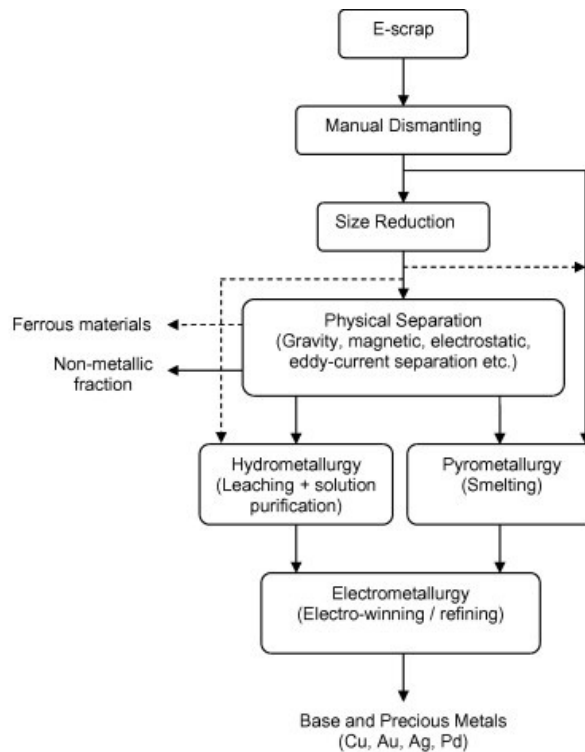
Tässä luvussa esitellään pääpiirteissään sähkö- ja elektroniikkaromun ja piirilevyromun kierrätysprosesseja ja niiden nykytilaa. Kappaleessa 3.1 käsitellään sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosesseja ja esitellään muutamia esimerkkejä kaupallisessa käytössä olevista kierrätysprosesseista. Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessit käydään läpi ainoastaan pintapuolisesti, sillä niitä on tutkittu kirjallisuudessa erittäin paljon ja aiheen ympärille on luotu useita teoksia, jossa aihetta on käsitelty (Pérez-Belis, et al., 2015). Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessien hahmottaminen on tärkeää, sillä se luo perustan piirilevyjen kierrätykselle ja huonosti toteutettuna saattaa aiheuttaa huomattavia häviöitä arvometallien talteenotossa. Kappaleessa 3.2 käsitellään piirilevyromun arvometallien talteenottoon tähtääviä kierrätysprosesseja ja esikäsittelyprosessissa syntyvää pölyä. Piirilevyromun kierrätysmenetelmät esitellään pintapuolisesti ja pääpaino kappaleessa on arvometallien katoaminen kierrätysprosessista muun muassa pölyihin. Kappaleessa käsitellään vaahdotusprosessia käyttäen lähteenä Ogunniyin & Vermaakin (2006) tekemää tutkimusta. Vaahdotus on käsitelty kappaleessa hieman tarkemmin, sillä se on yksi kokeellisen menetelmän esikäsittelymenetelmistä. Kappaleessa 3.3 arvioidaan nykyprosessien tehokkuutta ja kehitystarpeita piirilevyromun kierrätyksessä sekä käsitellään hieman taloudellista taustaa, joka vaikuttaa kierrätykseen.

3.1 Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessit

Metallien talteenottoon pyrkivä sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysjärjestelmä voidaan jakaa kolmeen osaan, joista ensimmäinen osa on keräys, toinen esikäsittely ja kolmas jatkokäsittely. (Chancerel, et al., 2009) Metallien kierrätyksessä taloudellinen arvo kasvaa kierrätysprosessin arvoketjun eri vaiheissa. Romun keräyksellä ja viennillä toiseen maahan on usein negatiivinen taloudellinen arvo. Taloudellinen arvo kasvaa esikäsittelyn, jatkokäsittelyn ja lopulta uuden tuotteen valmistuksen myötä. (Golev & Corder, 2016) Arvoketjun taloudelliseen arvoon on OECD-maissa pyritty vastaamaan lainsäädännön avulla, jossa kuluttajille, valmistajille, kierrättäjille ja romun viejille on luotu velvoitteita ja taloudellisia kannustimia. (Reuter, et al., 2013)

Sähkö- ja elektroniikkaromun esikäsittely voidaan jakaa kahteen osaan, joita ovat selektiivinen purkaminen ja lajittelu sopivaan materiaalivirtaan sekä mekaaninen prosessointi. Esikäsittelyn tarkoituksena on poistaa romusta sekä vaarallinen että arvokas materiaali ja rikastaa romu käyttäen mekaanisia yksikköprosesseja. (Chancerel, et al., 2009) Sähkö- ja elektroniikkaromun jatkokäsittely koostuu usein joko hydrometallurgisista prosesseista, pyrometallurgisista prosesseista tai niiden

yhdistelmästä. Jatkokäsittelyn tavoitteena on metallien talteenotto. Sähkö ja elektroniikkaromun kierrätyksen yleinen prosessikaavio on esitetty kuvassa 4. (Tuncuk, et al., 2012)



Kuva 4. Yleinen prosessikaavio sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessille. Lähde (Tuncuk, et al., 2012).

3.1.1 Sähkö- ja elektroniikkaromun esikäsittelyprosessit

Mekaaniset esikäsittelyprosessit voidaan jakaa kahteen osaan, joita ovat kuivat erotusmenetelmät ja märkäerotusmenetelmät. Kuivat erotusmenetelmät ja märät erotusmenetelmät on esitetty taulukossa 6. (Menad, 2016)

Taulukko 6. Sähkö- ja elektroniikkaromun esikäsittelymenetelmät. Muokattu lähteestä (Menad, 2016).

Kuivat erotusmenetelmät	Märät erotusmenetelmät
Manuaalinen purku	Upotus-kellutus -erotus
Murskaus	Vaahdotus
Seulonta	Hydro syklonierotus
Magneettinen erotus	Hypytyserotus
Pyörrevirtaerotus	Tärypöytäerotus
Sähköstaattinen erotus	
Optinen erotus	
Röntgenerotus	
Ilmavirtaerotus	
Kelluva peti -erotus	
Kuvankäsittelyä hyödyntävä erotus	
Ballistinen erotus	
Johtojen lajittelu	
Laser spektroskopiaa hyödyntävä erotus	

Manuaalisen purkamisen tehdään pääsääntöisesti käsityönä ja sillä on kolme tavoitetta. Ensimmäinen tavoite on mahdollistaa komponenttien uudelleenkäyttö. Toisena tavoitteena on vaarallisten komponenttien purkaminen. Kolmantena tavoitteena on purkaa arvokkaita materiaaleja sisältävät komponentit, jolloin niiden myöhempää talteenottoa edesautetaan. (Cui & Forssberg, 2003) EU on määrittänyt direktiivin 2012/19/EU liitteessä VII ne materiaalit, jotka tulee purkaa sähkö- ja elektroniikkaromusta. (Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2012)

Murskauksen tavoitteena on partikkelikoon pienentäminen ja materiaalien irrottaminen toisistaan erottelua varten. Murskauksessa voidaan käyttää erityyppisiä murskaimia. Sähkö- ja elektroniikkaromulla on tyypillistä sen rakenteellinen kompleksisuus, joka vaikuttaa partikkeleiden vapautumiseen matriisista. (Kuehr, 2012) Materiaalin kompleksisuus vaikuttaa murskausmenetelmän valintaan. (Ghosh, et al., 2015)

Partikkelikoon pienennyksen jälkeen romuvirrassa olevat materiaalit pyritään ohjaamaan haluttuihin materiaalivirtoihin hyödyntämällä materiaalien erityyppisiä fysikaalisia ominaisuuksia. Metalleja, muoveja ja keraameja pyritään erottelemaan erilaisten seulojen avulla. Seulonnessa hyödynnetään partikkelikokoa ja muotoa. (Cui & Forssberg, 2003)

Magneettista erotusta hyödynnetään erotettaessa rautametallit muusta materiaalivirrasta. Tyypillisin käytetty magneettinen erotus on matalan intensiteetin magneetti, joka erottelee rautametallit muusta materiaalista. Sähköstaattista erotusta hyödynnetään erotettaessa ei-rautametallit muusta materiaalista. Yleisimmin käytetty sähköstaattinen erotusmenetelmä on pyörrevirtaerotus. Useat märät erotusmenetelmät perustuvat partikkelien tiheyden hyödyntämiseen partikkelien erotuksessa. Tiheyteen perustuvissa erotusmenetelmissä hyödynnetään partikkelien tiheyttä, kokoa ja muotoa.

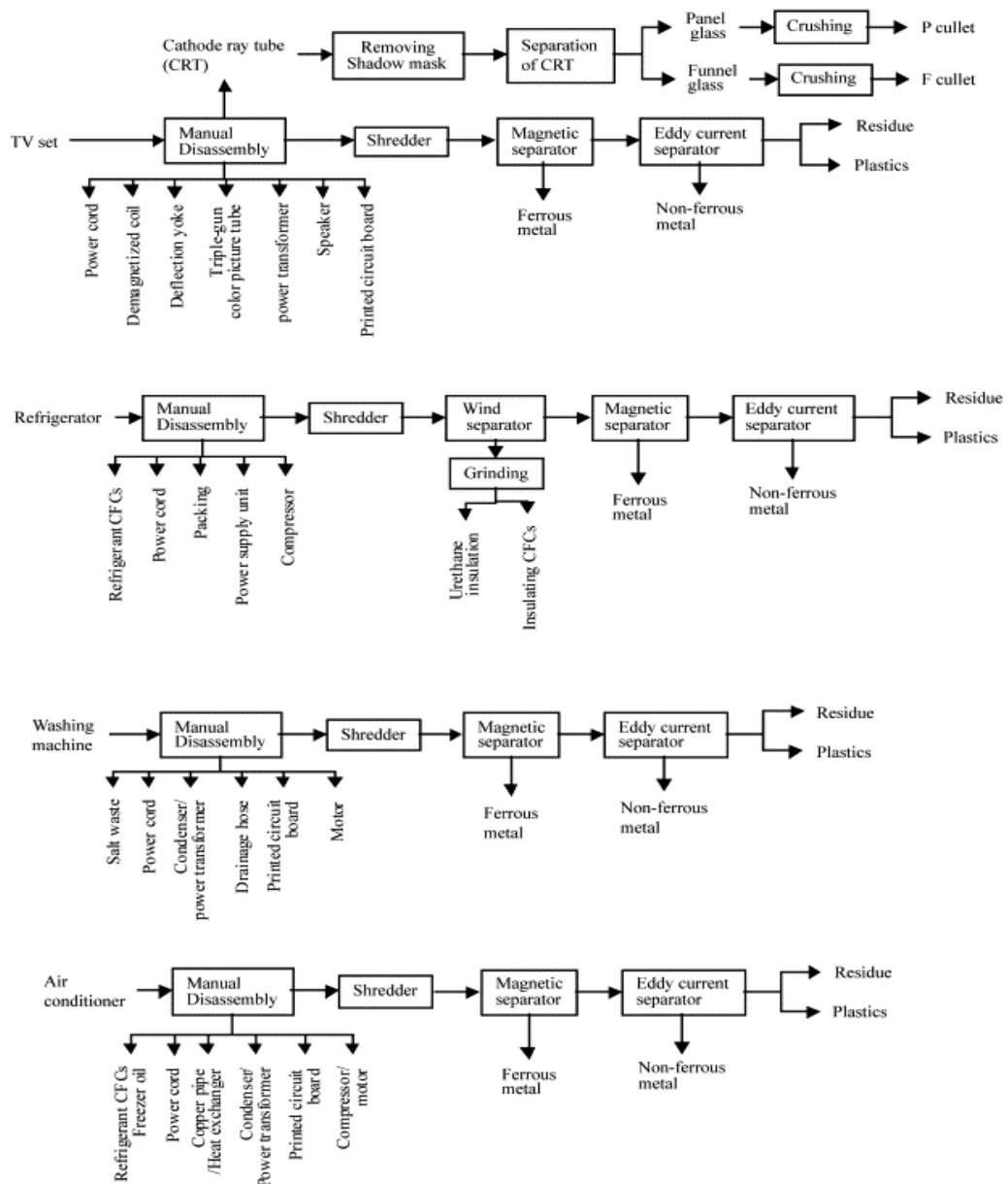
Erotusmenetelmien avulla ei-metallit, kevyet metallit ja raskaat metallit voidaan erottaa toisistaan. (Kasper, et al., 2015)

3.1.2 Sähkö- ja elektroniikkaromun jatkokäsittelyprosessit

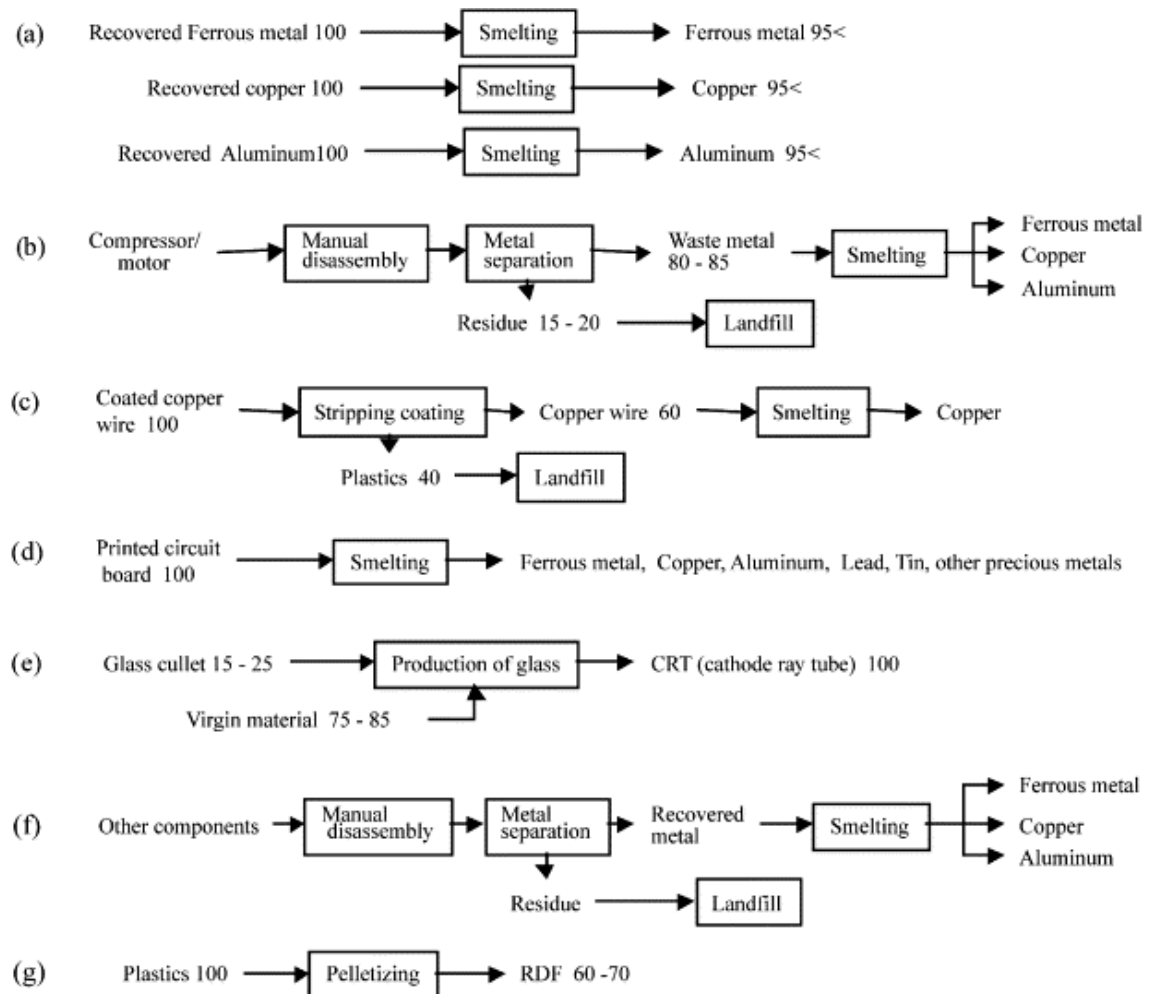
Sähkö- ja elektroniikkaromun esikäsittelyssä syntyy useita jakeita eri materiaalivirroille. Ensimmäisen vaiheen, manuaalisen purun, jakeet voidaan jakaa vaarallisiin ja arvokkaisiin komponentteihin, joista vaaralliset komponentit jatkokäsitellään niille tarkoitetuissa laitoksissa. Arvokkaista komponenteista uudelleenkäyttöön sopivat tuotteet myydään suoraan käyttöön. Piirilevyt, jotka ovat joko matala- tai keskimääräisen arvoisia, prosessoidaan yleisimmin kuparisulatolla ja korkea-arvoiset rikastetaan ja käsitellään arvoaineiden talteenottoon keskittyvillä sulatoilla. Mekaanisessa prosessoinnissa syntyneet jakeet pyritään rikastamaan sellaisiin määriin, jotka voitaisiin jatkokäsitellä metallille sopivassa muodossa usein korkean lämpötilan pyrometallurgisin menetelmin sulattamalla. (Schluep, et al., 2009)

3.1.3 Esimerkkejä kaupallisessa käytössä olevista menetelmistä sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätyksessä

Matsuton *et al.* (2004) vuonna 2001 suorittamassa kyselytutkimuksessa tutkittiin 14 eri kierrätyslaitoksen kierrätysprosesseja sähkö- ja elektroniikkaromulle. Tutkitut romut kuuluivat käsittelykategorioihin 1A, 1B ja 4B. Tutkijoiden esittämät kierrätysprosessit ovat esitetty kuvassa 5 ja esitettyjen kierrätysprosessien jatkokäsittelyprosessit kuvassa 6 (Matsuto, et al., 2004). Kuvasta 5 huomataan, että kaikissa kierrätysprosesseissa manuaalinen purku on merkittävässä roolissa. Manuaalista purkua seuraa murskaus, jonka jälkeen rautametallit, ei-rautametallit ja muu materiaali erotellaan toisistaan erilaisilla erottimilla, joita ovat magneettinen erotus, pyörrevirtaerotus sekä ilmavirtaerotus. Kuvasta 6 huomataan, että kaikki metallit jatkokäsitellään korkean lämpötilan pyrometallurgisilla menetelmillä. Muoveista osa menee kaatopaikkajätteeksi ja osa pelletoidaan.



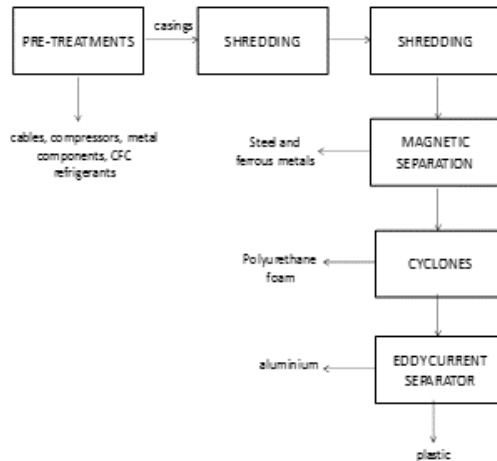
Kuva 5. Tyypillisiä sähkö- ja elektroniikkaromun mekaanisia esikäsittelyprosesseja. Lähde (Matsuto et al. 2004).



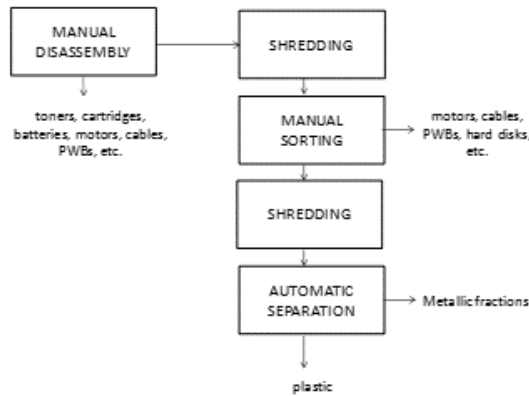
Kuva 6. Tyypillisiä sähkö- ja elektroniikkaromun jatkokäsittelyprosesseja. Lähde (Matsuto et al. 2004).

Biganzoli *et al.* (2015) esittävät tutkimuksessaan Italiassa Lombardian alueella toimivien kierrätyslaitosten eri käsittelykategorioiden esikäsittelyprosesseja. Tutkittavia kierrätyslaitoksia on viisi, jotka käsittelevät eri kierrätyskategorioita. Tutkimuksessa kierrätyskategoriat ovat nimetty seuraavasti: Lämmittimet ja jäähdytyslaitteet, suuret kodinkoneet, televisiot ja monitorit, pienet kodinkoneet sekä lamput ja valaisimet. Tutkimuksessa esitettyjen kierrätyslaitosten toiminta on esitetty kuvassa 7 (Biganzoli, et al., 2015). Kuvasta 7 huomataan, että kaikissa prosesseissa manuaalista purkua seuraa murskaus ja materiaalien erotus erilaisilla erotusmenetelmillä, joita ovat magneettinen erotus, hydrosyklonierotus ja pyörrevirtaerotus.

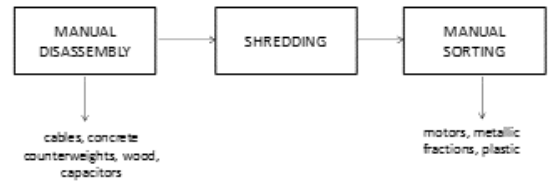
Kierrätysprosessi: Lämmittimet ja jäähdytyslaitteet



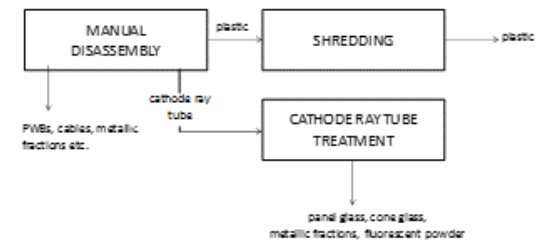
Kierrätysprosessi: Pienet kodinkoneet



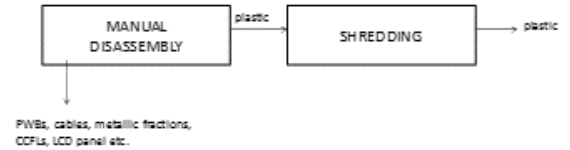
Kierrätysprosessi: Suuret kodinkoneet



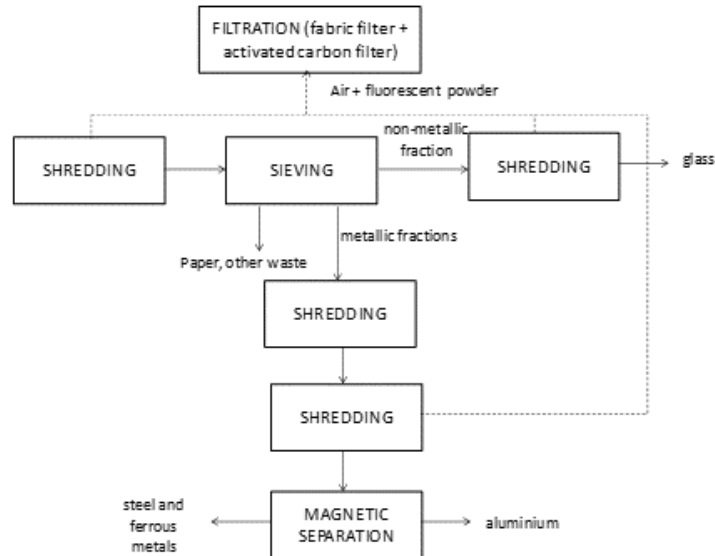
Kierrätysprosessi: Televisiot ja monitorit (Kuvaputkitelevisiot ja kuvaputkimonitorit)



Kierrätysprosessi: Televisiot ja monitorit (Litteä näyttöiset televisiot)



Kierrätysprosessi: Lamput ja valaisimet



Kuva 7. Kierrätyslaitosten esikäsittelyprosessit eri käsittelykategorioille. Lähde (Biganzoli, et al., 2015).

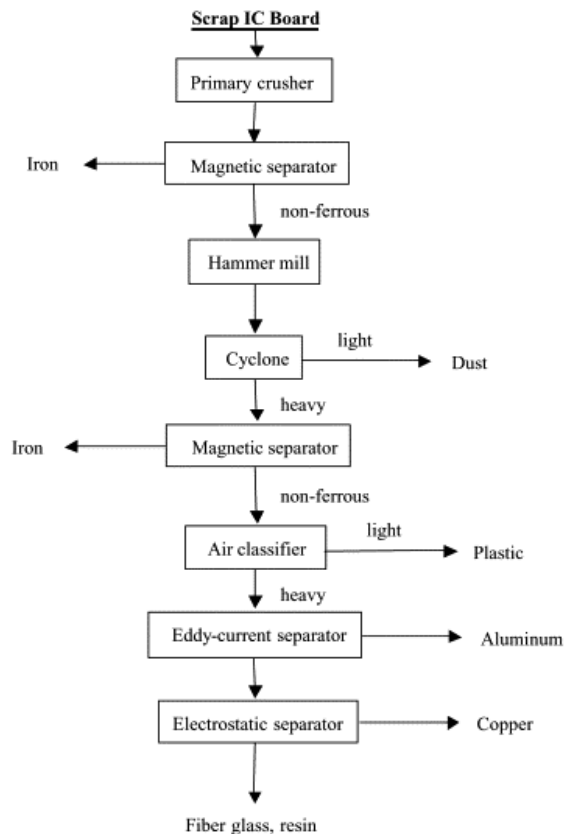
3.2 Piirilevyromun arvometallien talteenottoon tähtäävät kierrätysprosessit

3.2.1 Piirilevyromun erottaminen sähkö- ja elektroniikkaromuvirrasta

Piirilevyn erottamiseen sähkö- ja elektroniikkaromusta käytetään pääasiassa neljää eri menetelmää. Kaksi ensimmäistä menetelmää perustuvat puretuista sähkö- ja elektroniikkaromuista manuaalisesti eroteltuihin piirilevyihin, joista voidaan erottelun lisäksi valikoida sopivat piirilevyt uudelleenkäytettäväksi. Kolmas menetelmä on piirilevyjen puoliautomatisoitu erottelu murskatusta sähkö- ja elektroniikkaromusta, jossa piirilevyt erotellaan manuaalisesti niiden automaattisen esikäsittelyprosessin ohjaamista virroista. Neljäs menetelmä on erotella piirilevyt mekaanisesti sähkö- ja elektroniikkaromun iskumyllyn jälkeisestä materiaalivirrasta. (McCoach, et al., 2014) Piirilevyjen manuaalisen erottelun lisäksi erottelussa voidaan hyödyntää esimerkiksi optista erottelua. (Menad, 2016)

3.2.2 Piirilevyromun esikäsittelyprosessit

Piirilevyromun esikäsittelymenetelmissä hyödynnetään pitkälti samoja yksikköprosesseja kuin sähkö- ja elektroniikkaromun esikäsittelyssä. Piirilevyromun monimutkainen rakenne ja laaja materiaalisältö aiheuttavat tiettyjä haasteita esikäsittelyprosesseihin. Esikäsittelyprosessissa manuaalinen purku on erittäin tärkeää piirilevyjen sisältämien vaarallisten ainesosien, kuten esimerkiksi berylliumin, erottamiseksi kierrätysprosessista. Tärkein syy vaarallisten ainesosien poistamiseen on terveyshaittojen minimointi, mutta esimerkiksi arseeni voi aiheuttaa haasteita läsnäolollaan kuparisulattojen lopputuotteissa. Manuaalista purkua seuraa mekaaninen prosessointi, jonka ensimmäisenä vaiheena on partikkelikoon pienennys. Partikkelikoon pienennys on piirilevyromulle erittäin tärkeää, sillä metallit ovat usein lukkiutuneina monimutkaisen laminoidun rakenteen sisällä. Tyypillisesti piirilevyjen murskauksessa käytetään leikkaavaa murskausta, joka toteutetaan pyöröleikkurilla. Murskauksen suurena haasteena on prosessissa muodostuva pöly. Magneettista erotusta käytetään rautametallipartikkeleiden erottamiseen. Sähköstaattisia erotusmenetelmiä käytetään ei-rautametallien erottamiseen ja ilmavirtaerotusta muovien erottamiseen. (Ghosh, et al., 2015) Piirilevyromussa olevat metallit jakautuvat laajalle partikkelikokoalueella ja ei-metallinen materiaali rikastuu selvästi pienelle partikkelikoolle. Ilmiö selittyy sillä, että metallipartikkeleita on huomattavasti vaikeampi hajottaa kuin ei-metallisia partikkeleita. (Guo, et al., 2011) Tyypillinen kierrätysprosessi piirilevyromulla on esitetty kuvassa 8. (Lee, et al., 2004)



Kuva 8. Leen *et al.* (2004) esittämä piirilevyromun kierrätyksen tyypillinen esikäsittelyprosessi.

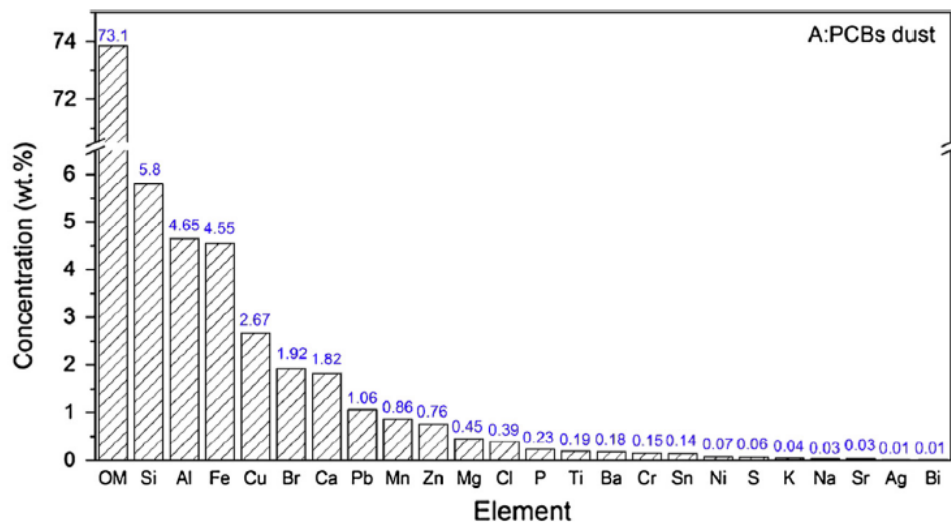
Ogunniyi & Vermaak (2009) tutkivat vaahdotuksen hyödyntämistä piirilevyromulle. Vaahdotuksessa muodostuu ylite ja alite, jolloin materiaalit päätyvät eri virtoihin niiden hydrofobian perusteella. Materiaalien hydrofobisuuteen voidaan vaikuttaa lisäaineilla. Tutkimuksessa tutkittiin arvometallien rikastumista vaahdotuksen alitteeseen. Tutkijoiden mukaan kulta ja palladium rikastuivat merkittävästi vaahdotuksen alitteeseen raudan ja lyijyn rikastuessa vaahdotuksen ylitteeseen. Tutkijoiden käyttämät optimaaliset parametrit vaahdotukselle olivat kiintoainepitoisuus 16,7 %, hapensyöttö 1000 millilitraa minuutissa ja sekoitusnopeus 500 rpm (Ogunniyi & Vermaak, 2009).

Lin *et al.* (2007) tekemän tutkimuksen mukaan eräs tehokkaimmista ei-rautametallien sähköstaattisista talteenottomenetelmistä piirilevyromun esikäsittelyprosesseissa on korona -elektrostaattinen erotusmenetelmä, jossa partikkeleille luodaan varaus voimakkaalla elektrostaattisella kentällä. Tutkijoiden mukaan menetelmä toimii erinomaisesti pienellä partikkelikoolla ja se ei tuota pölyä (Li, et al., 2007).

3.2.3 Piirilevyjen kierrätyksen mekaanisissa prosessointimenetelmissä syntyvä pöly

Bigum *et al.* (2012) esittävät tutkimuksessaan käsittelykategorioiden 3A ja 4A esikäsittelyprosessit. Tutkijoiden mukaan esikäsittelyprosessissa syntyy raaka-aineen massaansa verrattuna 2,1 % pölyä (Bigum, et al., 2012). Mekaanisessa esikäsittelyprosessissa syntynyt pöly on arvometallirikasta ja se kerätään joko suodattimiin tai säkkisuodatinyksiköihin, joista kerätty pöly jatkokäsitellään ei-rautametallien jatkokäsittelylaitoksella pyrometallurgisin menetelmin. (Menad, 2016)

Wang *et al.* (2015) tutkivat piirilevyjen esikäsittelyprosessissa syntyneen pölyn materiaalisisältöä. Tutkijoiden mukaan pöly koostui pääosin orgaanisesta materiaalista. Pöly sisälsi useita metalleja, joista merkittävimpiä olivat alumiini, rauta, kupari, bromi, kalsium ja lyijy. Tutkijat löysivät arvometalleista ainoastaan hopeaa. Tutkijoiden mukaan sopiva jatkokäsittelymenetelmä pölylle olisi mekaanista esikäsittelyprosessia seuraava hydrometallurginen liuotus ja saostus. Tutkijoiden esittämä pölyn alkuaineanalyysi on esitetty kuvassa 9. Kuvassa 9 "OM" tarkoittaa orgaanista ainetta (Wang, et al., 2015). Kuvassa 9 esitettyä alkuaineanalyysiä tutkittaessa on huomioitava, että materiaalianalyysi on tehty XRF – menetelmällä, joka Marsdenin & Housen (2006) mukaan ei ole optimaalisin menetelmä kultapitoisuuden tarkkaan analysointiin pienillä kultapitoisuuksilla. XRF -menetelmää on esitelty tarkemmin luvun 6 kappaleessa 6.2.



Kuva 9. Piirilevyromun esikäsittelyssä syntyneen pölyn materiaalisisältö. OM tarkoittaa orgaanista ainetta. Lähde (Wang, et al., 2015).

Saulny (2015) tutki diplomityössään arvometallien rikastumista matala- ja korkea-arvoisen piirilevyromun mekaanisissa esikäsittelyprosesseissa syntyviin pölyihin. Saulnyn mukaan kulta, hopea ja palladium osoittivat merkittävää rikastumista pölyihin

molemmissa piirilevytyypeissä. Muista metalleista kuin arvometalleista suurin osa rikastui pölyihin, paitsi kupari, alumiini ja kromi. Saulny ehdottaa pölyjen jatkokäsittelymenetelmäksi hydrometallurgista jatkokäsittelyä.

Arvometallien rikastuminen piirilevyromun esikäsittelyprosessissa syntyvään pölyyn johtuu pääosin murskauksesta. Murskauksella on pölyn synnyttämisen kannalta toinenkin negatiivinen vaikutus, joka on arvometallien kiinnittyminen muuhun materiaalin. Tällöin ne saattavat muun materiaalin mukana joutua kierrätysvirtaan, josta niitä ei saada talteenotetuksi. Arvometallien pitoisuuksien pienentyminen piirilevyromun murskauksessa on esitetty taulukossa 7. (Chancerel, et al., 2009)

Taulukko 7. Arvometallipitoisuuksien pieneneminen piirilevyromun murskauksessa. Lähde (Chancerel, et al., 2009).

Materiaali	Kulta-pitoisuus (g/t)	Hopea-pitoisuus (g/t)	Palladium-pitoisuus (g/t)
Murskaamaton piirilevyromu	135	669	50
Partikkelikokoon <8 mm murskattu piirilevyromu	126	562	48
Partikkelikokoon <2,5 mm murskattu piirilevyromu	48	481	18

Bachérin *et al.* (2015) tekemässä tutkimuksessa verrattiin mekaanisesti esikäsitellyn ja esikäsitlemättömän piirilevyromun materiaalisisältöjä. Tutkijat huomasivat arvometallien määrän vähenevän selvästi mekaanisen esikäsittelyn tuloksena. Tutkimuksessa kultapitoisuus pieneni mekaanisen esikäsittelyn tuloksena 0,08 %:sta 0,03 %:iin. Eräänä syynä tutkijat pitivät arvometallien katoamista pölyihin ja muuhun materiaalivirtaan. Myös Luyiman *et al.* (2012) tekemässä tutkimuksessa arvometallit rikastuivat selkeästi pieneen partikkelikokoon. Tutkimuksessa perusmetalleista rauta rikastui merkittävimmin pieneen partikkelikokoon. Tutkimuksen mukaan kullan pitoisuus partikkelikoolla 0-125 mikrometriä oli 0,04 % ja partikkelikoolla 125–315 mikrometriä 0,01 % (Luyima, et al., 2012).

Guon *et al.* (2011) tekemässä tutkimuksessa tutkittiin eri partikkelikokojen metallipitoisuuksia. Tutkimuksen mukaan kulta ja hopea rikastuivat selkeästi partikkelikoon ollessa alle 1,25 millimetriä. Alle 1,25 millimetrin partikkelikoolla kulta sekä hopea jakautuivat melko tasaisesti. Tutkimuksen mukaan kupari, lyijy ja tina rikastuvat partikkelikoon ollessa alle 1,25 millimetriä, mutta raudan kohdalla tutkijat eivät huomanneet rikastumista (Guo, et al., 2011).

Xian *et al.* (2006) tutkivat piirilevyromun esikäsittelyssä syntyneen pölyn terveydellisiä vaikutuksia. Tutkijoiden mukaan pöly sisältää useita terveydelle haitallisia aineita, kuten

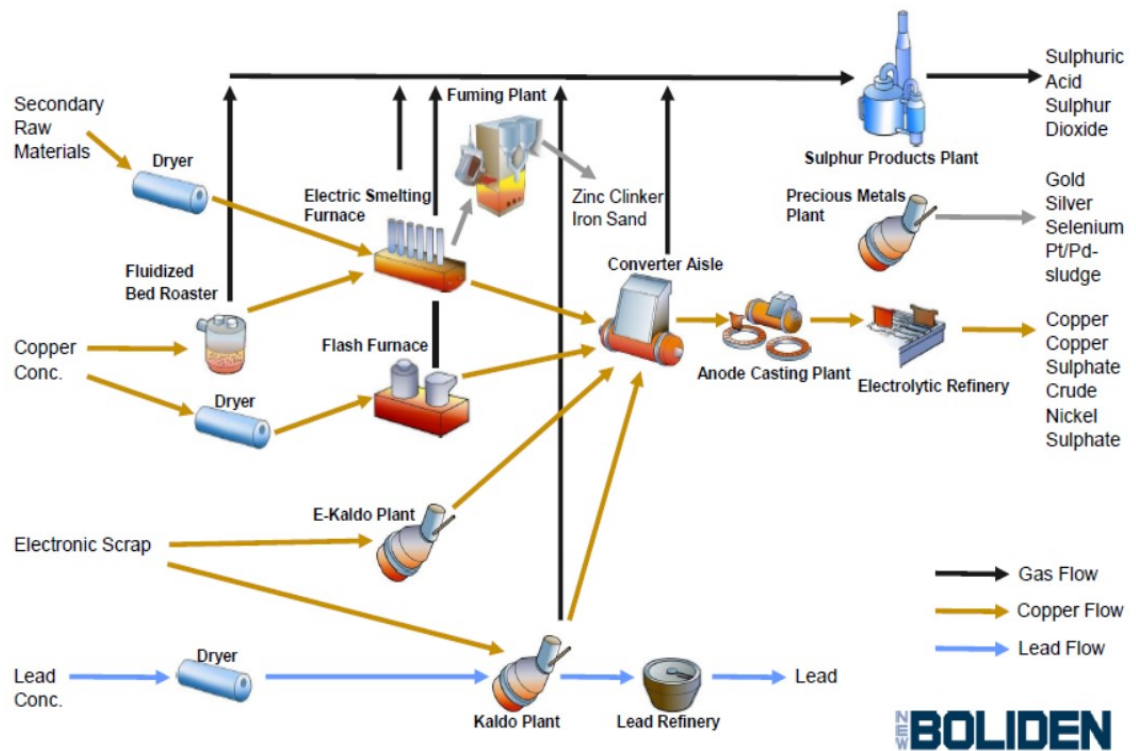
lyijyä, elohopeaa ja kadmiumia, jotka hengitettynä voivat vahingoittaa ihmisen hermostoa ja lisääntymiskykyä muiden haittojen ohella. Tutkijoiden mukaan mekaanista prosessointia voitaisiin tehostaa käyttämällä vettä murskauksen yhteydessä ja näin estää pölyjen syntyminen (Xiang, et al., 2007).

Lau *et al.* (2014) tutkivat kiinalaisessa kierrätyslaitoksessa syntyvien pölyjen materiaalisältöä ja arvioivat niiden haitallisia vaikutuksia terveydelle. Tutkijoiden mukaan erityisesti elohopea-, kadmium-, lyijy- ja kromipitoisuudet olivat erittäin suuret. Tutkijat arvioivat tuloksia suhteessa syöpäriskiin ja totesivat tulosten olevan merkittävästi yli sallittujen rajojen (Lau, et al., 2014).

3.2.4 Nykyiset piirilevyjen jatkokäsittelymenetelmät

Piirilevyromu jatkokäsitellään kaupallisesti joko primäärimetallien tuotantoon tarkoitetuissa primäärisulatoissa tai arvometallien tuotantoon erikoistuneissa sekundäärisulatoissa. Umicore Hoboken on sekundäärisulatto, jonka toiminta perustuu pääosin arvometallien talteenottoon piirilevyromusta ja muusta korkean arvometallipitoisuuden omaavasta romusta. Umicoren prosessissa piirilevyt syötetään IsaSmelt-uuniin, jossa orgaaninen aines toimii sekä pelkistimenä että energian lähteenä. Sulatusprosessissa kupari toimii kerääjämetallina arvometalleille. Prosessissa arvometallirikkaat kupariharkot jatkokäsitellään hydrometallurgisin jatkokäsittelymenetelmin. Arvometallien sulatusprosessin rinnalla toimii perusmetallien sulatusprosessi, jonka tavoitteena on saada talteen perusmetallit ja kuonaan siirtyneet harvinaiset maametallit. (Rombach & Friedrich, 2014) Boliden Rönnskär on primäärisulatto, joka käsittelee muiden materiaalien ohessa myös sähkö- ja elektroniikkaromua sisältäen piirilevyromun. Boliden Rönnskärin prosessissa sähkö- ja elektroniikkaromu sulatetaan ensin joko suoraan tai yhdessä lyijykoncentraatin kanssa Kaldo-uunissa. Kaldo-uunista tullut musta kupari yhdistetään Peirce-Smith -konvertterissa muuhun kuparivirtaan ja valetaan anodeiksi. Anodit jatkokäsitellään raffinointielektrolyysillä ja arvometallipitoinen anodilieju jatkokäsitellään arvometallien käsittelylaitoksessa pyrometallurgisin ja hydrometallurgisin menetelmin, jolloin kulta, hopea ja platinaryhmän metalleista koostuva jae saadaan erotetuksi. Prosessikaavio Boliden Rönnskärin prosessille on esitetty kuvassa 10. (Mulenshi, 2015) Korkealämpötila pyrometallurgian piirissä on tehty lukuisia kokeita ja useita patenteja on julkaistu arvometallien saannon parantamiseksi. (Cui & Zhang, 2008)

Flowsheet Rönnskär



Kuva 10. Boliden Rönnskärin prosessikaavio. Lähde (Mulenshi, 2015).

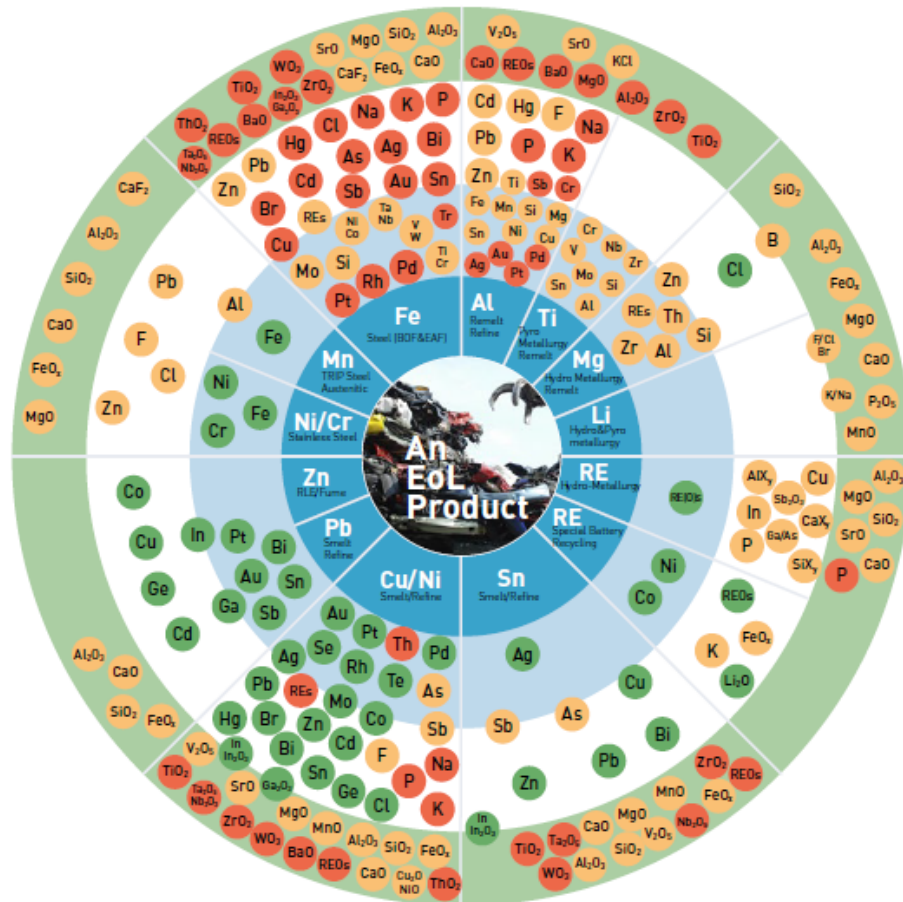
3.3 Nykyprosessien tehokkuus ja kehitystarpeet piirilevyromun kierrätyksessä

Piirilevyromun metallipitoisuudet kuparin ja kullan osalta ovat malmeista löytyviin vastaaviin metallipitoisuuksiin verrattuna erittäin korkeat. (Bizzo, et al., 2014) Metallipitoisuuden näkökulmasta on ymmärrettävää, että merkittävin osa piirilevyistä jatkokäsitellään sulatoilla. Pyrometallurgialla on kuitenkin tiettyjä haasteita piirilevyromun jatkokäsittelymenetelmänä. Yhtenä merkittävimpänä haasteena on piirilevyromun jatkokäsittelyssä tietyn metallin jatkokäsittelyyn suunnitellussa sulatossa useiden metallien, kuten esimerkiksi harvinaisten maametallien ja litiumin, siirtyminen kuonaan, josta ne eivät ole taloudellisesti talteen otettavissa muiden menetelmien avulla. Toisen erityisen haasteen pyrometallurgiselle prosessille luo arvometallien verrattain pitkä viipymä pyrometallurgisessa prosessissa. Muina haasteina voidaan pitää muun muassa piirilevyromun ei-metallisen materiaalin mahdollisia haittavaikutuksia pyrometallurgisen prosessin tehokkuuteen sekä pyrometallurgiaprosessien vaatimat korkeat investointikustannukset. (Cui & Zhang, 2008)

Pyrometallurgisen prosessin edellyttämät esikäsittelyprosessit aiheuttavat merkittäviä metallihäviöitä erityisesti arvometalleille. Metallihäviöt johtuvat pääosin metallien päätyemisestä fraktioihin, joista niitä ei saada otetuksi talteen. (Tuncuk, et al., 2012)

-  **Mainly Element Lost, not always compatible with Carrier Metal or Product** Detrimental to properties and cannot be economically recovered from e.g. slag unless e.g. iron is a collector and goes to further processing.
-  **Dissolves mainly in Carrier Metal if Metallic (Mainly to Pyrometallurgy)** Valuable elements **recovered** from these or **lost** (metallic, speiss, compounds or alloy in EoL also determines destination as also the metallurgical conditions in reactor).
-  **Compounds Mainly to Dust, Slime, Speiss, Slag (Mainly to Hydrometallurgy)** Collector of valuable minor elements as oxides/sulphates etc. and mainly recovered in appropriate metallurgical infrastructure if economic (EoL material and reactor conditions also affect this).
-  **Mainly to Benign Low Value Products** Low value but inevitable part of society and materials processing. A sink for metals and loss from system as oxides and other compounds. Comply with strict environmental legislation.

-  **Mainly Recovered Element** Compatible with Carrier Metal as alloying Element or that can be recovered in subsequent Processing.
-  **Mainly Element in Alloy or Compound in Oxidic Product, probably Lost** With possible functionality, not detrimental to Carrier Metal or product (if refractory metals as oxidic in EoL product then to slag / slag also intermediate product for cement etc.).
-  **Mainly Element Lost, not always compatible with Carrier Metal or Product** Detrimental to properties and cannot be economically recovered from e.g. slag unless e.g. iron is a collector and goes to further processing.



29

Talja (2016) esittelee Aalto-yliopistossa pitämässään luennossa vuonna 2016 kierrätyksen kustannusrakenteeseen liittyviä tekijöitä. Hänen mukaansa romumetallien kierrätysprosessin ansaintalogiikka sisältää samoja elementtejä kuin metallien prosessointi malmista. Erityisiä haasteita liiketoiminnalle hänen mukaansa aiheuttaa esikäsitellyssä syntyvien metallipitoisten jakeiden jatkokäsittelyyn myynnin yhteydessä tehtävät veloitukset. Ongelmia aiheuttavat myös vähennykset ja lisäkustannukset, joilla on huomattava negatiivinen vaikutus esikäsitellyn rikasteen myyntihintaan erityisesti matala-arvoisen romun tapauksessa. Jatkokäsittelijän määrittämiä veloituksia on hänen mukaansa sekä käsittelyveloitus että jalostusveloitus. Käsittelyveloitus perustuu romun painoon ja sen tavoitteena on kattaa jatkokäsittelijän sulatuskustannukset. Jalostusveloitus perustuu maksettavan metallin määrään, jonka tavoitteena on kattaa jatkokäsittelijän jalostuskustannukset. Vähennykset ovat prosenttiperusteisia ja niiden tavoitteena on kattaa mahdolliset näytteenottovirheet sekä sulaton metallien saanto. Lisäkustannukset aiheutuvat analysoinneista, piirilevyjen murskauksesta sekä epäpuhtauksista johtuvista sakoista. Taljan esittämän esimerkin mukaan korkea-arvoisessa romussa esikäsitellyn romun myyjä voi saada kauppahintana esimerkiksi 86 % metallien arvoon perustuvasta hinnasta veloitusten, vähennysten ja lisäkustannusten jälkeen. Toisessa Taljan esittämässä esimerkissä matala-arvoisen romun myyjän saama kauppahinta on ainoastaan 48 % metallien arvoon perustuvasta hinnasta veloitusten, vähennysten ja lisäkustannusten jälkeen. Edellä mainitussa esimerkissä erityisesti vähennykset pienentävät myyjän saamaa kauppahintaa, joka johtuu pitkälti arvokkaiden metallien vähennyksistä. Esimerkiksi platinan pitoisuus ei ylitä pitoisuutta, jota ylimenevältä pitoisuudelta ostaja maksaisi ja tällöin platinan osuus kauppahinnasta vähennetään kauppahinnasta kokonaan vähennyksenä. Esimerkissä myös kullan pitoisuus on niin pieni, että suurin osa kullan muodostamasta metallien arvoon perustuvasta hinnasta vähennetään kauppahinnasta vähennyksenä. (Talja, 2016)

4 Kehitteillä olevat teknologiat piirilevyjen kierrätykseen

Tässä luvussa käsitellään pääpiirteissään kirjallisuudessa mainittuja kehitteillä olevia menetelmiä piirilevyromun kierrätykseen. Kehitteillä olevia menetelmiä on tutkittu paljon ja esimerkiksi erilaisia hydrometallurgisia menetelmiä kehitetään jatkuvasti. Hydrometallurgiaan sisältyy useita mahdollisuuksia, joista bioliuotusta on sivuttu tässä luvussa. Tämän luvun tavoitteena on luoda katsaus teknologioihin, joiden avulla piirilevyromua mahdollisesti kierrätetään kaupallisesti tulevaisuudessa.

Piirilevyromun esikäsittelyssä voidaan hyödyntää perinteisten mekaanisten käsittelyprosessien lisäksi kemiallisia esikäsittelyprosesseja, kuten pyrolyysiä tai superkriittisten liuosten käyttämistä. Pyrolyysi voidaan suorittaa joko vakuuissa tai jonkun reagoimattoman kaasun läsnä ollessa. Pyrolyysin tavoitteena on hajottaa muovi toiseen muotoon, jolloin metallit ja ei-metallit voidaan erottaa. Pyrolyysi suoritetaan yleensä lämpötilassa noin 400–700 °C. Superkriittisten liuosten käyttäminen perustuu piirilevyn rakenteen hajottamiseen ja sen yhteydessä syntyneen orgaanisen aineen hapettamiseen hiilidioksidiksi tai vedeksi. (Ghosh, et al., 2015) Zhang *et al.* (2015) tutkivat elektronisten komponenttien selektiivistä purkamista fluoriboorihapolla liuottamalla. Tutkijoiden mukaan elektroniset komponentit on mahdollista irrottaa piirilevystä ilman murskausta liuottamalla komponenttien piirilevyssä pitämä juotos, jolloin elektroniset komponentit irtoavat piirilevystä (Zhang, et al., 2015).

Eräänä piirilevyromun jatkokäsittelymenetelmänä voidaan käyttää vakuumimetallurgista teknologiaa, jossa metallien erottaminen perustuu metallikohtaiseen metallin ominaiseen höyrystymispaineen hyödyntämiseen selektiivisellä metallien tislamisella. Metallit kondensoituu kondenssiseinään saavuttaessaan tietyn lämpötilan ja paineen. Menetelmän avulla metalleja pystytään erottamaan erittäin tehokkaasti. (Zhang & Xu, 2016)

Zhangin & Xun (2016) mukaan tutkimus piirilevyjen hydrometallurgisesta jatkokäsittelymenetelmästä on ollut viime vuosina valtavaa. Tutkimukset ovat liittyneet pitkälti kullan ja perusmetallien kemialliseen liuotukseen. Tutkijoiden mukaan myös muita menetelmiä on tutkittu, kuten bioliuotuksen hyödyntämistä piirilevyromussa olevan kullan liuotuksessa, jossa on käytetty useita mikro-organismeja (Zhang & Xu, 2016). Kullan kemiallisista liuotuksista käsitellään luvussa 5. Tässä diplomityössä ei käsitellä muita kullan liuotukseen soveltuvia menetelmiä, sillä kokeellisessa osassa suoritettava työ suoritetaan kemiallisella liuotuksella ja kappaleen 5 tavoitteena on tarjota kokeelliseen osaan teoreettiset perusteet.

5 Hydrometallurgiset jatkokäsittelymenetelmät piirilevyromun kierrätyksessä

Hydrometallurgialla tarkoitetaan metallien tai metalliyhdisteiden valmistusta hyödyntäen vesiliuoksia. Hydrometallurgia koostuu kolmesta perusyksikköprosessista sekä useista muista yksikköprosesseista. Hydrometallurgian kolme perusyksikköprosessia ovat liuotus, liuospuhdistus ja talteenotto, jotka kukin voidaan jakaa useaan eri alaluokkaan. (Aromaa, 1990)

Tässä luvussa käsitellään hydrometallurgisia jatkokäsittelymenetelmiä piirilevyromun kierrätykseen. Kappaleessa 5.1 käsitellään metallien liuotuksen yleistä taustaa. Yleisen taustan esittelyn tavoitteena on hahmottaa liuotukseen vaikuttavia perusteita, joiden avulla muissa tämän luvun kappaleissa esiteltäviä ilmiöitä voidaan ymmärtää. Kappaleessa 5.2 esitellään yleistä taustaa metallien liuotukselle piirilevyromusta. Kappaleen tavoitteena on esitellä lähestymistapaa, jolla piirilevyromun kemiallista liuotusta on käsitelty. Kappaleessa 5.3 käsitellään yleisesti kirjallisuudessa esitettyjä kemiallisia liuotusmenetelmiä kullan liuottamiseen. Jokaisesta esittelystä menetelmästä annetaan esimerkki sen toimivuudesta piirilevyromun liuotuksessa. Kappaleen tavoitteena on hahmottaa kullan liuotukseen käytettävien menetelmien haasteita, mahdollisuuksia ja käytännön sovelluksia piirilevyromun kierrätyksessä. Kappaleen lopussa käsitellään kullan liuotusta häiritsevän raaka-ainematriisin ominaisuuksia ja sen mahdollista jatkokäsittelyä sekä kullan liuotuksen massataseeseen liittyviä haasteita. Kappaleessa 5.4 käsitellään pääpiirteissään kullan talteenottoon käytettyjä menetelmiä ja sivutaan niiden käyttöä piirilevyromun kierrätyksessä. Kullan talteenottoon ei syvennytä tämän tutkimuksen puitteissa, sillä sitä ei hyödynnetä työ kokeellisessa osuudessa.

5.1 Metallien liuotus hydrometallurgisin menetelmin

Liuotuksen tehtävänä on liuottaa metalli lähtömatriisistaan liuokseen. Termodynamiikan avulla voidaan arvioida tapahtuuko haluttu reaktio spontaanisti vai pakotetusti. Reaktion nopeutta voidaan arvioida reaktiokinetiikan avulla. Termodynamiikan avulla voidaan laskea reaktion stabiilisuus, toteuttamiskelpoisuus, tarvittava jännite määrättyissä liuosolosuhteissa sekä reaktion lämmöntuotto. (Free, 2013) Yleisimmin käytetty liuotusmekanismi on hapettava liuotus, jossa piirilevyissä yleisimmin metallisessa muodossa olevat metallit liuotetaan käytetään sopivaa hapetinta. Liuottimen tehtävänä on pitää liuenneet metalli-ionit liuoksessa ja hapettimen tehtävänä on käynnistää liuotusreaktio ja ylläpitää metalli-ioneja tuottavia anodisia reaktioita. (Aromaa, 2000) Liuotukseen käytettävät liuottimet ovat yleensä happoja, kuten rikkihappo ja suolahappo

tai emäksiä, kuten ammoniakkin vesiliuos. Hapettimen valinta määräytyy muun muassa käytettävästä liuottimesta ja hapettimena voidaan käyttää happea, tiettyjä kationeja, toista happoa ja sähkövirtaa. Bakteerien käyttö liuotuksessa on myös mahdollista. Liuotukseen käytettävät bakteerit voidaan karkeasti jakaa kahteen luokkaan. Bakteerit hapettavat rikkiä hapettamalla joko epäorgaanisia rikkiyhdisteitä tai alkuainerikkiä ja hapettamalla rauta (II) -ionin rauta (III) -ioniksi. (Aromaa, 1990)

Toimivalle ja taloudellisesti kannattavalle liuotusprosessille on tunnistettavissa tiettyjä tekijöitä. Liuotusprosessi on toimiva, mikäli liuotettava metalli on liuotettavissa riittävän edulliseen liuottimeen, liuennut metalli on taloudellisesti talteen otettavissa liuoksesta ja liuenneet epäpuhtaudet on poistettavissa liuoksesta. Liuotusprosessi voi olla taloudellisesti kannattava, mikäli liuenneen metallin kanssa liukenevat muut aineet eivät kuluta ylimäärin liuotuksessa käytettäviä kemikaaleja ja liuotukseen käytettävä liuos on kierrätettävissä tai regeneroitavissa. Lisäksi liuotuksessa käytetyn hapettimen tulee olla halpa tai regeneroitavissa ja materiaali, josta liuotettava metalli liuotetaan, on riittävän hienojakoista liukenemisreaktion nopeuden maksimoimiseksi. (Aromaa, 2000)

5.2 Sähkö- ja elektroniikkaromun jatkokäsittelyssä käytetyt liuotusmenetelmät

Metallien talteenoton näkökulmasta sähkö- ja elektroniikkaromun ja primääriraaka-aineen eräs merkittävimmistä eroista on sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalisältö. Sähkö- ja elektroniikkaromussa metallit esiintyvät sekä alkuainemetalleina että metalliseoksina ja romun raaka-ainevirta saattaa sisältää samanaikaisesti useita metalleja, joita ei ole pystytty erottamaan toisistaan esikäsittelyvaiheessa. Suurin osa tutkimuksista, jotka liittyvät metallien ja arvometallien hydrometallurgisiin prosesseihin sähkö- ja elektroniikkaromusta, käsittelee metallien ja erityisesti arvometallien liuotusta piirilevyromusta. (Tuncuk, et al., 2012) Hydrometallurgisia prosesseja voidaan hyödyntää pienen kapasiteetin prosesseissa, joissa myös investoinnit ovat pieniä. Suuren mittakaavan hydrometallurginen prosessi aiheuttaisi merkittävät pääomakustannukset ja sen käyttö primäärimetallien tuotannossa ei välttämättä olisi perusteltua. (Havlik, 2008) Tuncukin *et al.* (2012) mukaan pienen mittakaavan prosessi voidaan nähdä myös positiivisena asiana, jolloin pääomakustannuksen pysyessä matalana, voidaan esimerkiksi arvometalleja talteenottaa niin, että niissä on korkea saanto ja niillä on verrattain matala ympäristökuormitus.

Tyypillisesti piirilevyromun hydrometallurgisessa prosessoinnissa ensimmäisenä vaiheena on raaka-aineen esikäsittely, usein mekaanisin yksikköprosessein. Toisena vaiheena on kuparin liuotus hapettavalla liuotuksella, jossa liuottimena toimii rikkihappo ja hapettimena vetyperoksidi. Liuokselle suoritetaan liuotuksen jälkeen neste-kiintoaine-

erotus suodatuksella, jonka jälkeen kupari voidaan ottaa talteen liuoksesta. Jäljelle jäänyt kiintoaine liuotetaan jollain kullan liuotukseen soveltuvalla liuotusmenetelmällä. (Akci, et al., 2015) Zhang et al. (2012) esittävät tutkimuksessaan kullan liuotusmenetelmän valintaan arviointimenetelmän, jonka mukaan eri liuotusmenetelmät pisteytetään. Tutkijoiden esittämät eri liuotusmenetelmien saamat pisteet on esitetty taulukossa 8. Taulukossa pisteet ovat välillä 0-5, joista 0 on huonoin ja 5 paras (Zhang, et al., 2012). Taulukkoa 8 tutkittaessa huomataan, että esimerkiksi syanidi on myrkyllinen, mutta sen käyttöä tukevat luotettavuus, reagenssin hinta ja vähäiset korroosio-ongelmat.

Taulukko 8. Kullan liuottamiseen käytettävien liuotusmenetelmien vertailu. Mukailtu lähteestä (Zhang, et al., 2012).

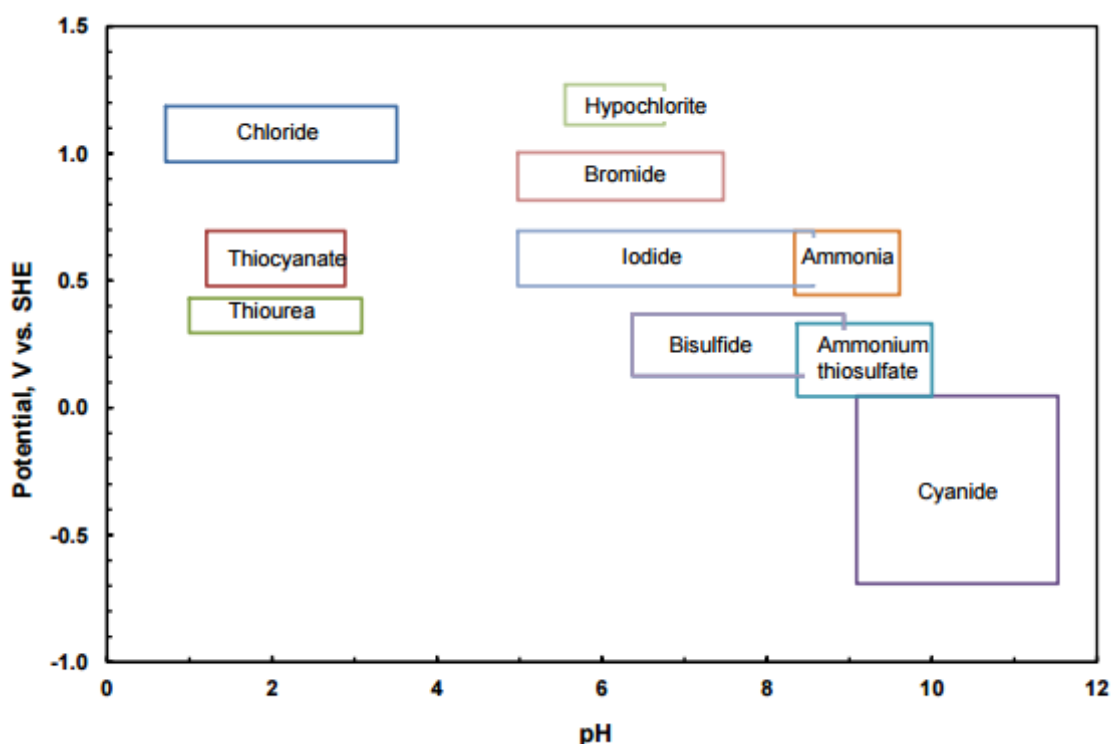
Liuotus- menetelmä	Kaupallinen toteutettavuus			Vaikutukset ympäristöön	Tutkimuksen taso	Kokonais- pistemäärä
	Liuotus- nopeus	Reagenssin hintaa	Syövyt- tävyys	Myrkyllisyys	Luotettavuus	
Syanidi	3	5	5	0	5	4,457
Tiourea	4	4	4	4	4	4,000
Jodidi	5	3	5	5	3	3,640
Kuningasvesi	4	4	0	3	5	3,483
Kloridi	5	4	0	3	4	3,251
Tiosulfaatti	2	2	5	4	2	2,711
Bromidi	5	2	2	3	2	2,249
Painokerroin	0,054	0,394	0,179	0,087	0,286	

5.3 Kullan liuottaminen eri liuotusmenetelmillä

Kulta on reagoimaton jalometalli, joka on hyvin stabiili ja vastustuskykyinen korroosiolle ja tavallisille hapoille. Kulta on kuitenkin mahdollista liuottaa sopivan kompleksinmuodostaja ligandin ja hapettimen läsnä ollessa. (Yannopoulos, 1991) Alkuainekullan stabiliteetti laskee tiettyjen kompleksinmuodostaja ligandien läsnä ollessa, jolloin kulta-ioni muodostaa ligandin kanssa stabiilin kompleksin. (Marsden & House, 2006) Kultakompleksit esiintyvät pääosin kullan hapetusluvuilla (+I) ja (+III). Kultakompleksien stabiliteetti laskee kultaan liittyneen atomin elektronegatiivisuuden kasvaessa. Kultakompleksin stabiliteetilla on suuri merkitys liuotusprosessin toimivuuden kannalta. Kullan syanidin kanssa muodostama kompleksi on kaikkein stabiilein muihin anionikomplekseihin verrattuna. (Yannopoulos, 1991) Kullan syanidiliuotusprosessi on ollut pitkään erittäin suosittu menetelmä ja sen eräänä huomattavimpana etuna on tehokas ja selektiivinen kullan liuotus sekä ilmasta saatavan hapen käyttäminen hapettimena. (Marsden & House, 2006) Syanidin asianmukainen käyttö ei aiheuta merkittävää riskiä ihmisille tai ympäristölle. Syanidiliuotusprosesseissa on kuitenkin aiheutunut inhimillisiä virheitä, jolloin syanidia on päässyt ympäristöön ja näistä ympäristökatastrofeista johtuen syanidille on etsitty vaihtoehtoja muista

kompleksinmuodostaja ligandeista, joista tioureaa ja tiosulfaattia on pidetty realistisimpina vaihtoehtoina syanidin korvaajaksi. (Syed, 2012)

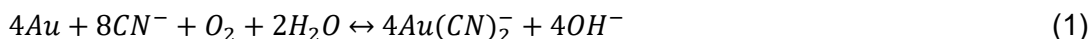
Hapettumispotentiaalilla ja pH:lla on suora vaikutus metallien liukenemiseen. Metallien käyttäytymistä liuoksessa kuvataan usein Pourbaix -diagrammien avulla. Sen avulla voidaan tulkita reaktioiden termodynaamisia etenemismahdollisuuksia. Pourbaix -diagrammissa esitetään vaakakselilla liuoksen pH ja pystyakselilla sähköinen potentiaali. (Aromaa, 1990) Aromaa *et al.* (2015) esittävät tutkimuksessaan tiettyjen kullan liuotussysteemien toiminta-alueet, jotka on laadittu systeemien Pourbaix -diagrammien avulla. Eri liuotussysteemien toiminta-alueet on esitetty kuvassa 12 (Aromaa, *et al.*, 2015).



Kuva 12. Tiettyjen kullan liuotukseen käytettyjen liuotussysteemien toiminta-alueet. Lähde (Aromaa, *et al.*, 2015).

5.3.1 Syanidiliuotus

Kulta muodostaa syanidi-ionin kanssa stabiilin $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -kompleksin. Kirjallisuudessa on esitetty myös muita syanidikomplekseja, mutta $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -kompleksi on näistä stabiilein. Kullan liukenemiseen syanidiliuotuksessa vaikuttaa usea tekijä, kuten hapenpitoisuus, syanidipitoisuus, liuoksen pH ja muiden ionien läsnäolo liuoksessa. (Yannopoulos, 1991) Kokonaisreaktion kultan ja syanidin välillä on esitetty yhtälössä (1). (Free, 2013)



Syanidiliuotuksessa ilmasta saatavaa happea käytetään usein hapettimena ja tällöin liuokseen liukenevan hapen määrällä on merkitystä kullan liukenemisen kannalta. Liukenevan hapen määrään vaikuttaa ilmanpaine, liuoksen lämpötila, sekoituksen voimakkuus ja liuoksen ionivahvuus. Hapen kulkeutumiseen liuokseen vähenee kiintoainetiheyden kasvaessa ja partikkelikoon pienentyessä. Matalilla syanidipitoisuuksilla hapen paineella ei ole vaikutusta kullan liukenemiseen ja korkealla syanidipitoisuudella, jolloin syanidipitoisuus ei vaikuta kullan liukenemiseen on liukeneminen täysin riippuvainen hapen paineesta. (Yannopoulos, 1991)

Happipitoisuuden hallinta on vaikeaa. Liukenevan hapen määrä laskee ilmanpaineen ja lämpötilan noustessa. Liukenevan hapen määrää voidaan säädellä kahdella menetelmällä. Ensimmäinen menetelmä on paineistaa ilmaa ja toinen menetelmä on korvata tai täydentää ilmaa jollain toisella hapettimella, kuten hapella, vetyperoksidilla tai muulla tarkoitukseen sopivalla hapettimella. Syanidipitoisuutta voidaan hallita ja säädellä säätelämällä syanidi-ionien määrää systeemissä. Syanidipitoisuus on pidettävä prosessin kannalta riittävänä, jotta siitä ei muodostuisi rajoittavaa tekijää prosessissa. Ympäristöriskeistä johtuen syanidipitoisuutta ei kuitenkaan ole syytä nostaa rajattomasti. (Marsden & House, 2006)

Matalilla hapetuspotentiaaleilla syanidi -vesisysteemin stabiileimmat syanidimuodot ovat matalalla pH-alueella sinihappo ja korkealla pH-alueella syanidi-ioni. Kullan syanidiliuotuksessa käytetään pH-arvoa, joka on yli yhdeksän. Tällöin kullan muodostama kompleksi on stabiili ja sinihapon muodostumiselta välttyään. (Yannopoulos, 1991) Sinihappo muodostuu hydrolyysiprosessin seurauksena, joka kuluttaa vapaata kullan kanssa reagoimaan kykenevää syanidi-onia. (Marsden & House, 2006) Sinihappo on erittäin myrkyllistä sekä ihmisille että eliöille. (Työterveyslaitos, 2012)

Perusmetalli-ionit muodostavat stabiileja komplekseja syanidin kanssa, jotka kuluttavat syanidia ja laskevat kullan liukenemista. Erityisesti kuparin muodostama kompleksi on erittäin stabiili ja kuparin suuri määrä liuoksessa laskee kullan syanidiliuotusprosessin tehokkuutta huomattavasti. (Yannopoulos, 1991) Akcilin *et al.* (2015) mukaan kuparin huomattava liukeneminen syanidiliuotuksessa kuluttaa syanidia ja on näkynyt huonoina tuloksina kullan liuotuksessa piirilevyistä syanidiliuotuksella.

Quinet *et al.* (2005) tutkivat arvometallien talteenottoa murskatusta matkapuhelimen piirilevystä, jossa syanidiliuotusta hyödynnettiin kullan ja hopea liuottamiseen. Syanidiliuotusta edelsi kuparin poisto rikkihappoliuotuksella ja palladiumin liuotus

suolahappoliuotuksella vetyperoksidin toimiessa hapettimena. Palladiumin liuotuksessa kullan saanto oli 12,9 %, hopean saanto oli 3,9 % ja palladiumin saanto oli 93,1 %. Arvometallien saannot syanidiliuotuksessa olivat kullalle 97,1 %, hopealle 95,2 % ja palladiumille 94 %. Tutkimuksessa selvitettiin hapenpitoisuuden, pH:n ja pH:n säätäjän vaikutusta syanidiliuotukseen. Tutkijoiden mukaan hapen syöttäminen liuotussysteemiin ei vaikuttanut kullan, hopean, palladiumin tai kuparin saantoon. Tutkimuksessa pH:n vaikutusta tutkittiin käyttämällä kalsiumhydroksidia pH:n säätöön arvolle 9 ja 11 sekä natriumhydroksidia pH:n säätöön arvolle 11. Nostettaessa pH -arvoa yhdeksästä yhteentoista reagenssikulutus ja saannot kullan sekä palladiumin osalta laskivat. Käytettäessä natriumhydroksidia pH -arvolla 11 oli reagenssikulutus yhtä alhainen kuin käytettäessä kalsiumhydroksidia pH -arvolla 11, mutta kullan ja palladiumin saannot olivat lähes samat kuin käytettäessä kalsiumhydroksidia pH -arvolla 9. Tutkijoiden esittämät optimaaliset olosuhteet kullan liuotukselle syanidiliuotuksella olivat natriumsyanidipitoisuus 0,1 moolia, pH-arvo 11 ja pH-arvon täsmäys käyttämällä natriumhydroksidia, kiintoainesuhde 5:1, liuotuslämpötila 20 °C ja liuotusaika 24 tuntia. (Quinet, et al., 2005)

5.3.2 Tiourealiuotus

Tiourean käyttö kullan liuotuksessa on eräs syanidiliuotuksen korvaavista menetelmistä. Kulta muodostaa tiourean kanssa stabiilin $Au(CS(NH_2)_2)_2^{+}$ -kompleksin. Kullan liukenemisreaktio on luonnostaan hidas, jolloin liuotusprosessissa joudutaan käyttämään voimakkaita hapettimia, kuten rauta (III) -ionia, vetyperoksidia tai otsonia. Voimakkaiden hapettimien käyttö johtaa tiourean hapettumiseen formamidiini disulfidiksi. Formamidiini disulfidi disproportioituu osittain hapettuen tioureaksi ja osittain pelkistyen rikkiyhdisteiksi. Rikkiyhdisteet hajoavat edelleen alkuainerikiksi ja syanamidiksi. (Marsden & House, 2006) Tiourean hapettuminen johtaa merkittävään reagenssikulutukseen ja formamidiini disulfidin disproportioatio -reaktion johdosta syntynyt alkuainerikki passivoi kultaa, jolloin kullan liukeneminen pienenee. Kullan liukenemisnopeus on tiourea liuotuksessa erittäin suuri ja vahvasti riippuvainen liuoksen happamuudesta. (Yannopoulos, 1991) Kullan reaktion tiourean kanssa on esitetty yhtälössä (2). (Marsden & House, 2006)



Akcilin *et al.* (2015) mukaan tiourealla suoritetuissa piirikorttien liuotuskokeissa on saatu erinomaisia sekä kullan että hopean saantoja verrattain nopealla liuotusajalla. Jing-ying

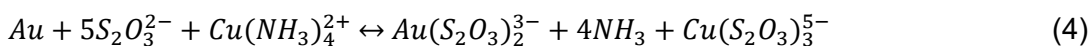
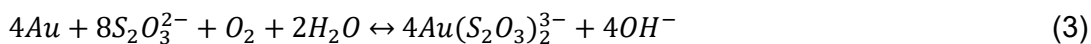
et al. (2012) tutkivat kullan ja hopean liuottamista murskatusta matkapuhelimen piirilevyromusta tiourealiuotuksella. Tutkijoiden mukaan partikkelikoolta, tioureapitoisuudella, hapettimena toimivan rauta (III) -ionin pitoisuudella ja lämpötilalla oli vaikutusta kullan ja hopean liukenemiseen. Tutkijoiden mukaan partikkelikoon pienennys paransi kullan ja hopean liukenemistä huomattavasti. Tutkijoiden mukaan kullan ja hopean liukeneminen kasvoi ajan kuluessa, mutta laski tietyn ajan jälkeen. Tioureapitoisuuden kasvattaminen nosti myös kullan liukenemistä. Tioureapitoisuuden kasvattaminen nosti hopean liukenemistä tiettyyn pisteeseen, jonka jälkeen hopean liukeneminen laski. Tutkijoiden mukaan tämä johtui tiourean hapettumisreaktiosta, jonka johdosta muodostuu syanamidia ja alkuainerikkiä, joiden tiedetään passivoivan kultaa ja hopeaa. Rauta (III) -ionipitoisuuden kasvattaminen nosti hopean ja erityisesti kullan liukenemistä. Tutkijoiden mukaan erityisesti kullan liukenemiselle on hapettimen riittävä määrä tärkeää. Hapettimen määrän liiallinen nosto voi kuitenkin aiheuttaa tiourean hapettumista. Lämpötilan nosto aiheuttaa tutkijoiden mukaan tiourean hajoamisnopeuden kasvamista ja näin myös kullan ja hopean liukenemisen laskua. Tutkijoiden esittämät optimaaliset olosuhteet kullan liuotukselle tiourealiuotuksella olivat tioureapitoisuus 24 grammaa litrassa, rikkihappopitoisuus 0,5 moolia litrassa, rauta (III) -ionipitoisuus 0,6 %, liuotuslämpötila 25 °C ja liuotusaika 2 tuntia. (Jing-ying, et al., 2012)

Birloaga *et al.* (2013) tutkivat kullan liuottamista piirikorttiromusta tiourealiuotuksella. Tutkijoiden mukaan liuotuksessa liukenevat kupari-ionit hapettavat tioureea. Kuparin poistolla ja partikkelikoon pienennyksellä oli tutkijoiden mukaan iso merkitys kullan saannon nostamiselle.

5.3.3 Tiosulfaattiliuotus

Kulta muodostaa hapetusluvulla (+I) tiosulfaatin kanssa stabiilin kompleksin. Liukenemisreaktio on luonnostaan erittäin hidas ja reaktio tarvitsee toimiakseen hapettimen. Hapettimena käytetään yleisimmin kupari (II) -ionia, jota stabiloidaan ammoniakilla ja regeneroidaan hapen avulla. Stabiloinnin tehtävänä on estää kuparihydroksidin muodostuminen ja kullan passivoituminen. Tiosulfaattiliuotus suoritetaan tyypillisesti pH -alueella 9-11, jolloin kupari toimii halutusti hapettimena. Kullan liukeneminen on riippuvainen tiosulfaattipitoisuudesta ja hapettimen määrästä. Ammoniakin pitoisuus ei vaikuta kullan liukenemiseen, mutta se stabiloi hapetinta ja vähentää tiosulfaatin hapettumista. Tiosulfaatin hapettuminen lisää reagenssin kulutusta ja hapettumista lisäävät hapettimen määrän lisääminen, liuotuslämpötila ja mahdollisen hiilipitoisen aineen läsnäolo. (Marsden & House, 2006) Akcilin *et al.* (2015) mukaan kullan saannot piirilevyromun tiosulfaattiliuotuksessa ovat monissa tutkimuksissa olleet parhaimmillaan yli 90 %. Aromaa *et al.* (2015) esittävät tutkimuksessaan kullan ja tiosulfaatin välisen reaktion, joka on esitetty yhtälössä (3). Tutkijoiden mukaan yhtälön

(3) mukainen reaktio on luonnostaan hidas. Nopeutettu reaktio, jossa kupari (II) -ionia on käytetty hapettimena ja ammoniakkia reaktion tasapainottajana, on esitetty yhtälössä (4) (Aromaa, et al., 2015).



Ha *et al.* (2010) tutkivat kullan tiosulfaattiliuotusta matkapuhelinromusta ja matkapuhelin piirilevyromusta. Tutkijoiden mukaan kullan liukeneminen on täysin riippuvaista tiosulfaatin, ammoniakin ja kupari (II) -ionien pitoisuuksien suhteesta. Tutkijat pystyivät liuottamaan kultaa matkapuhelinromusta kullan saannon ollessa 98 % kahden tunnin liuotusajalla. Tutkijat huomasivat, että piirilevyromun liuotus oli kinetiikaltaan huomattavasti hitaampaa ja kullan saanto matalampaa. Tutkijat epäilivät syyksi piirilevyromussa olevan kuparin negatiivista vaikutusta hapettimen kulutukseen. Tutkijoiden esittämät optimaaliset olosuhteet kullan liuotukselle piirilevyromusta tiosulfaattiliuotuksella olivat tiosulfaattipitoisuus 0,12 moolia, ammoniakkipitoisuus 0,5 moolia litrassa, kupari (II) -ionipitoisuus 20 millimoolia, liuotuslämpötila 25 °C ja liuotusaika 10 tuntia (Ha, et al., 2010).

5.3.4 Tiosyanaattiliuotus

Kulta muodostaa stabiilin kompleksin tiosyanaatin kanssa hapetusluvulla (+I) ja (+III), joista hapetusluvulla (+III) muodostunut $Au(SCN)_4^-$ -kompleksi on stabiilimpi. Liukenemisreaktio on luonnostaan hidas ja reaktionopeutta on mahdollista nostaa ja reaktiota stabiloida käyttämällä rauta (III) -ionia hapettimena. Tiosyanaattiliuotus tapahtuu yleisesti pH -alueella, joka on noin 1.5–2.5. Rauta (III) -ionien kiteytyminen pH -arvolla kolme rajoittaa pH -aluetta. Tiosyanaattiliuotukselle on ominaista suuri reagenssikulutus, joka johtuu useista tekijöistä. Kullan liukeneminen edellyttää kasvavaa hapetuspotentiaalia, jolloin tiosyanaatin stabiliteetti laskee aiheuttaen tiosyanaatin hapettumista. Kullan liukeneminen on riippuvainen tiosyanaattipitoisuudesta, jonka kasvattaminen lisää tiosyanaatin kulutusta. Lämpötilan kasvattaminen lisää kullan liukenemista ja samalla lisää tiosyanaatin kulutusta. (Marsden & House, 2006) Kullan ja tiosyanaatin välinen reaktio on esitetty yhtälössä (5), kulta osallistuu reaktioon hapetusluvulla (+III). (Aromaa, et al., 2015)



Man *et al.* (2015) mukaan kultaa on liuotettu tiosyanaattiliuotuksella murskatusta piirilevyromusta kullan saannon ollessa 96 %. Murskattu piirilevyromu on esiliuotettu hapetettavalla liuotuksella, jossa liuottimena on toiminut rikkihappo ja hapettimena vetyperoksidi. Esiliuotetusta piirilevymurskasta on tämän jälkeen liuotettu kulta tiosyanaattiliuotuksella mangaanidioksidin toimiessa hapettimena. Tutkijoiden esittämät optimaaliset olosuhteet kullan liuotukselle tiosyanaattiliuotuksella olivat tiosyanaattipitoisuus 0,4 moolia litrassa, liuotuslämpötila 20 °C ja liuotusaika 3 tuntia (Ma, et al., 2015).

5.3.5 Halidiliuotus

Halideista kloridi, bromidi ja jodidi kykenevät liuottamaan kultaa sopivan hapettimen läsnä ollessa. Halidiliuotuksille on ominaista erittäin suuri liuotusnopeus. Kullan liuotusnopeuteen vaikuttavat suuresti kompleksinmuodostajan ja hapettimen pitoisuus sekä lämpötila. (Marsden & House, 2006) Bromidi- sekä kloridiliuotus asettavat laitteistoille erityisiä vaatimuksia. Kloridiliuotusta hyödynnettäessä on huomioitava sen voimakas syövyttävyyys, jolloin laitteistossa on käytettävä äärimäistä korroosiota kestävästä materiaalista. Bromidille ominainen korkea höyrynpaine asettaa sen käytölle niin erityiset vaatimukset, että tämä käytännössä estää bromidiliuotuksen hyödyntämisen teollisessa mittakaavassa. Jodidiliuotus on erittäin lupaava menetelmä. Sen erityispiirteinä ovat myrkyttömyys ja selektiivisyys tietyille metalleille. Se ei ole syövyttävä ja jodidi pystytään regeneroimaan. Haasteina jodidiliuotukselle ovat erittäin korkea reagenssikulutus ja reagenssin hinta sekä liuotusta seuraavan talteenoton tehottomuus. (Zhang , et al., 2012) Kullan ja halidien välinen tyypillinen reaktio on esitetty yhtälössä (6). Yhtälössä halideja on merkitty symbolilla X. (Free, 2013)



Kloridiliuotuksen tutkimuksessa ja kehityksessä on siirrytty 2000-luvulla yhä enemmän ilmanpaineen ja kloridikonsentraatin hyödyntämiseen liuotuksessa. Tällöin vahva kloorikaasu hapetin on korvattava ja kloridipitoisuutta nostettava. Menetelmässä kloridipitoisuutta säädellään kustannustehokkaiden suolojen kuten kalsiumkloridin tai natriumkloridin avulla. Hapettimena voidaan hyödyntää esimerkiksi kupari (II) -ionia tai rauta (III) -ionia. Bromidia usein lisätään prosessiin lisäämään muodostuneen kultakompleksin stabiliteettia. Kehitteillä olevia kloridiliuotusmenetelmiä on useita, kuten Intec Copper -prosessi, Hydrocopper® -prosessi, Nippon N-Chlo/NIKKO -prosessi ja

Outotec Gold Chloride -prosessi. Outotec Oy:n kehittämässä kloridiliuotusprosessissa kultaa liuotetaan 80-90 °C lämpötilassa. Prosessissa kompleksinmuodostajina toimii kloridi sekä bromidi ja hapettimena kupari (II) -ioni sekä happi. (Lundström, et al., 2014)

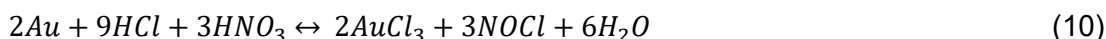
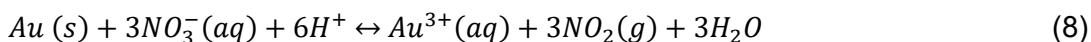
He & Xu (2015) tutkivat kullan liuotusta piirilevyromusta kloridiliuotuksella. Kloridiliuotuksessa kultakloridikompleksin raaka-aineena oli natriumkloridi, hapettimena natriumkloraatti ja liuoksena rikkihappo. Tutkimuksessa selvitettiin optimaalisia liuotusparametreja kullan liuottamiseen murskatusta ja esiliuotetusta piirilevyromusta. Tutkittavat liuotusparametrit olivat liuotusaika, liuotuslämpötila ja hapon alkukonsentraatio. Tutkijat huomasivat kullan liuotusparametreilla olevan huomattavaa merkitystä kullan liukenemiseen. Tutkimuksessa tutkittiin kullan liukenemisen lisäksi kuparin ja muiden perusmetallien liukenemista ja niiden liukenemisen vaikutusta kullan liukenemiseen. Liuotusajan nosto 30:stä minuutista 90:een minuuttiin nosti huomattavasti kullan liukenemista, jonka jälkeen kullan liukeneminen laski. Tutkijat selittivät ilmiötä kultakloridi raaka-aineen konsentraation pienenemisellä, jolloin liuoksen pH nousee ja kulta pelkistyy. Liuotuslämpötilan nosto 30 °C:sta 40 °C:seen nosti kullan liukenemista, jonka jälkeen kullan liukeneminen laski hyvin jyrkästi. Tutkijat selittivät ilmiötä pääosin kuparin liukenemisen jyrkällä nousulla lämpötilasta 40 °C eteenpäin. Rikkihapon alkukonsentraation nosto 50:stä 100:aan grammaan litrassa vaikutti kullan liukenemiseen positiivisesti, jonka jälkeen liukoisuus pieneni. Tutkijat selittivät ilmiötä kuparin liukenemisen kasvulla rikkihappopitoisuuden ollessa 150 (g/l). Tutkijoiden esittämät optimaaliset olosuhteet kullan liuotukselle kloridiliuotuksella olivat natriumkloridipitoisuus 75 grammaa litrassa, natriumkloraattipitoisuus 25 grammaa litrassa, rikkihappopitoisuus 150 grammaa litrassa, liuotuslämpötila 40 °C ja liuotusaika 1,5 tuntia (He & Xu, 2015).

Yin *et al.* (2014) liuottivat kultaa esikäsittelemättömästä piirilevyromusta jodijodidiliuotuksella kullan saannon ollessa 93,4 %. Tutkijoiden esittämät optimaaliset olosuhteet kullan liuotukselle kloridiliuotuksella olivat jodipitoisuus 5 grammaa litrassa, kaliumjodidipitoisuus 30 grammaa litrassa, liuotuslämpötila 25 °C ja liuotusaika yksi tunti (Yin, et al., 2014).

5.3.6 Kuningasvesiliuotus

Kuningasvesi on suolahapon ja typpihapon seos, jossa suolahapon kloridi-ionit toimivat kompleksinmuodostajina ja typpihappo hapettimena. Kulta muodostaa stabiileja komplekseja kloridi-ionien kanssa, mutta pelkkä suolahappo ei ole riittävän hapettava liuotusprosessin etenemiseen. Kuningasvesi on koostumukseltaan 33 % laimentamatonta typpihappoa ja 66 % laimentamatonta suolahappoa. (Marsden & House, 2006) Sheng & Etsell (2007) esittävät tutkimuksessaan kuningasveden reaktiot

kullan kanssa. Tutkijoiden esittämät osareaktiot ovat esitetty yhtälöissä (7), (8) ja (9). Kullan kokonaisreaktio kuningasveden kanssa on esitetty yhtälössä (10) (Sheng & Etsell, 2007).



Kuningasveden erityisenä ominaisuutena on sen kyky liuottaa useita metalleja, erityisesti tiettyjen esikäsittelyvaiheiden jälkeen. (Lekka, et al., 2015) Kuzugüdenli & Kantar (1999) käsittelevät artikkelissaan kuningasveden käyttöä kullanliuotuksessa. Tutkijoiden mukaan kuningasvesi on voimakkaasti syövyttävä ja myrkyllinen. Kuningasvettä käytetään kullan liuotuksessa yleensä ainoastaan panosprosesseissa ja tutkijoiden mukaan kuningasveden käyttö jatkuvatoimisissa prosesseissa olisi prosessina kustannustehoton matalilla kultapitoisuuksilla. (Kuzugüdenli & Kantar, 1999) Shengin & Etsellin (2007) mukaan kuningasveden käyttö on perustultua sen joustavuuden, helppouden ja alhaisten pääomakustannusten ansioista. Tutkijoiden mukaan kuningasveden erityisenä ominaisuutena on vapautuvien kaasumaisten typenoksidien aiheuttama sekoitus, jolloin erillistä sekoitusta ei välttämättä tarvita. (Sheng & Etsell, 2007) Kaasumaiset typen oksidit ovat sekä ihmisille että ympäristölle haitallisia ja lähtökohtaisesti niiden päästöt prosesseissa tulisi minimoida. Tyypillinen keino kaasumaisten typen oksidien käsittelyyn on katalyyttinen pelkistysmenetelmä, jossa katalyytin, kuten ammoniakkin, avulla typen oksidit pelkistetään typeksi ja vedeksi. (Laukkanen, et al., 2014)

Illinoisin yliopiston tutkimuksen turvallisuuteen keskittyvän yksikön mukaan kuningasveden käytössä on huomioitava tiettyjä turvallisuuteen vaikuttavia seikkoja. Yksikön mukaan kuningasveden käytössä on kiinnitettävä erityistä huomiota orgaanisen materiaalin läsnäoloon. Orgaaninen aine pieninäkin määrinä muuttaa kuningasveden epästabiiliksi ja pahimmassa tapauksessa orgaanisen aineen lisääminen kuningasvesiliuokseen saattaa aiheuttaa räjähdyksen. Kuningasveden valmistus tulee suorittaa ainoastaan siten, että typpihappo lisätään suolahappoon. (University of Illinois Division of Research Safety, 2016)

Park & Fray (2009) tutkivat arvokkaiden metallien talteenottoa piirilevyistä. Tutkijat suorittivat kokeina täysin puhtaiden alkuainemetallien liuotusta kuningasveteen

selvittääkseen optimaalisia parametreja liuotukselle. Tutkimuksessa kulta liuotettiin kuningasveteen eri kiintoainetiheyksillä lämpötilan ollessa 20 °C. Tutkijoiden mukaan kiintoainetiheyden lasku 1/10:stä 1/20:een nosti huomattavasti kullan liukenemista, mutta lasku 1/20:stä 1/40:een nosti enää vain hieman kullan liukenemista ja kiintoainetiheyksillä 1/20 ja 1/40 päästiin ajanhetkellä 120 minuuttia yli 90 % liukoisuuteen, kun vastaava liukoisuus 1/10 kiintoainetiheydellä oli 71 % (Park & Fray, 2009).

Sheng & Etsell (2007) tutkivat kullan liuottamista kuningasvedellä piirilevymurskeesta useiden esikäsittelyprosessien jälkeen. He tutkivat lämpötilan, kiintoainetiheyden ja liuotusajan vaikutusta kullan liukenemiseen. Tutkijoiden käyttämät esikäsittelyt koostuivat ensimmäisestä typpihappoliuotuksesta. Sitä seurasi kiintoaineen murskaus, joka liuotettiin toisessa typpihappoliuotuksessa. Toisesta esiliuotusvaiheesta jäänyt kiintoaine liuotettiin kuningasvedellä kullan liuottamiseksi. Kokeessa kultapitoinen kiintoaine ladattiin reaktoriin, jossa ei käytetty sekoitusta. Heidän mukaansa kullan liukoisuus nousi lämpötilan noustessa. Koska erillistä sekoitusta ei käytetty, he epäilivät liukoisuuden nousun syyksi lämpötilan noususta johtuvan typpioksidin ja kloorin vapautumisen, jolla on liuosta sekoittava vaikutus. Heidän mukaansa kullan täydelliseen liukenemiseen tarvitaan 2 millilitraa kuningasvettä yhtä grammaa piirilevymursketta kohti tilanteessa, jossa murske on esikäsitelty liuottamalla. Muutoin hapon kulutus olisi merkittävästi suurempi muiden metallien, erityisesti perusmetallien hapon kulutuksen takia. Heidän tutkimuksessa kiintoainetiheyden lasku ei vaikuttanut kullan liukenemiseen (Sheng & Etsell, 2007).

Petter *et al.* (2014) tutkivat kullan liukenemista piirilevymurskeesta useita eri menetelmiä käyttäen. Tutkijat käyttivät kuningasvesiliuotusta määrittäessään näytteen alkuperäistä kultapitoisuutta eräänlaisena vertailukohtana muille menetelmille. Tutkijat eivät huomanneet merkittäviä eroja yhden tai kahden tunnin välisellä liuotusajalla eivätkä lämpötilojen 60–80 °C välillä liuotettaessa näytettä kiintoainetiheydellä 1/20. Parhaimman tuloksen kullan liukenemiselle he saivat kokeessa, jossa liuotusaika oli yksi tunti ja lämpötila 60 °C (Petter, et al., 2014).

Luyiam *et al.* (2011) tutkivat piirilevyjen jatkokäsittelyä hydrometallurgisin menetelmin. Tutkimuksessa tutkittiin murskatuissa piirilevyissä eri partikkelikoossa olevien metallien liukenemista ajansuhteen sekä typpihapolla että kuningasvedelle eri lämpötiloissa liuotettaessa. Tutkijoiden mukaan arvometallit rikastuivat pienelle partikkelikoolle. Pienellä partikkelikoolle sekä lämpötilan nostolla oli nopeuttava vaikutus metallien liukenemiseen. Tutkijoiden mukaan liuotettaessa piirilevyä 20-prosenttisella typpihapolla kupari, kadmium, alumiini ja lyijy liukenevat lähes kokonaan 30–60 minuutissa ja suurin osa muista piirilevyissä olevista metalleista liukenee 60–80 % noin 60 minuutissa. Kulta

ei heidän mukaansa liukene typpihappoon merkittävästi ja typpihappoliuotusta voisi heidän mukaansa pitää varteenotettavana esikäsittelymenetelmänä kullan liuotuksessa kuningasvedellä. Tutkijat totesivat kuningasveden olevan tehokas liuottamaan kultaa ja parhaan saannon kullalle he saivat kuningasvesipitoisuudella 40 % lämpötilan ollessa 80 °C (Luyima, et al., 2011).

Luyiam *et al.* (2012) tutkivat jatkotutkimuksissaan metallien liukenemista ajan suhteen kuningasveteen eri lämpötiloissa, partikkelikoossa ja happokonsentraatiossa. Tutkimuksessa tutkittiin lisäksi termisen esikäsittelyn vaikutusta metallien liukenemiseen. Kullan liukenemiseen piirilevymurskeesta kuningasveteen vaikuttivat partikkelikoko, lämpötila ja happokonsentraatio. Partikkelikoon pienennyksellä tutkijat huomasivat olevan merkittävä vaikutus kullan liukenemiseen ja syyksi he olettivat pienemmän partikkelikoon mahdollistaman suuremman reagoimaan kykenevän partikkelipinta-alan. Happokonsentraation nostolla 20 %:sta 40 %:iin oli huomattava positiivinen vaikutus kullan liukenemiseen. Lämpötilan nosto 20 °C:stä 80 °C:seen asteeseen nopeutti kullan liukenemista ja tutkijoiden mukaan tämä johtui lämpötilan aiheuttamasta reaktionopeuden noususta. Kullan liuotusta edeltänyt pyrolyysikäsittely paransi tutkijoiden mukaan kullan liukenemista (Luyima, et al., 2012).

5.3.7 Kullan liuotusta häihteävät matriisin ominaisuudet ja niiden mahdollinen esikäsittely

Kullan liuotukseen vaikuttavat merkittävästi partikkelikoko, partikkelinmuoto ja kilpailevien materiaalien läsnäolo. Partikkelikoko ja reagoimaan kykenevän kullan pinta-ala vaikuttavat reaktionopeuteen. Partikkelin epämääräinen muoto voi vaikuttaa häiritsevästi nestevirtaukseen ja laskea reaktionopeutta. Kilpailevat materiaalit saattavat kuluttaa reagenssia ja hapetinta ja vaikuttavat negatiivisesti kullan liukenemiseen. (Marsden & House, 2006) Piirilevyjen suuren metallipitoisuuden vuoksi perusmetallit usein poistetaan esiliuotuksella, jolloin vältetään reagenssinkulutukseen ja arvometallien saantoon liittyviltä ongelmilta. Materiaalin murskauksella on saatu useita eri liuotusmenetelmiä käytettäessä parempia tuloksia, jolloin reagoimaan kykenevän kullan pinta-alaa ja yleistä reaktionopeutta on kyetty nostamaan. (Akcil, et al., 2015)

Kumar *et al.* (2012) tutkivat rikkihapon ja typpihapon vaikutusta perusmetallien liukenemiseen piirilevyromusta. Tutkijoiden mukaan lämpötilan, liuotusajan, hapon vahvuuden ja kiintoainetiheyden noustessa myös perusmetallien, joista merkittävimmin kuparin, liukeneminen kasvaa. Oliveira *et al.* (2009) tutkivat rikkihapon, suolahapon ja typpihapon vaikutusta perusmetallien liuottamiseen piirilevyromusta. Tutkijoiden mukaan typpihapolla on erityinen kyky liuottaa perusmetalleja hyvin laajasti rikkihappoon ja suolahappoon verrattuna.

Mineraalien prosessoinnissa tunnetaan kullin liuotukseen haitallisesti vaikuttavia partikkelimatriisiin liittyviä tekijöitä. Eräs merkittävin liuotukseen vaikuttava partikkelimatriisin ominaisuus on reagoimaan kykenevä hiilipitoinen materiaali. Reagoimaan kykenevää materiaalia kutsutaan nimellä ”preg-robbing”-ilmiö. Preg-robbing -ilmiössä hiilipitoinen materiaali adsorboi liuennutta kulta. (Nanthakumar, et al., 2007) Preg-robbing -ilmiötä on tavattu ainakin syanidi-, tiosulfaatti- ja kloridi-bromidiliuotuksissa. Tästä voidaan olettaa ilmiön esiintyvän laajalla pH-alueella. (Goodall, et al., 2005) (Feng & Van Deventer, 2001) (Ahtiainen & Lundström, 2016)

Preg-robbing -ilmiön aiheuttaa pääasiassa hiilipitoinen materiaali, joka voi koostua alkuainehiilestä sen eri allotroopisissa muodoissa, hiilivedyistä tai humushapoista. Preg-robbing -ilmiö on voimakkain alkuainehiilen läsnä ollessa. (Ofori-Sarpong, et al., 2010) Preg-robbing -ilmiötä aiheuttava materiaali voidaan jakaa kolmeen osaan materiaalin hiilipitoisuuden perusteella. Materiaali, jonka hiilipitoisuus on 0-0,01 painoprosenttia, aiheuttaa matalan preg-robbing -ilmiön. Hiilipitoisuuden ollessa 0,1-1 painoprosenttia, aiheutuu keskinkertainen preg-robbing -ilmiö ja hiilipitoisuuden ollessa yli 5 painoprosenttia aiheutuu erittäin voimakas preg-robbing -ilmiö. (Ahtiainen & Lundström, 2016) Preg-robbing -ilmiötä voidaan vähentää hiilipitoisuuden ollessa alle 1 painoprosenttia esimerkiksi passivoimalla hiilen adsorptiopinta-ala käyttämällä kerosiinia tai käyttämällä liuotuksen aikana aktiivihiihtälteenottoa. Korkean hiilipitoisuuden materiaaleille tulee käyttää joko klooriesikäsittelyä tai pasutusta. (Marsden & House, 2006)

5.4 Hydrometallurgiset talteenottomenetelmät piirilevyjen kierrätyksessä

Metallien talteenotto voi tapahtua joko puhtaiden metallien tai metalliyhdisteiden talteenottona liuoksesta. Metallien liuotuksen ja talteenoton välillä on tyypillisesti liuospuhdistus, jossa metalli-ioneja sisältävää liuosta saatetaan suodattaa, väkevöidä ja puhdistaa. Metallien talteenotossa sekä liuospuhdistuksessa hyödynnetään samoja yksikköprosesseja. Eräs haastavimmista sekä yleisimmin esiintyvistä epäpuhtauksista on rauta. Metallin talteenotto tapahtuu joko puhtaiden metallien tai metalliyhdisteiden talteenottona liuoksesta. Saostamisessa tarvitaan jokin pinta, jolle saostuminen voi tapahtua. Saostusprosesseja ovat fysikaalinen saostus, kemiallinen saostus sekä pelkistys. Fysikaalista sekä kemiallista saostusta käytetään yleensä yhdisteiden saostamiseen. Niihin ei liity saostettavan metallin hapettamista tai pelkistämistä. Pelkistyksellä tuotetaan yleensä puhtaita metalleja ja pelkistysprosessissa saostettavan metallin hapetusaste pienenee. (Aromaa, 1990)

Kullan talteenottoon syanidiliuoksesta on perinteisesti käytetty sinkillä sementointia, aktiivihiihtä, ioninvaihtoa, neste-neste -uuttoa ja elektrolyysiä. (Yannopoulos, 1991)

Sinkkiä ei voida käyttää sementoinnissa happamissa liuoksissa. Alumiinia on pidetty eräänä potentiaalisena korvaajana sinkille kullan sementoinnissa tiourea-, kloridi- ja tiosyanaattiliuoksista. Kullan sementointiin tiosulfaattiliuoksesta on ehdotettu kupari (I) -ionin käyttöä. Natriumboorihydridin käyttöä on tutkittu kullan saostukseen happamasta tiourea-, tiosulfaatti- ja kloridiliuoksesta. Saostusprosessi on erittäin nopea ja natriumboorihydridi on selektiivinen sekä kullalle että hopealle. Natriumboorihydridin käyttöä puoltaa myös alhaiset reagenssikustannukset. Aktiivihiltä voidaan käyttää kullan adsorbointiin kloridi- ja tiosyanaattiliuoksille. Aktiivihilen adsorbointikyky laskee käytettäessä sitä tiourealiuoksessa. Aktiivihilen käyttö ei sovellu kullan adsorbointiin tiosulfaattiliuoksesta. Ioninvaihtoa voidaan hyödyntää kullan ionisaostuksessa halidi-, tiosulfaatti- ja tiourealiuoksesta. Kulta voidaan talteenottaa elektrolyysillä ainakin syanidi- ja kloridiliuoksista. (Marsden & House, 2006)

Syed (2012) esittelee tutkimuksessaan kirjallisuudessa esitettyjä talteenottomenetelmiä kullalle. Syedin mukaan menetelmiä on testattu paljon sekä syanidilla että syanidin korvaavilla liuoksilla. Lun & Xun (2016) mukaan piirilevyromun hydrometallurgisissa prosesseissa erityisesti ioninvaihtoa, elektrolyysiä ja adsorptiota on sovellettu kullan talteenotossa liuotussysteemistä. Sheng & Etsell (2007) käyttivät tutkimuksessaan rautasulfaattia kullan sementointiin kuningasvesiliuoksesta. Quinet *et al.* (2005) käyttivät aktiivihiltä kullan adsorbointiin syanidiliuoksesta. Behnamfard *et al.* (2013) käyttivät tutkimuksessaan erinomaisin tuloksin natriumboorihydridiä piirilevyromun hydrometallurgisessa prosessoinnissa kullan ja hopean saostamiseen tiourealiuoksesta ja palladiumin saostukseen kloridiliuoksesta. Tutkijoiden mukaan natriumboorihydridiä käytettäessä raudan saostuminen oli erittäin pientä, vaikka tutkitussa liuoksessa rautapitoisuus oli erittäin suuri (Behnamfard, et al., 2013).

Kamberović *et al.* (2011) sekä Beolchini *et al.* (2013) esittävät tutkimuksissaan ehdotelman piirilevyromun kaupalliselle prosessoinnille hydrometallurgisin menetelmin. Molempien tutkimusryhmien esittämässä ehdotelmassa kullan talteenottoon tiourealiuoksesta suositellaan sinkillä sementointia. Beolchinin *et al.* (2013) mukaan kullan sementointi sinkillä johti lopputuotteen huomattavaan epäpuhtauteen.

5.5 Kullan massataseeseen liittyvät haasteet hydrometallurgisessa prosessoinnissa

Cutlerin & Eksteenin (2006) mukaan saanto kuparin hydrometallurgisessa liuotuksessa voidaan arvioida yhtälön (11) mukaisesti.

$$R = \frac{p^*(\bar{f}-\bar{t})}{\bar{f}^*(p-\bar{t})} * 100\% \quad (11)$$

missä R on metallin saanto

$\bar{f}$ on syötteessä olevan metallin keskimääräinen pitoisuus

p on tuotteessa olevan metallin pitoisuus

$\bar{t}$ on jätteessä olevan metallin keskimääräinen pitoisuus

Cutlerin & Eksteenin (2006) mukaan yhtälön (11) käyttö on perusteltua ja sitä voidaan käyttää jatkuvatoimisissa prosesseissa. Menetelmän käyttö vaatii varianssien ja virheiden luotettavaa arviointia ja luotettavaa näytteenottoa erityisesti syötteen osalta. Tutkijoiden esittämässä esimerkissä menetelmän käytöllä kuparin saannon laskemisessa voidaan saavuttaa hyvin alhaisia virhearvioita. Tutkijoiden mukaan menetelmä tarjoaa pohjan laskemille, jossa on käytettävissä yhä enemmän tietoa eri materiaalivirtojen sisällöstä (Cutler & Eksteen, 2006). Arvioitaessa Cutlerin & Eksteenin esittämää kaavaa kullan saannon laskentaan korostuvat erityisesti haasteet luotettavasta kullan pitoisuuksien arvioinnista.

Kullan pitoisuuden määrittämiseen on olemassa useita menetelmiä, joista fire assay -menetelmä on pisimpään käytössä ollut. Analyysimenetelmillä on kullan pitoisuuden selvittämiseksi tietyt määritysrajat. Useissa menetelmissä on haasteina muiden alkuaineiden läsnäolo, joka häiritsee kullan analyysiä. Fire assay -menetelmää pidetään eräänä luotettavimpana menetelmänä kullan pitoisuuden määrittämiseen kiintoaineesta. Fire assay -menetelmän määritysraja kullalle on 0,1-50 grammaa tonnissa. Kullan pitoisuuden määrittäminen liuoksista voidaan tehdä useilla menetelmillä, joista eräitä käytetyimpiä ovat AAS- ja ICP-menetelmät. (Marsden & House, 2006) AAS- menetelmä perustuu atomien valoa absorboivan aallonpituuden hyödyntämiseen, jolloin jokaiselle alkuaineelle on määritettävissä tietty aallonpituus, jolla se absorboi valoa. (Khopkar, 1998) AAS- menetelmällä kullan pitoisuuden määritysraja ovat noin 10 mikrogrammaa litrassa ja ICP-MS menetelmällä määritysraja on 0,07 mikrogrammaa litrassa. AAS -menetelmä on ICP -menetelmiä herkempi muiden alkuaineiden aiheuttamalle häiriölle. Analyysimenetelmien epävarmuuden lisäksi myös inhimilliset ja laitteiston aiheuttamat epävarmuustekijät lisäävät riskiä huonoihin tuloksiin. (Marsden & House, 2006) Fire assay -menetelmä ja ICP- menetelmät, joita ovat sekä ICP-OES että ICP-MS, on esitelty tarkemmin luvun 6 kappaleessa 6.2.

II KOKEELLINEN OSA

6 Materiaalit ja menetelmät

Tämän diplomityön kokeellisessa osassa pyrittiin selvittämään sekä kullan liukenemista piirilevyromun esikäsittelyssä syntyneestä pölystä kuningasvedellä että kullan massataseen liuotuksen ja liospuhdistuksen vaiheissa. Massataseen selvittämiseksi osassa kokeita suoritettiin liuotusreaktorin erillinen tyhjän reaktorin liuotus, jonka tavoitteena oli selvittää reaktorin seinämiin mahdollisesti pelkistyneen kullan määrä. Liuotuskokeiden raaka-aineina toimivat käsittelemätön ja esikäsitelty piirilevyromu. Esikäsittelemisenä toimivat vaahdotus ja esiliuotus. Esikäsittelemisen tavoitteena oli selvittää esikäsittelemisen vaikutusta kullan liuotukseen. Tässä luvussa esitellään liuotuskokeissa käytetyt raaka-aineet, esikäsittelemismenetelmät, koemenetelmät, analyysimenetelmät.

6.1 Tutkittu raaka-aine

Liuotuskokeissa tutkittava materiaali oli piirilevyromun murskausprosessissa syntyneestä pölyä. Materiaali on erittäin hienojakoista ja ulkonäöltään harmaata. Materiaali vaikutti erittäin tasalaatuiselta, eikä siinä ollut havaittavissa selkeitä jäämiä metalleista visuaalisen tarkastelun perusteella.

6.2 Näytteen esikäsitteily

6.2.1 Näytteen jako

Kaikkia näytteelle tehtäviä tutkimuksia varten näyte homogenisoitiin jakamalla se osiin. Näytteen jaon tavoitteena oli jakaa näyte edustaviin osiin ja varmistaa, että kulta ei ollut jakautunut epätasaisesti. Näyte jaettiin edustavasti kahdeksaan osaan käyttäen automaattista pyörivää jakolaitetta (Fritsch Rotary Sample Divider Laborette 27). Kaikki kahdeksan osanäytettä säilöttiin suljettuihin lasipulloihin, joista yhdelle suoritettiin partikkelikokoanalyysi.

6.2.2 Vaahdotus

Osana kullan massataseisiin ja liukenemiseen vaikuttavien parametrien tutkimista tehtiin ennen yhtä liuotuskoetta näytteen esikäsitteily vaahdottamalla. Vaahdotuksen pääasiallisena tavoitteena oli pienentää raaka-aineen orgaanisen aineen pitoisuutta, jonka avulla kullan liukenemiseen mahdollisesti vaikuttavan preg-robbing -ilmiön

esiintymistä pystyttäisiin vähentämään. Vaahdotuksen toisena tavoitteena oli rikastaa kultapitoisuutta ja pienentää rautapitoisuutta. Vaahdotuksessa käytetyt parametrit ovat esitetty taulukossa 9. Vaahdotuskokeita suoritettiin kaksi kappaletta ja niistä saadut vaahdotuksen alitteet yhdistettiin ja lähetettiin analysoitaviksi. Vaahdotus toteutettiin vaahdotuslaitteella (Outotec Labcell C014/2012).

Taulukko 9. Pölyn vaahdotuksessa käytetyt parametrit.

Vaahdotuksen parametri	Parametrin arvo
Kiintoainepitoisuus	16,7 %
Vaahdotusaika	30 min
Sekoitusnopeus	1 200 rpm
Hapensyöttö	3000 ml/min

6.2.3 Näytteen esiliuotus

Osana kullan massataseisiin ja liukenemiseen vaikuttavien parametrien tutkimista tehtiin ennen yhtä liuotuskoea näytteen esikäsittely esiliuotuksella. Näytteen esiliuotuksen tavoitteena oli tutkia perusmetallien pitoisuuksien pienenemisen vaikutusta kullan liukenemiseen panosliuotuskokeissa. Esiliuotuskokeet suunniteltiin kirjallisuusselvityksen perusteella. Esiliuotuksen tavoitteena oli poistaa perusmetalleja laajasti, jolloin menetelmäksi valittiin typpihappoliuotus (Oliveira, et al., 2009). Hapon konsentraatio ja näytteen kiintoainetiheys valittiin korkeaksi, sillä näillä parametreilla tulisi olla positiivinen vaikutus perusmetallien liukenemiseen (Kumar, et al., 2014). Esiliuotuskokeet suoritettiin taulukon 10 mukaisilla parametreilla.

Taulukko 10. Esiliuotuksessa käytetyt parametrit.

Esiliuotuksen parametri	Parametrin arvo
Hapon vahvuus	4 mol/l
Liuotusaika	4 h
Sekoitusnopeus	500 rpm
Liuotuslämpötila	50 °C
Kiintoainetiheys	200 g/l
Kiintoaineen massa	160 g
Liuosmäärä	800 ml

6.3 Koelaitteisto

Panosliuotuskokeet ja tyhjän reaktorin liuotuskokeet suoritettiin reaktoriliuotuskokeina. Panosliuotuskokeissa tutkittiin lämpötilan, happokonsentraation ja panoksen kultapitoisuuden vaikutusta sekä kullan liukenemiseen tiettyinä ajankohtana että kullan

massataseeseen. Massatasetta tutkivissa kokeissa suoritettiin erillinen panosliuotuskokeen jälkeinen tyhjän reaktorin liuotus. Tyhjän reaktorin liuotuksen tarkoituksena oli tarkastella kullan mahdollista pelkistymistä reaktorin seinämiin panosliuotuskokeen aikana. Jokainen tyhjän reaktorin liuotuskoe suoritettiin samoilla happokonsentraatio- sekä lämpötilaparametreilla kuin niitä edeltänyt panosliuotuskoe. Panosliuotuskokeiden liuotusajaksi määritettiin neljä tuntia ja tyhjän reaktorin liuotuskokeen liuotusajaksi yksi tunti. Liuotusaika määräytyi siten, että kaikki liuotuskokeet pystyttiin suorittamaan alku- ja loppuvalmisteluineen työpäivän aikana.

Liuotuskokeet suoritettiin vesivaippalämmitteisessä lasireaktorissa (Lenz LF100), jonka kokonaistilavuus oli 1000 millilitraa. Reaktoriin päälle asennettiin kokeen ajaksi lasikansi (Lenz). Lasikannen paikallaan pysyminen ja tiiviys varmistettiin puristimella (Lenz). Lasikannessa oli viisi kaulaa, joista yhteen oli asennettu kondensori, toisen kaulan läpi kulki sekoitin reaktoriin ja muut lasikannen kaulat suljettiin lasitulpilla. Kokeiden aikana suljetut lasikannen kaulat avattiin kokeen alussa näytteen sisään syöttöä varten ja näytteenoton ajaksi näytteenottoa sekä redox- ja pH-mittausta varten.

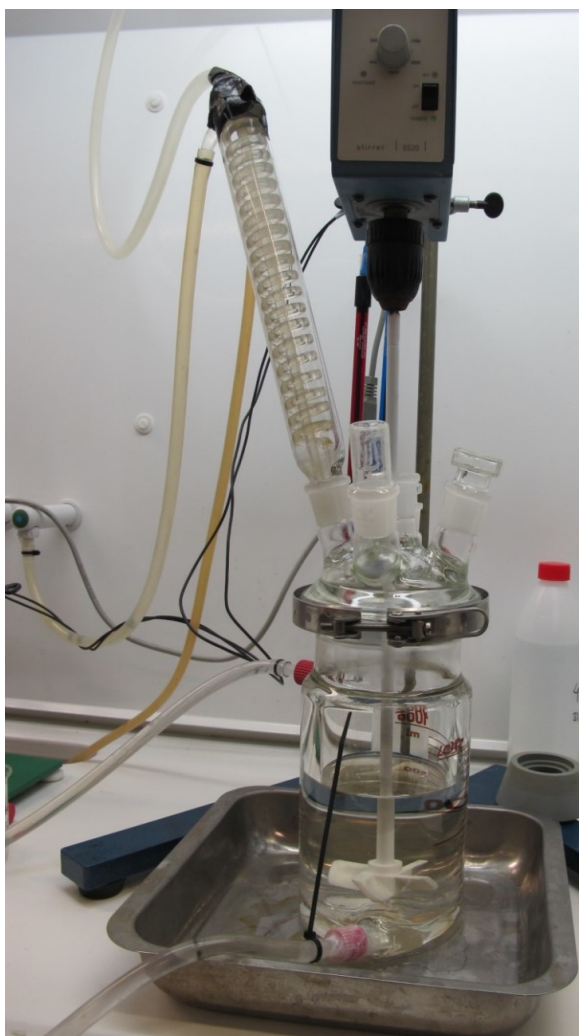
Vesi lämmitettiin ja lämpö ylläpidettiin lämmitetyn veden avulla. Vesi lämmitettiin lämmitettävällä termostaattihauteella (JULABO), josta vesi ohjattiin reaktorin vesivaipan alaosaan yläosaan ja yläosan kautta takaisin lämmittimelle. Kondensori oli Dimroth -kondensori (Lenz), johon asennettiin kylmävesikierto ja kondensorin yläkaulasta johdettiin kumiletku vetokaapin yläosaan. Kondensorin tehtävänä oli liuotuskokeen aikana vähentää haihtumista ja johtaa mahdolliset terveydelle vaaralliset kaasut turvallisesti ilmanvaihtoon.

Kaikissa liuotuskokeissa sekoitusnopeutena oli noin 500 rpm. Sekoitin oli nelilapainen potkurisekoittaja (COWIE), jonka teräsvahvisteinen lapa- ja varsiosa olivat päällystetty kuningasvedelle immuunilla PTFE -pinnoitteella. (Rabald, 1968, p. 81). Potkurisekoittaja oli kiinnitettynä sekoitusmoottoriin (Stuart Stirrer SS20). Sekoitusmoottori oli kiinni statiivissa, jonka avulla sekoitusmoottorin korkeutta säädeltiin. Sekoitusmoottorin korkeus pyrittiin pitämään kaikissa kokeissa samana, jolloin potkurisekoittajan etäisyys reaktorin pohjasta, joka oli noin 3 senttimetriä, pysyisi samana kaikissa kokeissa. Kierrosnopeus tarkistettiin kierrosnopeusmittarilla (Testo 465).

Kaikissa liuotuskokeissa redox-potentiaali, pH ja lämpötila mitattiin omilla antureillaan, jotka olivat kytkettyinä mittariin. Mittarina käytettiin moniparametrimittaria (Consort C3060). Redox-potentiaalin mittauksessa redox -elektrodina ja apuelektronina käytettiin kaliumkloridilla täytettyä redox -anturia (vs. Ag/AgCl) (Van London Co.). Liuoksen pH:n mittauksessa käytettiin pH-elektrodia (Van London Co.). Liuoksen lämpötilan mittaamiseen oli käytettävissä ainoastaan ruostumaton teräsvarainen lämpötila-anturi (Van London Co.). Ruostumattomalla teräksellä on huono korroosiokestävyys

kuningasvesiliuoksessa (Craig & Anderson, 1995, p. 167), jolloin lämpötilaa mitattiin ainoastaan lämmittimessä olevasta vedestä. Lämpötilan mittaustarkkuus oli heikko, mutta lämpötilan nousut kokeen aikana pystyttiin tunnistamaan.

Kaikissa liuotuskokeissa kiintoaineiden ja tiettyjen kokeissa käytettyjen apuvälineiden massat mitattiin tarkkuusvaa'alla. Tarkkuusvaakoja käytettiin kahta eri mallia riippuen mitattavan kappaleen painosta. Mitattavan kappaleen painon ollessa alle 230 grammaa, käytettiin tarkkuusvaakaa 1 (Sartorius AG). Mitattavan kappaleen painon ollessa yli 230 grammaa käytettiin tarkkuusvaakaa 2 (Mettler Toledo). Kaikki kiintoainenäytteet kuivattiin kuivausuunissa (WTB Binder) tasaisessa noin 50 °C lämpötilassa yli 24 tuntia. Liuotuskokeissa käytetty liuotusreaktori varusteineen on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Liuotuskokeissa käytetty liuotusreaktori varusteineen. Kuva: Pirkka Ollonqvist.

6.4 Koejärjestely

Liutuskokeissa käytetty kuningasvesi valmistettiin mittapulloon (BRAND), jonka kokonaistilavuus oli 1000 millilitraa. Panosliutuskokeissa ja tyhjän reaktorin liutuskokeissa käytetyn kuningasveden valmistukseen käytettiin typpihappoa (Merck), jonka vahvuus oli 65 %, ja suolahappoa (Merck), jonka vahvuus oli 37 %.

Kuningasvesi on suolahapon ja typpihapon sekoite suhteessa 3:1. Liutuskokeissa käytettiin veteen laimennettua kuningasvettä, jonka kokonaisvahvuudet olivat 32, 40 ja 48 %. Kuningasvesi valmistettiin lisäämällä mittapullon pohjalle noin 50 millilitraa ionivaihdettua vettä. Veden lisäyksen jälkeen mittapulloon mitattiin ensin suolahappoa ja sitten typpihappoa. Happojen lisäyksen jälkeen mittapullo täytettiin mittaan saakka ionivaihdetulla vedellä ja sekoitettiin huolellisesti. Kuningasveden valmistus tulee aina turvallisuussyistä toteuttaa lisäämällä ensin suolahappo ja sitten typpihappo (University of Illinois Division of Research Safety, 2016). Kuningasveden eri kokonaisvahvuuksilla lisätyn suolahapon ja typpihapon määrä on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Kuningasveden valmistuksessa käytettyjen happojen määrät

Kuningasveden kokonaisvahvuus (%)	Mitattu suolahapon määrä (ml)	Mitattu typpihapon määrä (ml)
32	254,99	65,01
40	318,74	81,26
48	382,49	97,51

Panosliutuskokeiden ja tyhjän reaktorin liutuskokeiden kaikki liuosnäytteet toimitettiin analysoitaviksi näytepulloissa. Näytepullot olivat lasipulloja (VWR Collection), joiden kokonaistilavuus oli 100 millilitraa. Kaikki panosliutuskokeiden ja tyhjän reaktorin liutuskokeiden aikana otetut näytteet, paitsi panosliutuskokeista otettujen anionien analyysin menevät näytteet, kestävästi typpihapolla, jonka vahvuus oli 65 %. Typpihapon määrä oli 0,25 millilitraa typpihappoa 50 millilitraan näytettä.

Kaikissa liutuskokeissa liutettava näyte mitattiin muovisella näytteenottolusikalla (VWR Collection) lasipullosta muovisiin punnitusastioihin (VWR Collection), joiden paino oli mitattu tarkkuusvaa'alla 1. Näytteen mittaaminen muovisiin punnitusastioihin tehtiin tarkkuusvaa'an 1 päällä. Näyte syötettiin reaktoriin lasisen pulverisuppilon (DURAN Group) avulla, jonka paino mitattiin ennen näytteen syöttöä ja jälkeen tarkkuusvaa'alla 2.

6.4.1 Panosliuotuskokeet

Kaikissa panosliuotuskokeissa kuningasvettä mitattiin reaktoriin 750 millilitraa. Hapon lisäämisen jälkeen reaktorin lämmitys ja sekoitus kytkettiin päälle. Reaktoriin mitattiin kokeen parametreista riippuen 45,55, 63,56, 71,09, 91,09 tai 136,64 grammaa näytettä. Todellinen reaktoriin mennyt näytemäärä saatiin vähentämällä mitatusta näytemäärästä punnitusastian ja pulverisuppiloon jäänyt näytemäärä.

Panosliuotuskokeiden aikana otettiin jokaisessa kokeessa kuusi noin 10 millilitran liuosnäytettä ajanhetkillä 5, 15, 30, 60, 120 ja 240 minuuttia kokeen alkamisesta. Esiliuotuskokeen aikana tehdyssä näytteenottotestissä huomattiin, että käytettävissä oleva 10 millilitran lasipipetti tukkeutui ja näin ollen panosliuotuskokeiden näytteenottovälineeksi valittiin käytettävissä oleva 50 millilitran täyspipetti (VWR Collection). Ennen jokaisen kokeen alkua täyspipettiin merkattiin tussilla noin 10 millilitraa vastaava merkki. Liuosnäytteiden liuosten liuostilavuus sekä kiintoainemäärä selvitettiin suodattamalla jokainen näyte ja mittaamalla suodatetun liuoksen tilavuus ja kuivatetun kiintoaineen massa.

Liuosnäyte suodatettiin posliinisella Büchner -suppilolla (VWR Collection) olevan suodattimen (Sartorius) läpi imupulloon (DURAN Group), jonne oli luotu tyhjiö vakuumpumpulla (VWR by Vacuubrand). Liuosnäytteiden suodatuksessa käytetyn Büchner -suppilon halkaisija oli 45 millimetriä ja imupullon kokonaistilavuus oli 100 millilitraa. Suodattimena käytettiin selluloosanitraattisuodatinta, jonka huokoskoko oli 0,45 mikrometriä. Jokaista suodatinta pienennettiin Büchner -suppiloon sopivaksi ja niiden massat mitattiin ennen käyttöä tarkkuusvaa'alla 1.

Suodatuksen jälkeen suodatettu liuos kaadettiin imupullosta mittalasiin (VWR Collection), jonka kokonaistilavuus oli 10 millilitraa. Liuosnäytteen liuoksen tilavuuden mittaamisen jälkeen liuos kaadettiin näytepulloon, johon mitattiin tarvittava määrä kestäväointiainetta. Näytteet lähetettiin analysoitavaksi kulan pitoisuuden määrittämiseksi liuosnäytteistä.

Suodatuksen jälkeen suodattimelle jäänyt kiintoaine pestiin asettamalla imupullo takaisin kiinni Büchner -suppiloon ja siinä olevaan suodattimeen. Imupulloon imettiin vakuumi vakuumpumpulla. Kiintoaineen pesu suoritettiin huuhtomalla näytteen tilavuuden selvittämiseen käytetty mittalasi, näytteenotossa käytetty lasipipetti ja dekanteri, johon oli kerätty redox- ja pH-antureihin jäänyt kiintoaine ja kaatamalla niistä vesi suodattimeen. Pesty kiintoaine siirrettiin ionivaihdetulla vedellä huuhtellen kiteytysmaljaan (VWR Collection), jonka massa oli mitattu tarkkuusvaa'alla 1, ja siirrettiin kuivausuuniin kuivumaan. Kuivauksen jälkeen kiintoaineen, matalan lasiastian ja suodatinpaperin yhteismassa mitattiin tarkkuusvaa'alla 1. Vähentämällä mitatusta

yhteismassasta suodatinpaperin ja matalan lasiastian massa saatiin laskettua liuosnäytteiden kiintoaineiden massat.

Viimeisen ja toiseksi viimeisen näytteenoton välissä suoritettiin panosliuotuskokeen lopetukseen liittyviä toimenpiteitä. Liuotusreaktorin viereen asetettiin identtinen pesureaktori sekoittimen ja lasikannen pesua varten. Pesureaktoriin mitattiin mittalasilla (VWR Collection), jonka kokonaistilavuus oli 1000 millilitraa, 300 millilitraa ionivaihdettua vettä. Iso posliininen Büchner -suppilo (VWR Collection), jonka halkaisija oli 210 millimetriä, asetettiin kiinni isoon imupulloon (VWR Collection), jonka kokonaistilavuus oli 10 litraa, ja suppilon päälle asetettiin suodatin (Sartorius). Suodattimena käytettiin selluloosa-asetaattisuodatinta, jonka huokoskoko oli 0,45 mikrometriä. Jokaista suodatinta pienennettiin isoon Büchner -suppilon sopivaksi ja niiden massat mitattiin ennen käyttöä tarkkuusvaa'alla 1. Imupulloon luotiin tyhjiö vakuumpumpun avulla.

Viimeisen näytteenoton jälkeen sekoitus, veden kierto lämmittimelle ja veden kierto kondensoriin, kytkettiin pois päältä. Kondensori irrotettiin ja siirrettiin pöydälle. Sekoitin kytkettiin irti sekoittajasta ja sekoittaja nostettiin statiivia pitkin ylös työtilan vapauttamiseksi. Liuotusreaktorin ja lasikannen välinen puristin irrotettiin ja laskettiin pöydälle. Sekoitin ja lasikansi nostettiin yhtäaikaaisesti ja siirrettiin liuotusreaktorin viereiseen reaktoriin, jolloin lasikansi asettui reaktorin päälle ja sekoitin putosi reaktorin pohjaa vasten. Liuotusreaktorissa kiinni olevista vesikiertoletkuista ylempi avattiin ja liuotusreaktoria nostettiin, jolloin vesivaippa saatiin tyhjennettyä takaisin lämmittimelle.

Liuoksesta suodatettiin kiintoaines kaatamalla liuos liuosreaktorista suodattimelle. Suodatuksen edistymistä ja valmistumista arvioitiin visuaalisesti. Suodatuksen jälkeen iso Büchner -suppilo irrotettiin isosta imupullost ja laskettiin pöydälle. Suodatettu liuos kaadettiin isosta imupullost mittalasiin (VWR Collection), jonka kokonaistilavuus oli 1000 millilitraa, suodatetun liuoksen lopputilavuuden selvittämiseksi. Suodatetusta liuoksesta otettiin alkuaineanalyysiä varten yksi yhteensä 60 millilitran näyte ja toinen yhteensä 90 millilitran näyte anionien määrittämistä varten. Näytteet otettiin näytepulloihin mittalasista 30 millilitran täyspipetillä (VWR Collection). Alkuaineanalyysin menevä näyte kestävästi tarvittavalla määrällä kestäväintiainetta. Anionien määrittämiseen menevää näytettä ei kestävästi. Näytteet lähetettiin analysoitaviksi

Suodatuksen jälkeen suodattimelle jäänyt kiintoaine pestiin asettamalla iso imupullo takaisin kiinni isoon Büchner -suppilon ja siinä olevaan suodattimeen. Isoon imupulloon imettiin tyhjiö vakuumpumpulla. Muoviseen pesupulloon (Thermo Fischer) mitattiin ionivaihdettua vettä niin, että pesupullo täyttyi. Täyden pesuvesipullon massa mitattiin tarkkuusvaa'alla 2. Pesuvesipullost suihkutettiin ionivaihdettua vettä liuotusreaktorin lasikanteen ja siinä oleville lasitulpile, jolloin niissä ollut kiintoaine valui pesuveden mukana pesureaktoriin. Huuhdeltu lasikansi ja lasitulpat laskettiin pöydälle.

Pesureaktorissa ollut sekoitin nostettiin ja huuhdeltiin pesuvesipullolla. Huuhdeltu sekoitin laskettiin pöydälle. Pesureaktorissa ollut vesi kaadettiin suodattimelle huuhdellen samalla pesureaktoria pesuvesipullolla, jolloin suurin osa kiintoaineesta valui pesuveden mukana suodattimelle. Tyhjä ja huuhdeltu pesuvesireaktori laskettiin pöydälle. Pesuvesipullo tyhjennettiin huuhtelemalla ison Büchner -suppilon seinämä. Tyhjän pesuvesipullon massa mitattiin tarkkuusvaa'alla 2. Suodattimelle jääneen kiintoaineen pesun jälkeen iso Büchner -suppilo irrotettiin isosta imupullosta ja laskettiin pöydälle. Pesuvesi kaadettiin isosta imupullosta mittalasiin (VWR Collection), jonka kokonaistilavuus oli 1000 millilitraa, suodatuksen jälkeisen kiintoaineen pesuveden tilavuuden selvittämiseksi. Pesuvedestä otettiin 30 millilitran lasipipetillä (VWR Collection) yhteensä 60 millilitran näyte näytepulloon, suodatuksen jälkeisen pesuveden kultapitoisuuden analysoimiseksi. Näyte kestävästi tarvittavalla määrällä kestäväintaiainetta.

Isossa Büchner -suppilossa olevasta suodattimesta kaavittiin kiintoaine muovisella näytteenottolusikalla (VWR Collection) kiteytysmaljaan (VWR Collection), jonka massa oli mitattu tarkkuusvaa'alla 1. Kaapimisessa käytetty näytteenottolusikka huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä, jolloin siihen jäänyt kiintoaine valui kiteytysmaljaan. Kiteytysmalja ja siinä oleva kiintoaines siirrettiin kuivatusuuniin kuivumaan. Kuivuneen kiteytysmaljassa olevan kiintoaineen massa mitattiin tarkkuusvaa'alla 1, jonka avulla saatiin laskettua kiintoaineen massa kokeen lopussa. Kiintoaineesta otettiin kolme eri näytettä ja näytteet lähetettiin analysoitaviksi.

Suodatin irrotettiin isosta Büchner -suppilosta ja laskettiin dekanterilasiin (VWR Collection), jonka kokonaistilavuus oli 500 millilitraa. Dekanterilasin pohjalle oli mitattu noin 100 millilitraa ionivaihdettua vettä. Suodattimelle jäänyt kiintoaines huuhdeltiin pesuvesipullolla tarkasti, jolloin kiintoaine valui dekanterilasiin. Huuhdeltu suodatin asetettiin kiteytysmaljaan (VWR Collection), jonka massa oli mitattu tarkkuusvaa'alla 1. Kiteytysmalja ja siinä oleva suodatin siirrettiin kuivatusuuniin kuivumaan. Kuivuneen kiteytysmaljassa olevan suodattimen massa mitattiin tarkkuusvaa'alla 1, jonka avulla saatiin laskettua suodattimen painon muutos kokeen aikana ja arvioitua mahdollisesti suodattimeen pelkistyneen kullan massaa.

Suodattimelle jäänyt kiintoaine suodatettiin posliinisella Büchner -suppilolla (VWR Collection), jonka halkaisija oli 200 millimetriä, olevan suodattimen läpi imupulloon (DURAN Group). Imupullon kokonaistilavuus oli 500 millilitraa ja sinne oli luotu tyhjiö vakuumpumpulla (VWR by Vacuubrand). Suodattimena käytettiin selluloosanitraattisuodatinta (Sartorius), jonka huokoskoko oli 0,45 mikrometriä. Jokaista suodatinta pienennettiin Büchner -suppilon sopivaksi ja niiden massat mitattiin ennen käyttöä tarkkuusvaa'alla 1. Suodatuksen jälkeen suodattimelle jäänyt kiintoaine ja

suodatin asetettiin kiteytysmaljaan (VWR Collection), jonka massa oli mitattu tarkkuusvaa'alla 1. Büchner -suppilo huuhdeltiin ja siihen jäänyt kiintoaine valui pesuveden mukana kiteytysmaljaan. Kiteytysmalja ja siinä oleva suodattimelle jäänyt kiintoaines ja suodatin siirrettiin kuivatusuuniin kuivumaan. Kuivuneen kiteytysmaljassa olevan kiintoaineen massa mitattiin tarkkuusvaa'alla 1, jonka avulla saatiin laskettua suodattimelle jääneen kiintoaineen massa.

6.4.2 Tyhjän reaktorin liuotuskokeet

Tyhjän reaktorin liuotuskokeet suoritettiin välittömästi eräiden panosliuotuskokeiden jälkeen. Tyhjän reaktorin liuotuskokeet tehtiin massataseen tarkan analyysin selvittämiseksi. Liuotusreaktori tyhjän reaktorin liuotusta edeltävässä tilassa on esitetty kuvassa 14 ja potkurisekoittaja tyhjän reaktorin liuotusta edeltävässä tilassa on esitetty kuvassa 15.



Kuva 14. Kuva reaktorista ennen tyhjän reaktorin liuotuskoetta. Kuva: Pirkka Ollonqvist.



Kuva 15. Kuva potkurisekoittajasta ennen tyhjän reaktorin liuotuskoetta. Kuva: Pirkka Ollonqvist.

Kaikissa tyhjän reaktorin liuotuskokeissa pestyyn liuotusreaktoriin mitattiin 900 millilitraa kuningasvettä. Hapon tilavuus valittiin, jotta voitiin varmistua hapon reagoinnista seinämiin mahdollisesti jääneeseen kultaan. Liuotusreaktoriin kytkettiin vesilämmitys ja huuhdellut liuosreaktorin lasikansi, puristin ja sekoitin. Sekoitin kytkettiin sekoitusmoottoriin. Sekoitusmoottoria laskettiin statiivilla, kunnes sekoittimen etäisyys reaktorin pohjasta oli sama kuin panosliuotuskokeissa. Tyhjän reaktorin liuotuskokeiden kestoksi määritettiin yksi tunti ja liuoksen redox-potentiaali sekä pH mitattiin ajanhetkinä 5, 15, 30 ja 60 minuuttia kokeen aloituksesta. Viimeisen redox-potentiaali- ja pH -mittauksen jälkeen suoritettiin samat toimenpiteet kuin panosliuotuskokeen loppumisen yhteydessä. Liuos suodatettiin samalla menetelmällä kuten panosliuotuskokeen liuos. Suodatuksen jälkeen suodatin asetettiin kiteytysmaljaan (VWR Collection), jonka massa oli mitattu tarkkuusvää'ällä 1. Kiteytysmalja, ja siinä oleva suodatin kiintoaineineen siirrettiin kuivatusuuniin kuivumaan. Imupullossa olevasta suodatetusta liuoksesta otettiin 30 millilitran täyspipetillä (VWR Collection) yhteensä 60 millilitran näyte näytepulloon reaktoriin jääneen kultapitoisuuden analysoimiseksi.

6.4.3 Kullan saannon ja massataseen laskenta

Kullan saanto tietyllä ajanhetkellä laskettiin jakamalla liuosnäytteessä olevan liuenneen kullan massan ja liuoksessa olevan liuenneen kullan massan summa tiettyä ajanhetkeä edeltävän ajanhetken liuoksessa jäljellä olevan liuenneen ja liukenemattoman kullan massalla ja saatu tulos kerrottiin 100 %:lla. Kullan saanto suodatuksen jälkeisestä loppuliuoksesta laskettiin jakamalla suodatuksen jälkeisen kiintoaineen kullan massa liuotussysteemissä jäljellä olevan liuenneen ja liukenemattoman kullan massalla ajanhetkellä 240 minuuttia kokeen alkamisesta.

Kullan massatase laskettiin vähentämällä kullan massasta kokeen alussa liuosnäytteiden aikana liuotussysteemistä poistuneen liuenneen ja liukenemattoman kullan massa, kullan massa panosliuotuskokeen jälkeen suodatetussa kiintoaineessa, kullan massa suodatuksen jälkeisessä loppuliouksessa, kullan massa suodatuksen jälkeisen kiintoaineen pesuvedessä ja reaktoriin jääneen kullan massa. Tuloksen ollessa negatiivinen oli liuotuskokeessa kultaa kadonnut ja tuloksen ollessa positiivinen oli kultaa ilmestynyt.

Kullan saanto eri ajanhetkillä laskettiin yhtälön (13) mukaisesti ja kullan saanto suodatuksen jälkeisestä loppuliouksesta laskettiin kaavan (14) mukaisesti. Liuotuskokeessa kadonneen tai ilmestyneen kullan massa laskettiin kaavan (15) mukaisesti. Kullan saannon ja massataseen laskenta on johdettu yhtälöissä (16)-(30). Kaikissa kullan saannon ja massataseen laskuissa käytetyissä yhtälöissä ajanhetkiä on merkitty yhtälön (12) mukaisesti.

$$t = i \quad (12)$$

missä t on näytteenottoaika, $t=5,15,30,60,120,240$ (min)

i on näytteenottoaikaa vastaava numero, $i=1,2,3,4,5,6$

$$S_i = \frac{m_{Au(nl)_i} + m_{Au(l)_i}}{m_{Au_{i-1}}} * 100\% \quad (13)$$

missä S_i on kullan saanto ajanhetkellä i

$m_{Au(nl)_i}$ on liuenneen kullan massa liuosnäytteessä ajanhetkellä i

$m_{Au(l)_i}$ on liuenneen kullan massa liouksessa ajanhetkellä i

m_{Au_i} on liuotussysteemissä olevan liuenneen ja liukenemattoman kullan massa, jota ei ole poistettu liuosnäytteiden yhteydessä, ajanhetkellä i

$$S_7 = \frac{m_{Au(s)_7}}{m_{Au_6}} * 100\% \quad (14)$$

missä S_7 on kullan saanto suodatuksen jälkeisestä loppuliouksesta

$m_{Au(s)_7}$ on kullan massa panosliuotuskokeen jälkeen suodatetussa kiintoaineessa

$$m_{Au(KADONNUT)} = m_{Au_0} - \sum_{i=1}^6 m_{Au(EXIT)_i} - m_{Au(s)_7} - m_{Au(l)_7} - m_{Au(l)_8} - m_{Au(l)_9} \quad (15)$$

missä $m_{Au(KADONNUT)}$ on liuotuskokeessa kadonneen tai ilmestyneen kullan massa.

$m_{Au(EXIT)_i}$ on liuosnäytteiden aikana liuotussysteemistä poistuneen liuenneen ja liukenemattoman kullan massa ajanhetkellä i

$m_{Au(l)_7}$ on kullan massa suodatuksen jälkeisessä loppuliouksessa

$m_{Au(l)_8}$ on kullan massa suodatuksen jälkeisen kiintoaineen pesuvedessä

$m_{Au(l)_9}$ on reaktoriin jääneen kullan massa

Kullan massa kokeen alussa laskettiin yhtälön (16) mukaisesti. Näytteen kultapitoisuudeksi oletettiin alkuperäiselle näytteelle analysoidun näytteen keskimääräinen kultapitoisuus ja esikäsitellyille näytteille analysoitu kultapitoisuus.

$$m_{Au_0} = m_{s_0} * c_{(Au)_0} \quad (16)$$

missä m_{Au_0} on kullan massa kokeen alussa

$c_{(Au)_0}$ on näytteen kultapitoisuus ennen liuotuskoetta

Liuenneen kultan määrä liuosnäytteessä eri ajanhetkillä laskettiin yhtälön (17) mukaisesti.

$$m_{Au(nl)_i} = c_{Au(nl)_i} * V_{nl_i} \quad (17)$$

missä $c_{Au(nl)_i}$ on kultan pitoisuus liuosnäytteen liouksessa ajanhetkellä i

V_{nl_i} on liuosnäytteen liouksen tilavuus ajanhetkellä i

Liuoksen haihtuma laskettiin yhtälön (18) mukaisesti. Haihtuman laskennassa kaiken liuoksen oletetaan tulleen suodattimen läpi liuospuhdistusvaiheessa.

$$V_H = V_{l_0} - V_{l_7} - \sum_{i=1}^6 V_{nl_i} \quad (18)$$

missä V_H on liuoksen haihtuma

V_{l_0} on liuoksen määrä kokeen alussa

V_{l_7} on suodatetun liuoksen lopputilavuuden

Liuoksen jäljellä oleva määrä eri ajanhetkillä laskettiin yhtälön (19) mukaisesti. Laskennassa otettiin huomioon liuoksen poistuminen liuosnäytteisiin ja liuoksen haihtuma, joka oletettiin tasaiseksi kokeen aikana.

$$V_{l_i} = V_{l_{i-1}} - V_{nl_i} - \frac{V_H}{6} \quad (19)$$

missä V_{l_i} on liuoksen jäljellä oleva määrä ajanhetkellä i

Kiintoaineen massanmuutos liuotuskokeen aikana laskettiin yhtälön (20) mukaisesti. Kiintoaineen massan laskennassa oletetaan, että kiintoaineen massa pienenee tasaisesti liuotuskokeen aikana.

$$\Delta m = m_{s_0} - m_{s_7} - \sum_{i=1}^6 m_{ns_i} \quad (20)$$

missä Δm on kiintoaineen massan muutos

m_{s_0} on kiintoaineen massa kokeen alussa

m_{s_7} on kiintoaineen massa kokeen lopussa

m_{ns_i} on liuosnäytteen kiintoaineen massa ajanhetkellä i

Liutuksessa olevan kiintoaineen jäljellä oleva massa eri ajanhetkillä laskettiin yhtälön (21) mukaisesti. Laskennassa huomioonotettavan kiintoaineen massanmuutoksen oletettiin pienenevän tasaisesti liuotuskokeen aikana.

$$m_{si} = m_{si-1} - m_{nsi} - \frac{\Delta m}{6} \quad (21)$$

missä m_{si} on liutuksessa jäljellä olevan kiintoaineen massa ajanhetkellä i

Liutussysteemissä olevan liukenemattoman kullan massa eri ajanhetkillä laskettiin yhtälön (22) mukaisesti.

$$m_{Au(s)i} = m_{Au_{i-1}} - (m_{Au(nl)i} + m_{Au(l)i}) \quad (22)$$

missä $m_{Au(s)i}$ on liutussysteemissä olevan liukenemattoman kullan massa ajanhetkellä i

Liuosnäytteiden aikana liutussysteemistä poistuneen liukenemattoman kullan massa eri ajanhetkillä laskettiin yhtälön (23) mukaisesti.

$$m_{Au(ns)i} = \frac{m_{nsi}}{m_{si-1}} * m_{Au(s)i} \quad (23)$$

missä $m_{Au(ns)i}$ on liuosnäytteiden aikana liutussysteemistä poistuneen liukenemattoman kullan massa ajanhetkellä i

Liuosnäytteiden aikana liutussysteemistä poistuneen liuenneen ja liukenemattoman kullan massa eri ajanhetkillä laskettiin yhtälön (24) mukaisesti.

$$m_{Au(EXIT)i} = m_{Au(ns)i} + m_{Au(nl)i} \quad (24)$$

Liutussysteemissä jäljellä olevan liunneen ja liukenemattoman kullan massa eri ajanhetkinä laskettiin yhtälön (25) mukaisesti.

$$m_{Au_i} = m_{Au_{i-1}} - m_{Au(EXIT)_i} \quad (25)$$

Kullan massa panosliutuskokeen jälkeen suodatetussa kiintoaineessa laskettiin yhtälön (26) mukaisesti.

$$m_{Au(s)_7} = m_{s_7} * c_{Au(s)_7} \quad (26)$$

missä $c_{Au(s)_7}$ on suodatetun kiintoaineen kultapitoisuus

Kullan massa suodatuksen jälkeisessä loppuliouksessa laskettiin yhtälön (27) mukaisesti.

$$m_{Au(l)_7} = V_{l_7} * c_{Au(nl)_7} \quad (27)$$

missä V_{l_7} on suodatuksen jälkeisen liuoksen määrä

$c_{Au(nl)_7}$ on kultan pitoisuus suodatuksen jälkeisessä loppuliouksessa.

Kullan massa suodatuksen jälkeisen kiintoaineen pesuvedessä laskettiin yhtälön (28) mukaisesti.

$$m_{Au(l)_8} = V_{l_8} * c_{Au(nl)_8} \quad (28)$$

missä V_{l_8} on suodatuksen jälkeisen kiintoaineen pesuveden tilavuus

$c_{Au(nl)_8}$ on kultan pitoisuus suodatuksen jälkeisessä pesuvedessä

Reaktoriin jääneen kullan massa laskettiin yhtälön (29) mukaisesti. Laskennassa huomioon otettava reaktorinliuotuksen lopputilavuus oletettiin samaksi kuin alkutilavuus. Haihtumaa ei otettu huomioon. Liuoksen todellista lopputilavuutta ei voitu mitata turvallisuustekijöistä johtuen.

$$m_{Au(l)_9} = V_{l_9} * c_{Au(nl)_9} \quad (29)$$

missä V_{l_9} on reaktorinliuotuksen liuoksen lopputilavuus

$c_{Au(nl)_9}$ on kullan pitoisuus reaktorinliuotuksen liuoksessa

Kullan massa kokeen lopussa laskettiin yhtälön (30) mukaisesti.

$$m_{Au_7} = m_{Au_0} - \sum_{i=1}^6 m_{Au(EXIT)_i} \quad (30)$$

missä m_{Au_7} on kullan massa kokeen lopussa

6.4.4 Muiden metallien saantojen laskenta

Panosliuotuskokeiden aikana otetuista liuosnäytteistä analysoitiin ainoastaan kullan pitoisuus, jolloin muiden metallien kinetiikkaa voidaan arvioida ainoastaan kirjallisuuden perusteella. Muiden metallien saannoksi oletettiin saanto loppuliuokseen. Saanto laskettiin yhtälön (31) mukaisesti, jossa eri metalleja on merkitty alaindeksillä X. Laskennassa on otettava huomioon, että liuosnäytteiden aikana poistuneiden metallien massaa ei ole huomioitu. Tulokset ovat suunta-antavia.

$$S_X = \frac{V_{l_7} * c_{X(nl)_7}}{m_{s_0} * c_{(X)_0}} \quad (31)$$

missä S_X on metallin saanto loppuliuoksesta.

V_{l_7} on suodatetun liuoksen lopputilavuus.

$c_{X(nl)_7}$ on metallin pitoisuus suodatuksen jälkeisessä loppuliuoksessa.

m_{s_0} on näytteen kiintoaineen massa kokeen alussa.

$c_{(X)_0}$ on näytteen metallipitoisuus ennen liuotuskoetta.

6.4.5 Redox-potentiaalin ja pH:n laskenta panosliuotuskokeissa

Redox-potentiaalia ja pH:ta mitattiin kaikissa panosliuotuskokeissa ajanhetkillä 5, 15, 30, 60, 120, 240 minuuttia kokeen alkamisesta. Redox-potentiaali mitattiin käyttämällä vertailuelektrodina hopeakloridielektrodiä. Luvun 9 kappaleessa 9.2 redox-potentiaalin tuloksia tarkastellaan suhteessa standardivetyelektrodiin. Alkuperäiset tulokset muutettiin olemaan suhteessa standardivetyelektrodin redox-potentiaalia käyttämällä yhtälöä (32), joka on tarkoitettu potentiaalin arvon muuttamiseen suhteesta hopeakloridiin suhteeseen standardivetyelektrodiin. (EDAQ, 2016).

$$E(\text{vs. SHE}) = E\left(\text{vs. } \frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}}\right) + 205 \text{ mV} - 0,73 \times (T - 25^\circ\text{C}) \quad (32)$$

missä $E(\text{vs. SHE})$ on redox-potentiaali verrattuna standardivetyelektrodiin

$E\left(\text{vs. } \frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}}\right)$ on redox-potentiaali verrattuna hopeakloridielektrodiin

T on lämpötila

6.5 Koesuunnitelma

Panosliuotuskokeet alkuperäiselle näytteelle suunniteltiin kolmen muuttujan faktorikokeina käyttäen Modde versio 11 -ohjelmistoa. Tutkittavia muuttujia olivat lämpötila, kuningasveden kokonaisvahvuus ja näytteen kultapitoisuus. Faktorikoesarja sisälsi kahdeksan koetta, joissa testattiin eri muuttujien ääriarvojen yhdistelmien vaikutusta lopputulokseen. Kahdeksan kokeen lisäksi faktorikoesarja sisälsi kolme toistokoetta keskipistearvoilla. Aikataulullisista syistä ja materiaalin riittävyyden vuoksi vaahdotuksen alitteelle ja toiselle esiliuotetulle näytteelle suoritettiin liuotuskokeet panosliuotuskokeiden faktorikoesarjan toistokokeiden parametreilla. Panosliuotuskokeiden faktorikoesarja ja esikäsitellylle näytteille suoritettut kokeet toteutettiin taulukon 12 mukaisesti.

Taulukko 12. Piirilevypölyn panosliuotuskokeiden koesuunnitelma.

Kokeen nimi	Näyte	Näytteen kultapitoisuus (ppm)	Liuotuslämpötila (°C)	Kuningasveden kokonais-vahvuus (%)	Kiintoainetiheys (g/l)
N1	Alkuperäinen	10	25	32	61
N2	Alkuperäinen	30	25	32	182
N3	Alkuperäinen	10	75	32	61
N4	Alkuperäinen	30	75	32	182
N5	Alkuperäinen	10	25	48	61
N6	Alkuperäinen	30	25	48	182
N7	Alkuperäinen	10	75	48	61
N8	Alkuperäinen	30	75	48	182
N9	Alkuperäinen	20	50	40	121
N10	Alkuperäinen	20	50	40	121
N11	Alkuperäinen	20	50	40	121
N12	Esiliuotuskoe 2	20	50	40	85
N13	Vaahdotus alite	20	50	40	95

Tiettyjen panosliuotuskokeiden jälkeen tehtiin tyhjän reaktorin liuotuskoe. Tyhjän reaktorin liuotuskokeet toteutettiin samoilla liuotuslämpötiloilla ja kuningasveden kokonaisvahvuudella kuin niitä edeltäneet panosliuotuskokeet. Tyhjän reaktorin liuotuskokeiden tavoitteena oli selvittää reaktorin seinämiin mahdollisesti pelkistyneen kullan määrä panosliuotuskokeen aikana. Tyhjän reaktorin liuotuskokeet toteutettiin taulukon 13 mukaisesti.

Taulukko 13. Piirilevypölyn panosliuotuskokeiden tyhjän reaktorin liuotuskokeiden koesuunnitelma.

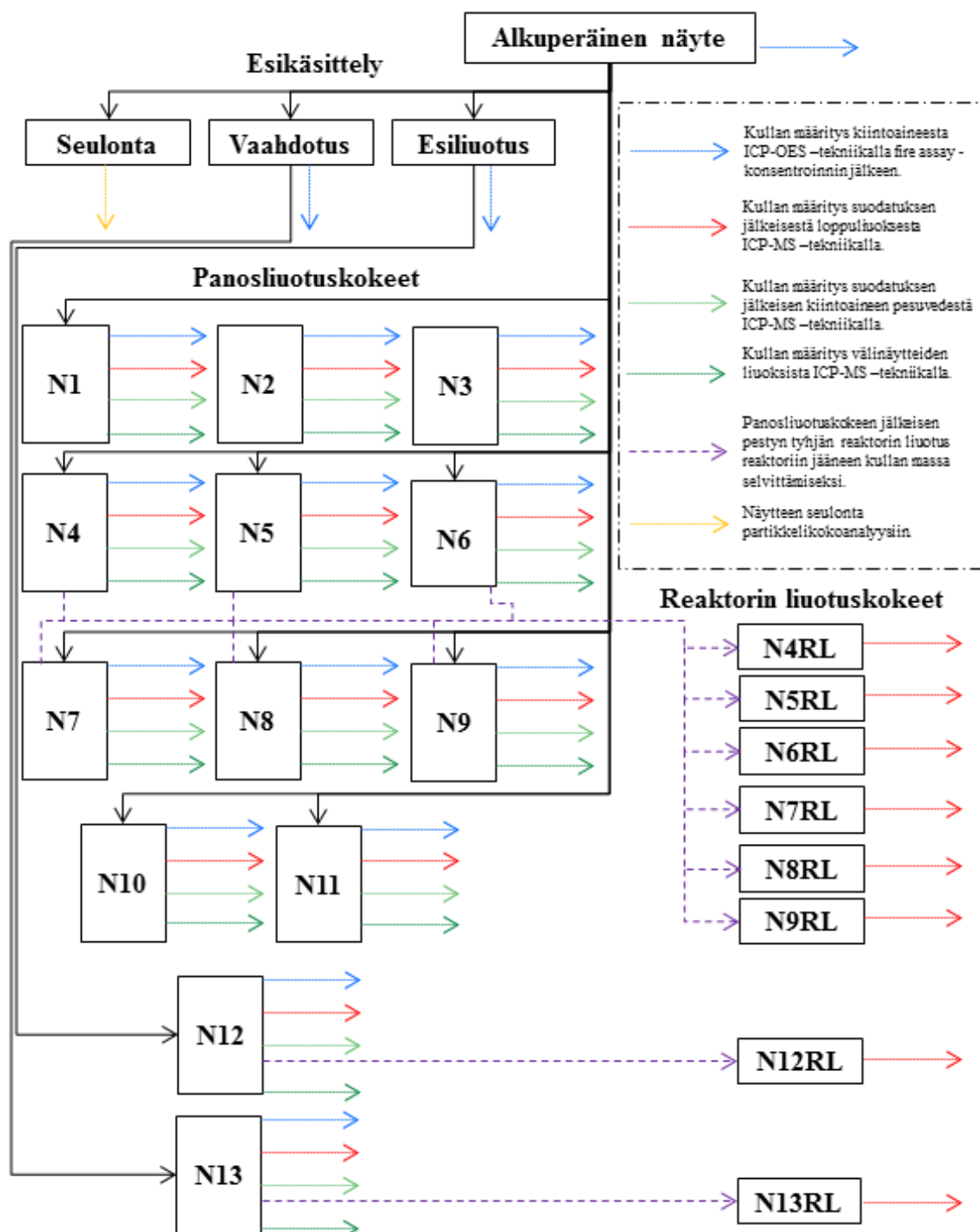
Kokeen nimi	Koetta edeltäneen liuotuskokeen nimi	Liuotuslämpötila (°C)	Kuningasveden kokonaisvahvuus (%)
N5RL	N5	25	32
N7RL	N7	75	32
N6RL	N6	25	48
N4RL	N4	75	48
N8RL	N8	75	48
N9RL	N9	50	40
N12RL	N12	50	40
N13RL	N13	50	40

Osasta panosliuotuskokeen loppunäytteistä lähetettiin seisotettu kestäväimätön näyte analysoitavaksi. Seisotuksen tavoitteena oli tutkia ajan vaikutusta kullan pysymiseen liuenneessa muodossa lasiastiassa. Näytteiden seisotuksen parametrit ovat esitetty taulukossa 14.

Taulukko 14. Valittujen loppuliuosnäytteiden seisotusten kesto.

Kokeen nimi	Loppunäytteen seisotuksen kesto (päivää)
N4	34
N7	40
N8	33

Koesuunnitelman prosessikaavio on esitetty kuvassa 16, johon on merkitty kullan massataseen määrittämisen menetelmät prosessin eri vaiheissa.



Kuva 16. Koesuunnitelman prosessikaavio. Kuva: Pirkka Ollonqvist.

6.6 Näytteiden analyysimenetelmät

Alkuperäisestä kiintoainenäytteestä, esikäsittelyvaiheen kiintoainenäytteistä ja kaikista liuotuskoevaiheen kiintoainenäytteistä tutkittiin orgaaninen kokonaishiilipitoisuus, laaja alkuainepitoisuus, 29-33 alkuaineen osalta, ja kultapitoisuus. Orgaanisen kokonaishiilipitoisuuden analysoi Kokemäen Vesistön Vesiensuojeluyhdistys ry SFS-EN 13137 method A -menetelmällä. Alkuaineanalyysin alkuaineiden osalta suoritti VTT Expert Services Oy puolikvantitatiivisella röntgenfluoresenssianalyysillä (XRF). Alkuaineanalyysi suoritettiin alkuperäiselle kiintoainenäytteelle 33, esikäsittelyvaiheiden kiintoainenäytteille 30 ja liuotusvaiheen kokeiden N1-N13 kiintoainenäytteille 29 alkuaineen osalta. Kultapitoisuuden analysoi Labtium Oy fire assay -menetelmällä, johon kuului fire assay – rikastus ja jalometallimääritys ICP-OES -tekniikalla fire assay -konsentroinnin jälkeen. Alkuperäisestä kiintoainenäytteestä kulta analysoitiin kolmella erillisellä mittauksella ja yhdellä toistomittauksella. Kaikista liuotuskoevaiheen liuosnäytteistä sekä suodatetun liuoksen kiintoaineen pesuvedestä Labtium Oy analysoi kultapitoisuuden ICP-MS -tekniikalla. Labtium Oy analysoi kaikista liuotuskoevaiheen loppunäytteistä sekä tyhjän reaktorin liuotuskokeiden loppunäytteistä alkuainepitoisuuden liuoksessa 35 alkuaineen osalta joko ICP-MS tai ICP-OES -menetelmällä ja anionien pitoisuuden liuoksessa kolmen anionin osalta SFS-EN-ISO 10304-1 -menetelmällä.

Fire assay -menetelmä perustuu analysoitavan näytteen rikastamiseen tietyillä lisäaineilla, kuten lyijyllä, mitä seuraa korkean lämpötilan kuumennus. Kallan ja lisäaineen muodostama metalliseos jatkokäsittellään liuottamalla kuningasveteen, josta kultapitoisuus voidaan analysoida. (Marsden & House, 2006) ICP-OES -menetelmässä luodaan ICP -purkaus, jossa luodaan plasmaa argon -kaasun avulla. Näytteen atomit tai ionit säteilevät jokaiselle alkuaineelle ominaista valoa tietyllä aallonpituudella, joka saadaan aikaan ICP -purkauksella. (Wang, 2004) ICP-MS -menetelmässä hyödynnetään plasmaa, joka saadaan aikaan samalla menetelmällä kuin ICP-OES -menetelmässä. ICP-MS menetelmässä näyte ionisoidaan, jonka jälkeen ionisoitu näyte pystytään analysoimaan hyvin tarkasti massaspektrometrissa. (Thomas, 2004) XRF -menetelmässä näytteeseen ohjataan röntgensäteilyä, jolloin ionit säteilevät valoa jokaiselle alkuaineelle ominaisella aallonpituudella. Säteilevää valoa voidaan analysoida kvalitatiivisesti suoraan tuloksista tai kvantitatiivisesti vertaamalla tuloksia tunnettuihin referenssiarvoihin. (Mantler, 2006)

Partikkelikokoanalyysi toteutettiin seulomalla seulontalaitteella (Retsch AS 300). Partikkelikokoanalyysin suoritti VTT Oy.

7 Tulokset ja tulosten käsittely

Tässä luvussa on esitetty liuotuskokeiden aikana saadut tulokset. Panosliuotuskokeiden saannon ja massataseen laskuissa käytettyjen parametrien arvot eri kokeiden osalta on esitetty liitteen 1 taulukoissa 1, 2, 3, 4, 5, 6 ja 7. Panosliuotuskokeiden suodatuksen jälkeisten loppuliustosten alkuainepitoisuudet eri kokeiden osalta on esitetty liitteen 1 taulukoissa 8, 9 ja 10. Panosliuotuskokeiden suodatuksen jälkeisten kiintoaineiden alkuainepitoisuudet on esitetty liitteen 1 taulukoissa 11 ja 12.

7.1 Syötteen karakterisointi

Syötteen partikkelikokoanalyysi on esitetty taulukossa 15. Merkittävä osa, noin 76 prosenttia, pölystä oli raekooltaan alle 0,125 millimetriä. Käytössä olleilla seuloilla ei ollut mahdollista selvittää alle 0,125 millimetrin osuuden raekokojakaumaa.

Taulukko 15. Käsittelemättömän pölyn partikkelikokoanalyysin tulokset.

Seulakoko (mm)	Seulalle jäänyt osuus (%)
0,5	0,22
0,355	2,81
0,25	4,56
0,125	16,90
<0,125	75,51

Alkuperäisen ja esikäsiteltyjen syötteiden alkuaineanalyysi on esitetty taulukossa 16. Alkuperäinen pölynäyte koostui pääasiassa orgaanisen hiilen, raudan ja piin yhdisteistä. Näyte sisälsi lisäksi muun muassa bariumin, alumiinin, kalsiumin, tinan, kuparin, mangaanin ja lyijyn yhdisteitä. Alkuperäisen pölynäytteen kultapitoisuus laskettiin kolmen tuloksen keskiarvona. Vaahdotuksen alitteessa orgaanisen hiilen pitoisuus laski ainoastaan hieman ja useiden muiden alkuaineiden pitoisuudet kasvoivat. Kullan pitoisuus kasvoi vaahdotuksen alitteessa. Esiliuotuskokeen liuotusjäännöksessä orgaanisen hiilen pitoisuus kasvoi ja useiden muiden alkuaineiden pitoisuudet laskivat. Esiliotuksessa kullan pitoisuus kasvoi.

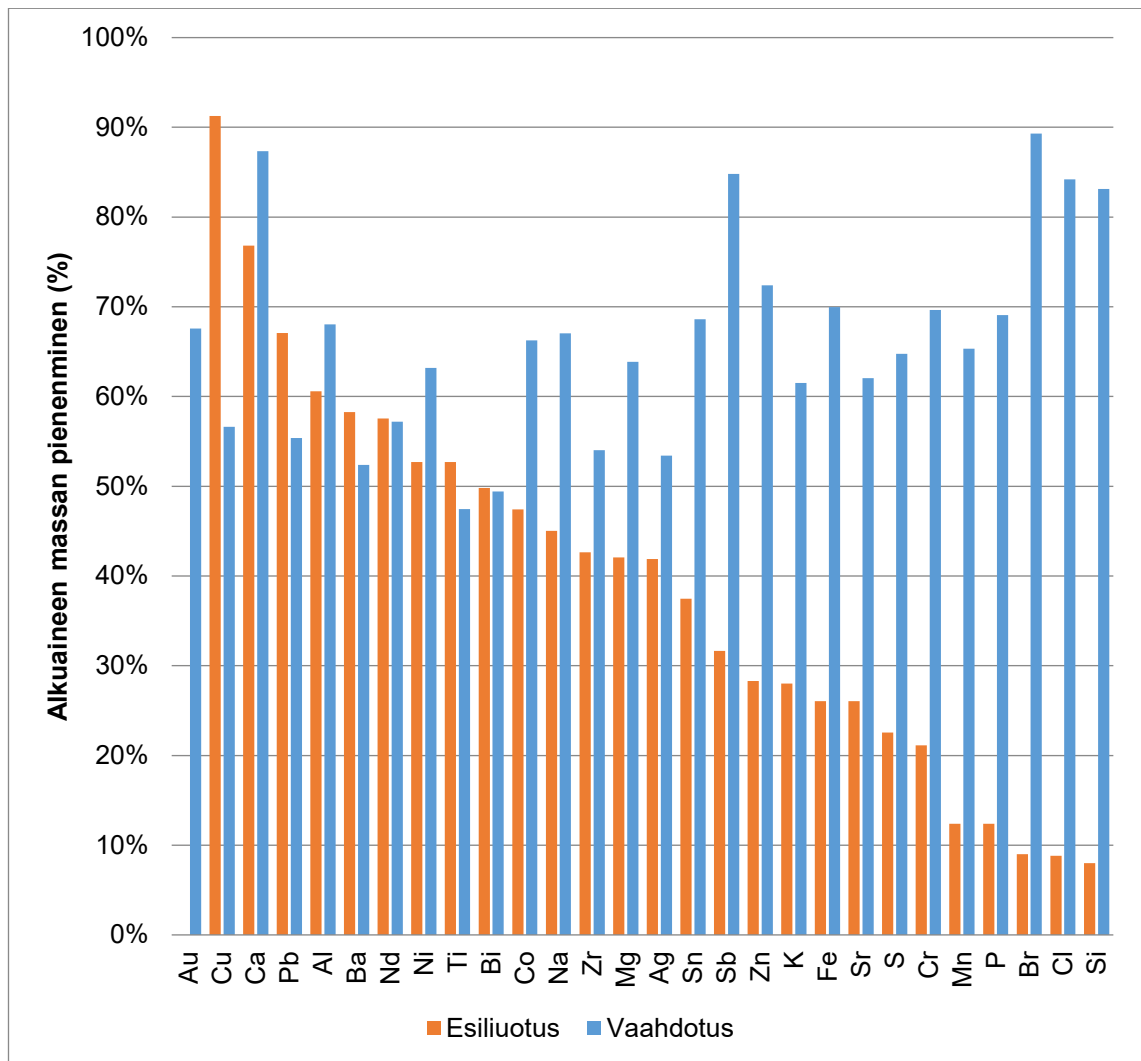
Taulukko 16. Alkuperäisen näytteen, esiliuotetun näytteen ja vaahdotuksen alitteen alkuainepitoisuudet.

Alkuaine	Alkuainepitoisuus		
	Alkuperäinen näyte (%)	Vaahdotuksen alite (%)	Esiliuotuskokeen liuotusjäännös (%)
Hopea	0,19	0,35	0,14
Alumiini	3,8	4,8	1,9
Kulta	0,016	0,021	0,024
Barium	5,1	9,6	2,7
Vismutti	0,11	0,22	0,07
Bromi	1,3	0,55	1,5
TOC	17	15	19
Kalsium	3,4	1,7	1
Kloori	0,32	0,2	0,37
Koboltti	0,03	0,04	0,02
Kromi	0,05	0,06	0,05
Kupari	2,8	4,8	0,31
Rauta	16	19	15
Kalium	0,23	0,35	0,21
Magnesium	0,49	0,7	0,36
Mangaani	2,7	3,7	3
Molybdeeni	-	EM	EM
Natrium	0,33	0,43	0,23
Niobium	0,07	0,06	0,1
Neodyymi	0,13	0,22	0,07
Nikkeli	1,1	1,6	0,66
Fosfori	0,09	0,11	0,1
Lyijy	1,7	3	0,71
Palladium	0,02	0,03	-
Rikki	0,56	0,78	0,55
Antimoni	0,15	0,09	0,13
Pii	12	8	14
Tina	2,9	3,6	2,3
Strontium	0,16	0,24	0,15
Titaani	1,3	2,7	0,78
Yttrium	0,02	0,03	-
Sinkki	2,2	2,4	2
Zirkonium	0,22	0,4	0,16

"EM" ei mitattu

"-" pitoisuus alle määrittäysrajan

Esiliuotuskoe numero 2:ssa mitattiin näytteen kokonaismassan pienentyneen 21 % ja vaahdotuksen alitteessa 75 %. Vaahdotuksen alitteessa useiden alkuaineiden massat pienenevät yli 60 % ja esiliuotuksessa 40 %. Vaahdotuksen ylitteeseen siirtyi yli 60 % kullan massasta. Esiliuotuksen ja vaahdotuksen vaikutukset näytteen valittujen alkuaineiden massojen pienenemiseen on esitetty kuvassa 17.

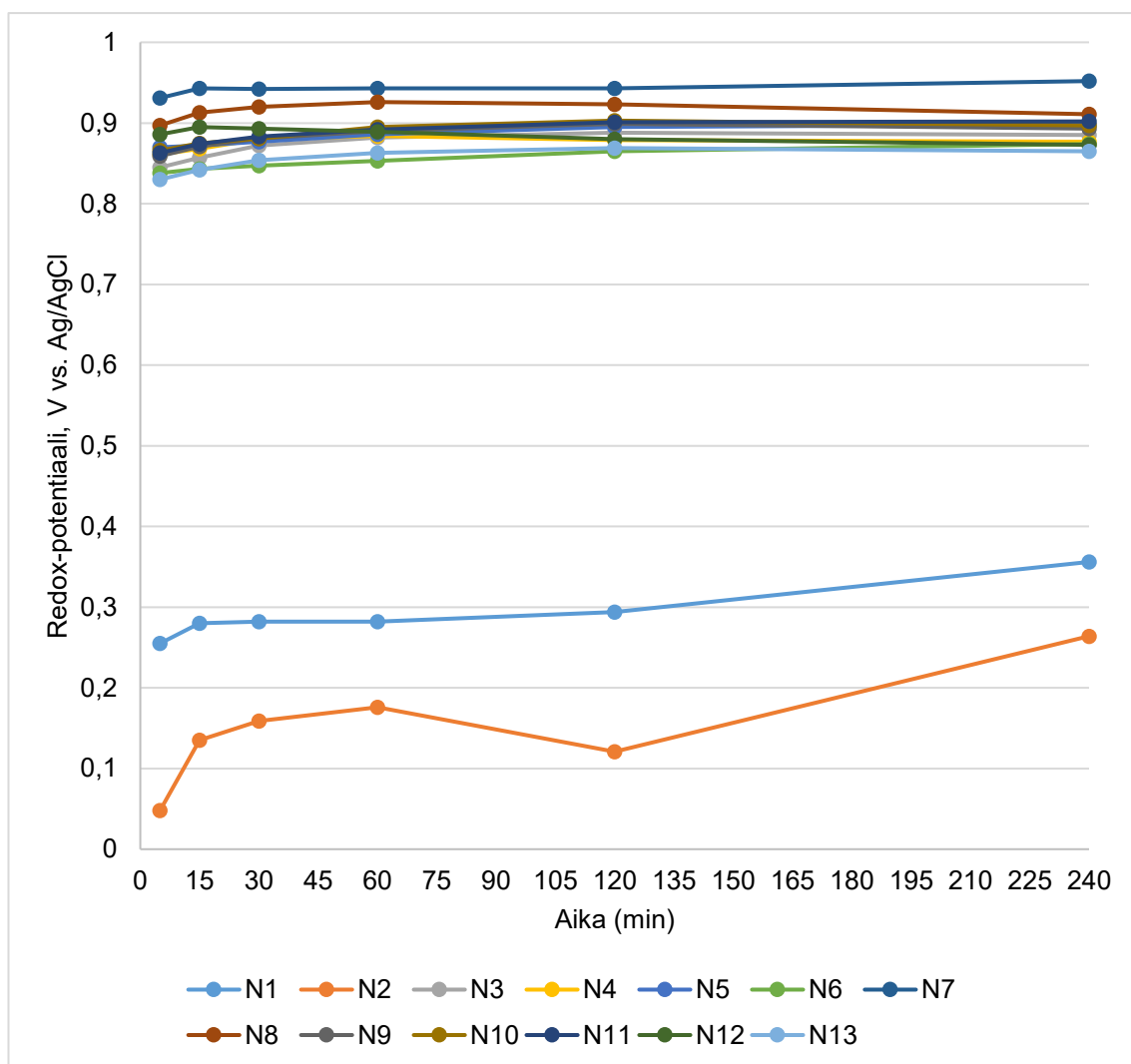


Kuva 17. Esiliuotuksen ja vaahdotuksen vaikutukset näytteen alkuaineiden massojen prosentuaaliseen pienentymiseen.

7.2 Liutuskokeiden tulokset

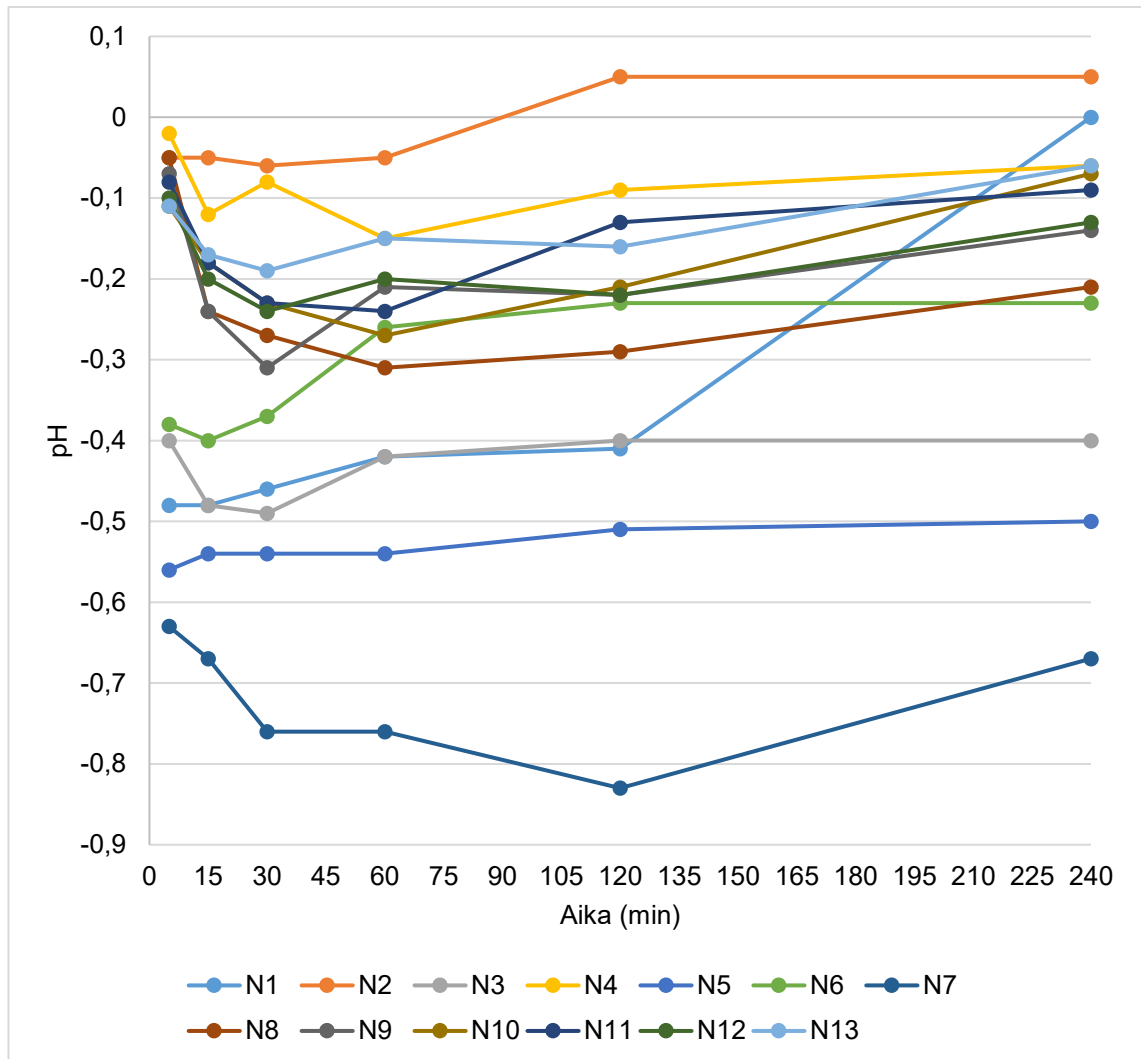
7.2.1 Redox-potentiaali ja pH panosliuotuskokeissa

Panosliuotuskokeiden aikana eri ajanhetkillä mitatut redox-potentiaalin arvot on esitetty kuvassa 18. Kuvasta 18 nähdään, että redox-potentiaalit pysyttelivät kokeita N1 ja N2 lukuun ottamatta kaikissa panosliuotuskokeissa välillä 800–1000 mV (vs. Ag/AgCl) välillä kokeiden alusta loppuun. Kokeiden N1 ja N2 redox-potentiaalit olivat selvästi muita kokeita pienemmät. Kokeissa N1 ja N2 käytetyn kuningasveden kokonaisvahvuus oli 32 %, joka oli matalin käytetyistä kokonaisvahvuuksista.



Kuva 18. Redox-potentiaalien arvot eri ajan hetkillä piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeissa N1-N13. Koeolosuhteet selitetty taulukossa 12.

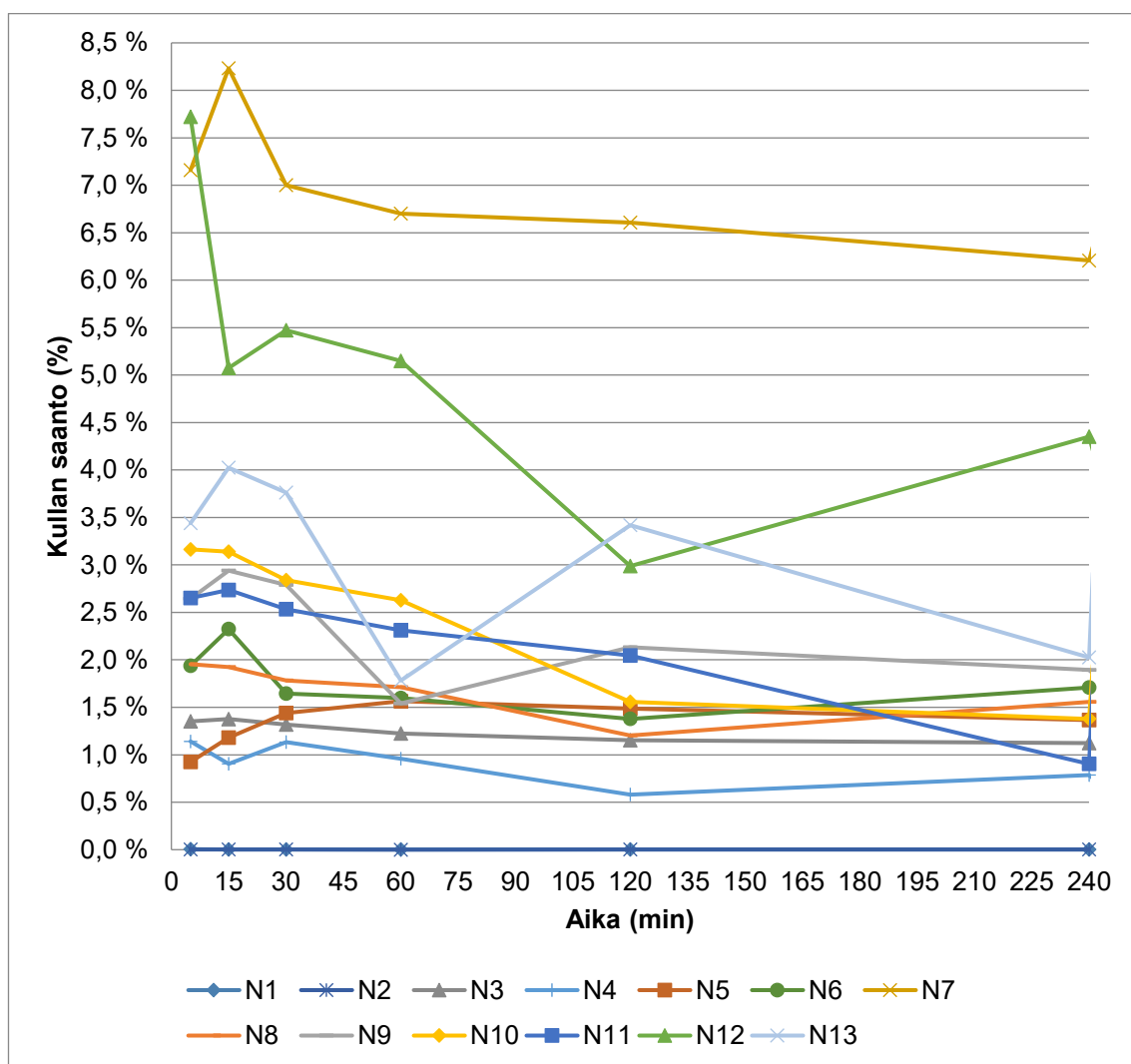
Panosliuotuskokeiden aikana eri ajanhetkillä mitatut pH-arvot on esitetty kuvassa 19. Kuvasta 19 nähdään, että koetta N2 lukuun ottamatta pH-arvo pysyi kaikissa panosliuotuskokeissa alle arvon 0 ja ainoastaan kokeessa N1 pH-arvo muuttui merkittävästi kokeen aikana.



Kuva 19. pH -arvot eri ajan hetkillä piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeissa N1-N13. Koeolosuhteet selitetty taulukossa 12.

7.2.2 Kullan saanto panosliuotuskokeissa

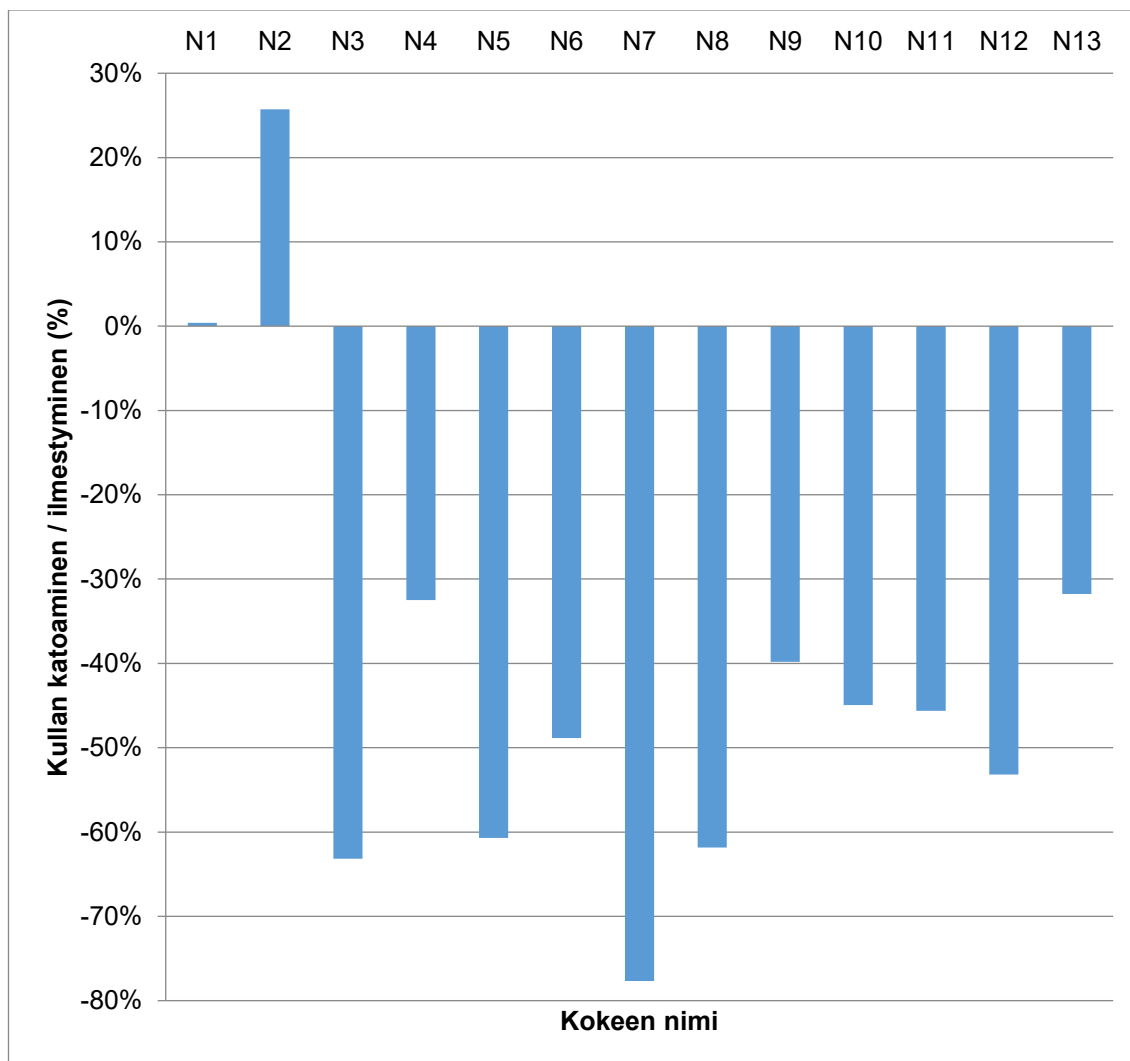
Kullan saannot liuenneiden kultapitoisuuksien perusteella kaavojen (13) ja (14) mukaan laskettuna on esitetty kuvassa 20. Kuvaa 20 tutkittaessa huomataan, että kullan saannot panosliuotuskokeissa pysyttelivät kokeita N7 ja N12 lukuun ottamatta alle neljässä prosentissa. Kokeissa N1 ja N2 kullan saannot pysyttelivät erittäin matalina ja korkeimmat saannot saatiin kokeissa N7 ja N12. Kullan saannossa on lisäksi havaittavissa, useiden kokeiden osalta, saannon hetkellinen nousu jota seuraa tasainen lasku.



Kuva 20. Kullan saanto eri ajan hetkillä piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeissa N1-N13. Koeolosuhteet selitetty taulukossa 12.

7.2.3 Kullan massatase liuotuskokeissa

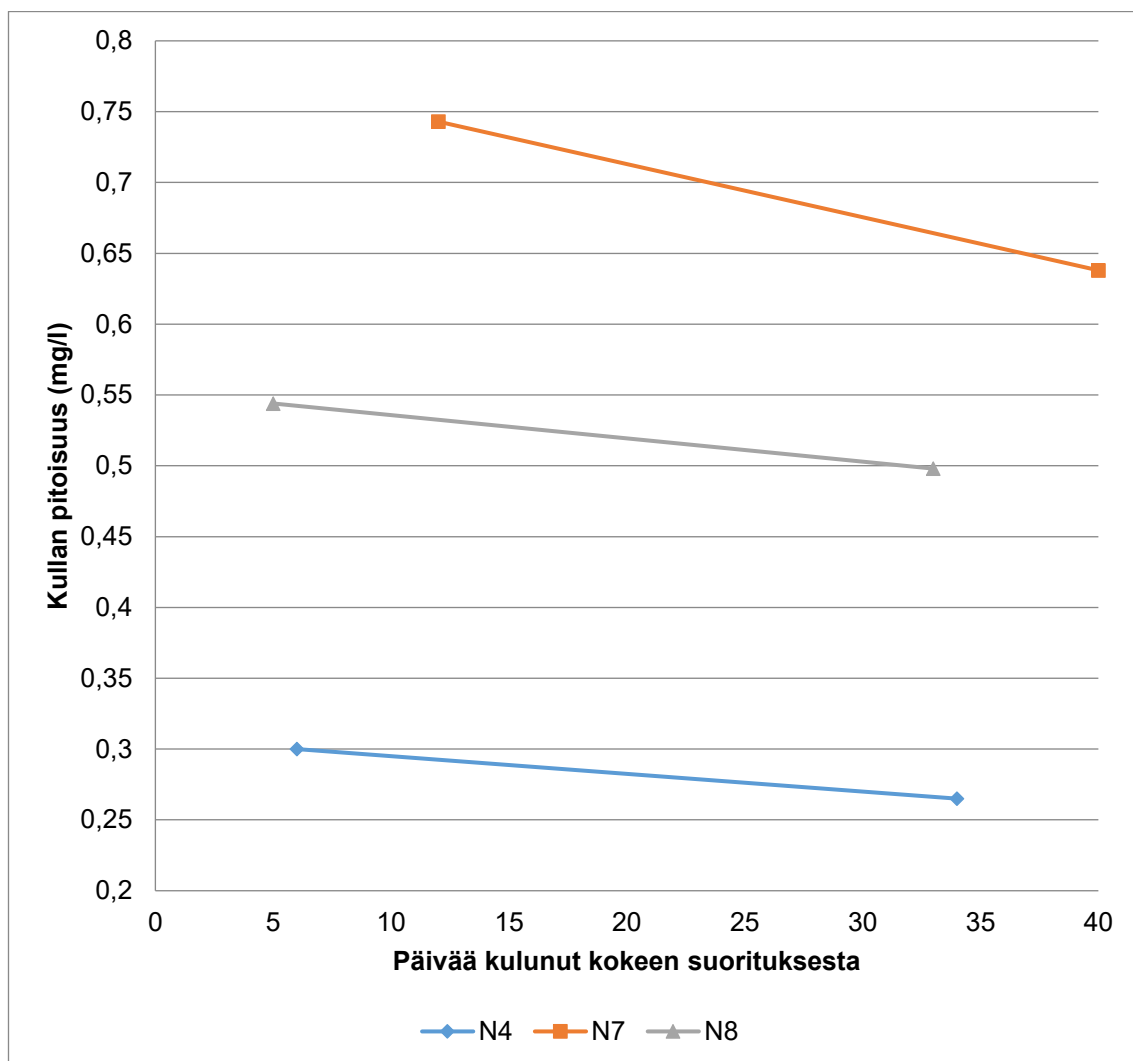
Kullan massataseen laskennassa käytettyjen parametrien arvot on esitetty tarkemmin liitteen 1 taulukoissa 1, 2 ja 35. Suurimmassa osassa kokeista kultaa katosi massataseesta 30-60 %. Kultaa katosi eniten kokeessa N7 ja kultaa ilmestyi massataseeseen kokeessa N2. Kullan prosentuaalinen katoaminen tai ilmestyminen massataseeseen panosliuotuskokeissa on esitetty kuvassa 21. Kuvassa 21 kullan katoaminen on merkitty negatiivisena arvona ja ilmestyminen positiivisena arvona.



Kuva 21. Kullan katoaminen / ilmestyminen piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeissa N1-N13. Koeolosuhteet selitetty taulukossa 12.

7.2.4 Kullan pitoisuuden muutos seisotetuissa loppunäytteissä

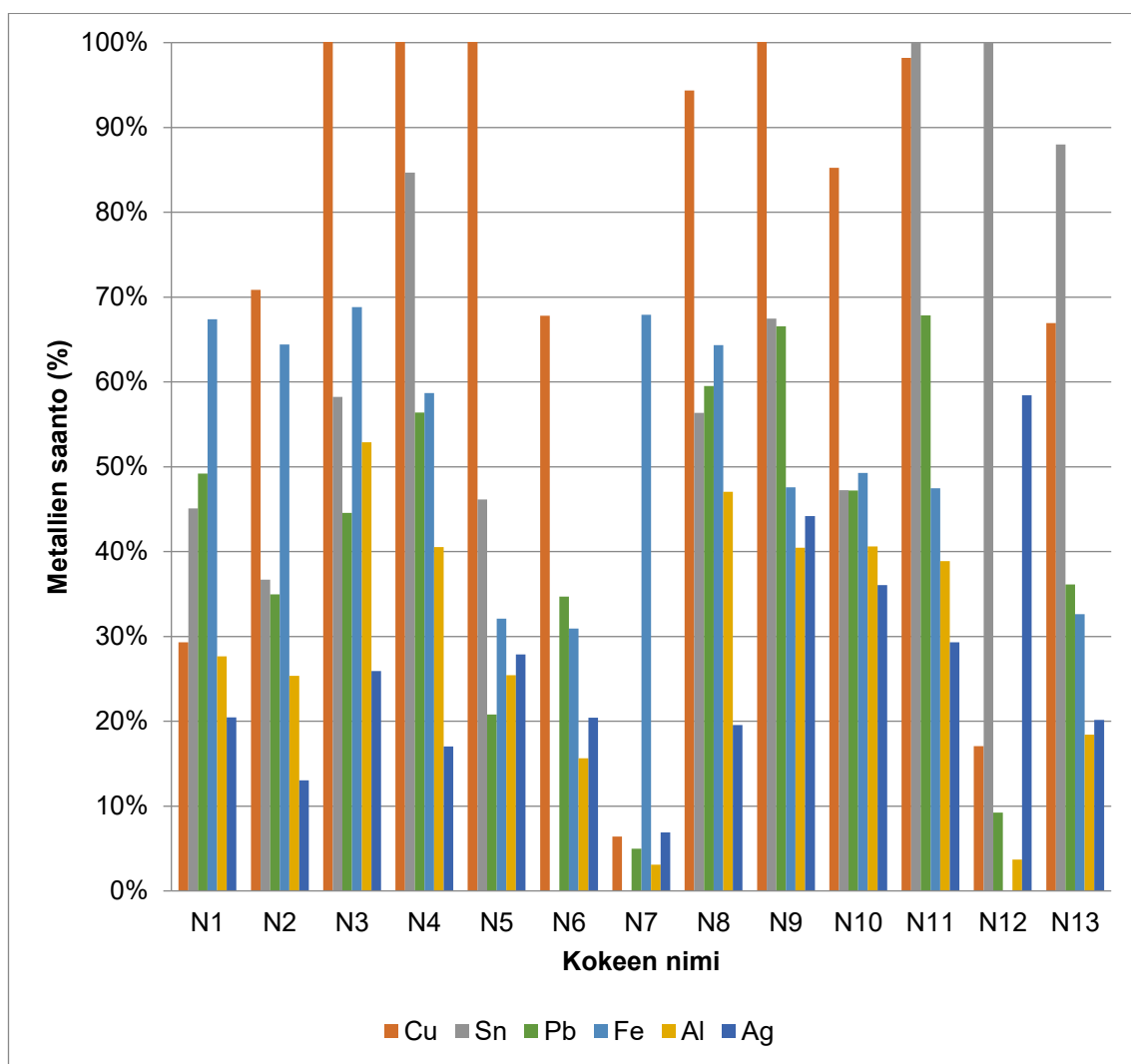
Seisotuksen vaikutus kullan pitoisuuteen loppunäytteissä on esitetty kuvassa 22. Alkuperäisten loppunäytteiden analysoinnissa oli viivettä, joka on esitetty kuvassa.



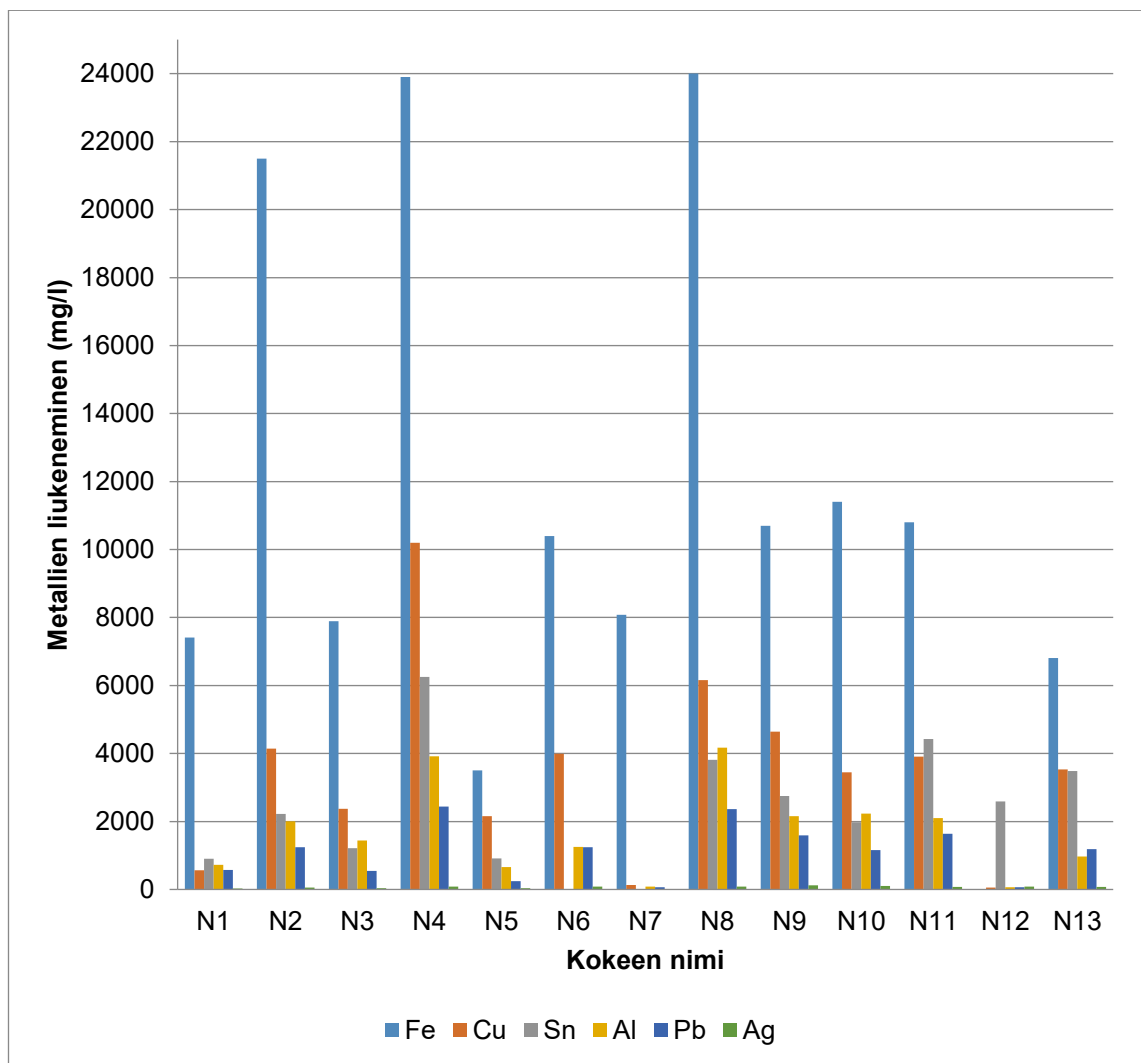
Kuva 22. Seisotuksen vaikutus kullan pitoisuuteen loppuliuoksessa piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeiden N4, N7 ja N8 osalta.

7.2.5 Muiden metallien saannot ja liukeneminen panosliuotuskokeissa

Valikoitujen muiden metallien saannot suodatuksen jälkeisestä loppuliuoksesta on esitetty kuvassa 23. Kuvaa tulkitessa on huomioitava, että lasketut saannot ovat suunta-antavia. Kuvaaja on esitetty niin että y-akselilla oleva saanto on rajoitettu 100 prosenttiin, vaikka tulokset olisivat joiltain osin olleet korkeammat. Valittujen metallien liukeneminen on esitetty kuvassa 24.



Kuva 23. Valikoitujen metallien saannot piirilevyypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeissa N1-N13 suodatuksen jälkeisestä loppuliuoksesta laskettuna. Koeolosuhteet selitetty taulukossa 12.



Kuva 24. Piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeissa N1-N13 valikoitujen metallien pitoisuudet suodatuksen jälkeisessä loppuliouksessa. Koeolosuhteet selitetty taulukossa 12.

8 Tutkimustulosten tarkastelu

8.1 Esikäsittelyn vaikutus syötteeseen

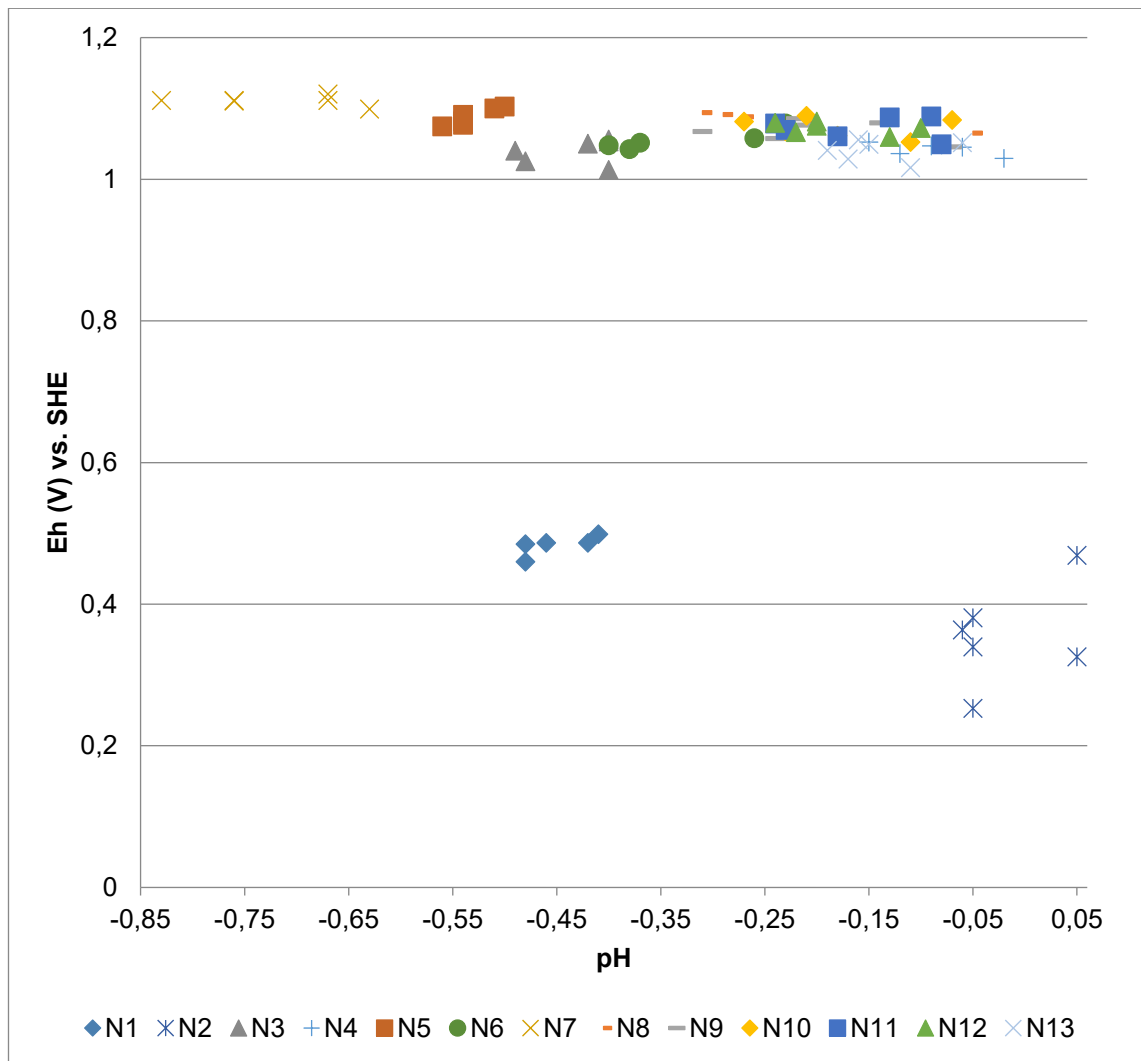
Vaahdotuksen pääasiallisena tavoitteena oli pienentää raaka-aineen orgaanisen aineen ja raudan pitoisuutta sekä rikastaa kultapitoisuutta. Vaahdotuksessa orgaaninen hiili ja kulta rikastuivat alitteeseen ja raudan pitoisuus pieneni. Alitteen massa oli kuitenkin niin pieni, että kullan massasta merkittävä osa joutui ylitteeseen ja näin ollen menetettiin. Orgaanisen rikastuminen oli ei-toivottua ja rautapitoisuuden pieneneminen oli hyvin marginaalista.

Bachérin (2016) mukaan syynä tuloksiin on oletettavasti vaahdotuksissa käytetyt parametrit, joiksi valikoitui Bachérin aiemmissa kokeissa samoilla parametreilla erilaiselle raaka-aineella suorittamat onnistuneet kokeet.

Esiliuotuksen tavoitteena oli pienentää näytteessä olevien perusmetallien määrää mahdollisimman paljon. Esiliuotuksessa useiden alkuaineiden, kuten kuparin, alumiinin ja lyijyn, pitoisuudet pienenivät merkittävästi. Esiliuotuksella oli suurin vaikutus kuparin pitoisuuden pienentämiseen. Kuparin pitoisuus pieneni esiliuotuksen vaikutuksesta 2,4 prosenttiyksikön verran ja kuparin massa pieneni yli 90 %. Raudan pitoisuus pieneni noin yhden prosenttiyksikön verran ja raudan massan pieneneminen jäi kuitenkin vain 26 %:iin, joka on huomattavasti alhaisempi kuin Oliveiran *et al.* (2009) esittämä arvo (Oliveira, et al., 2009). Tutkittaessa kuvaa 17 voidaan esiliuotuksella olleen merkittävä vaikutus usean alkuaineen massan pienemiseen.

8.2 Redox-potentiaali ja pH panosliuotuskokeissa

Panosliuotuskokeiden aikana mitatut redox-potentiaalit verrattuna standardivetyelektrodiin ja pH -arvoihin on esitetty kuvassa 25. Kuvassa 25 esitetyn kuvaajan y-akselilla on redox-potentiaali ja x-akselilla pH. Verratessa kuvan 25 tuloksia liuotusolosuhteisiin, jotka on esitetty eri liuotussysteemeille kuvassa 12, havaitaan olosuhteiden olleen riittävät kullan liukenemiselle suuressa osassa panosliuotuskokeita. Toinen tuloksista huomattava seikka on arvojen pysyminen lähes kaikissa kokeissa samalla alueella koko liuotuskokeen ajan.



Kuva 25. Redox-potentiaalin ja pH:n välinen yhteys piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeissa N1-N13.

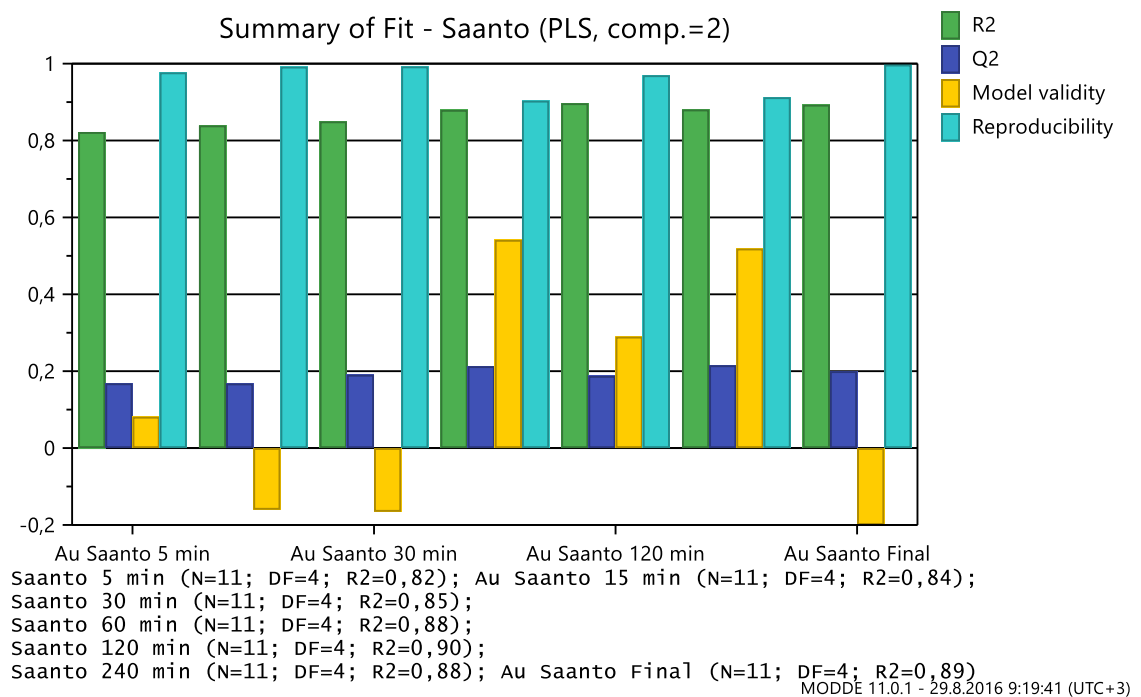
8.3 Kullan saantoon vaikuttavat tekijät

Kullan saantojen voidaan todeta jääneen merkittävän alhaisiksi kaikissa kokeissa. Tutkittaessa kuvaa 20 huomataan kullan saannossa useissa kokeissa merkillinen käyttäytyminen, jossa kullan saanto nousee hetkellisesti ja laskee tämän jälkeen. Kyseistä käyttäytymistä voidaan mahdollisesti selittää jo liuenneen kullan pelkistymisenä takaisin kiinteään muotoon. Näyte sisälsi huomattavan määrän orgaanista hiiltä. Näytteen sisältämän orgaanisen hiilen voidaan ainakin osittain olettaa selittävän huonoa liukenemista ja merkillistä oletettua takaisin pelkistymistä Ahtiainen & Lundströmin (2016) esittämän preg-robbing -ilmiön mukaisesti (Ahtiainen & Lundström, 2016).

Hen & Xun (2015) tutkimuksessa kullan kloridiliuotuksella kullan saanto käyttäytyi nousten 69,97 %:sta 99,60 %:iin 90 minuuttia liuotuksen aloituksesta ja tämän jälkeen

laskien 51,52 %:iin tasaisesti välillä 90–300 minuuttia. Tutkijat eivät anna ilmiölle suoraa selitystä, mutta viittaavat mahdollisesti muiden perusmetallien liukenemisen alkamiseen vasta ajanhetken 90 minuuttia liuotuksen aloituksesta, jonka takia kullan liukeneminen huononee (He & Xu, 2015).

Kullan saannon perusteella tehtiin Modde -ohjelmistolla faktorianalyysi. Faktorianalyysia edelsi faktorianalyysin sopivuuden arviointi ohjelmiston luoman mallin yhteenvedon avulla, joka on saantojen osalta esitetty kuvassa 26.

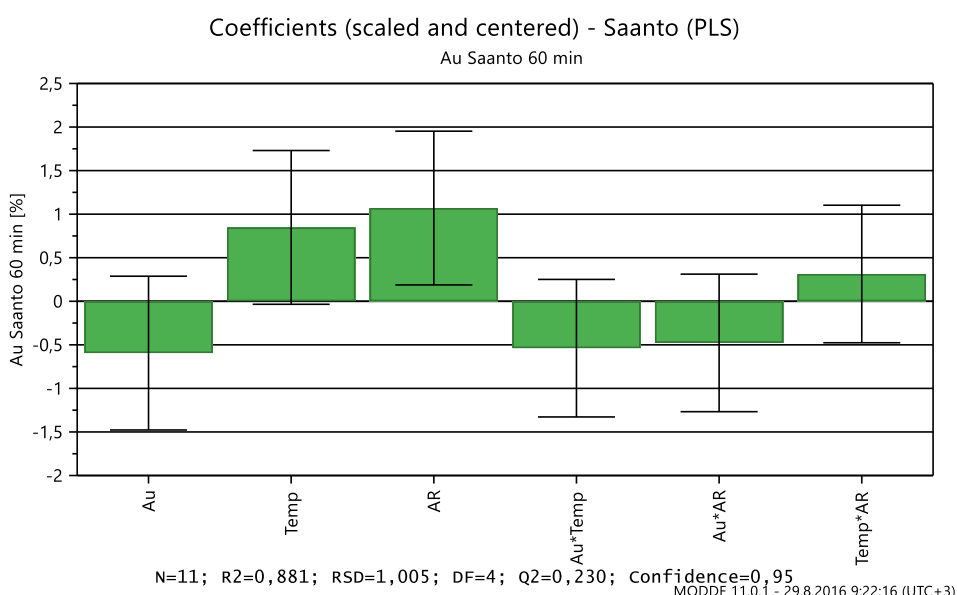


Kuva 26. Kullan saannon mallin selitysaste (R^2), ennustettavuus (Q^2), pätevyys ja toistettavuus eri ajan hetkillä (5, 15, 30, 60, 120 ja 240 minuuttia kokeen aloittamisesta ja kokeen lopussa) piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä panosliuotuskokeissa. Kuvan lähde Modde -ohjelmisto.

Erikssonin *et al.* (2008) mukaan faktorianalyysin soveltuvuutta voidaan tarkastella Modde -ohjelmiston luoman mallin yhteenvedon tuottamien parametrien avulla. Parametreja ovat selitysaste (R^2), ennustettavuus (Q^2), mallin pätevyys ja mallin toistettavuus. Vihreä palkki on parametri R^2 , joka on mallin selitysaste. Mallin selitysaste kuvaa prosenttiosuutta, jota malli selittää muuttujien vaihtelusta. Sininen palkki on parametri Q^2 , joka on mallin ennustettavuus. Mallin ennustettavuus kuvaa prosenttiosuutta ennustettavien muuttujien vaihtelusta. Keltainen palkki on mallin oikeellisuus. Mallin oikeellisuus kuvaa ohjelmiston laskemia ongelmia ja poikkeamia

mallissa. Turkoosi palkki on mallin toistettavuus, joka kuvaa ohjelmiston laskemaa arviota toistaa mallia. Hyvän mallin tulee täyttää seuraavat ehdot: Ennustettavuuden tulee olla yli 0,5, pätevyyden tulee olla yli 0,25, toistettavuuden tulee olla yli 0,5 sekä selitysasteen ja ennustettavuuden erotuksen tulee olla alle 0,2-0,3. (Eriksson, et al., 2008)

Modde -ohjelmiston laskeman mallin perusteella kulan saannolle ei yksikään malleista täytä hyvän mallin kriteeristöä. Malli, joka kuvaa saantoa ajanhetkellä 60 minuuttia on lähimpänä hyvää, jolloin se valitaan tarkasteltavaksi. Kullan saantoon vaikuttavat muuttujat on esitetty kuvassa 27. Kuvassa esitetyn analyysin tuloksissa y-akselilla esitetään tutkittujen muuttujien vaikutusta kulan saantoon ja x-akselilla tutkitut muuttujat ja niiden yhdistelmät. Kuvan 27 muuttujat ja niiden selitteet on esitetty taulukossa 17.



Kuva 27. Kullan saantoon ajanhetkellä 60 minuuttia kokeen aloittamisesta vaikuttavat muuttujat piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä panosliuotuskokeissa. Muuttujat selitetty taulukossa 17. Kuvan lähde Modde –ohjelmisto.

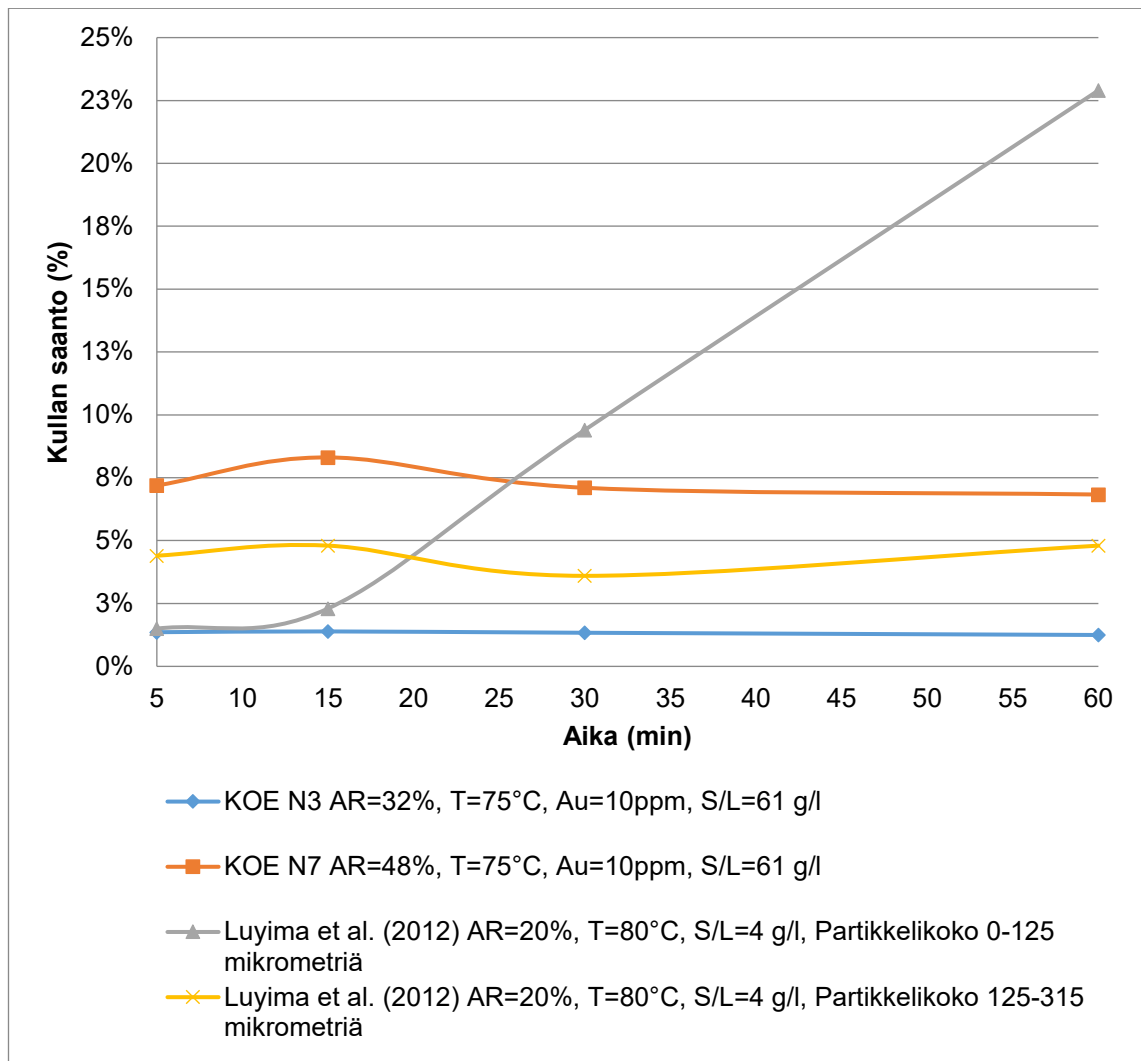
Taulukko 17. Kullan saantoon vaikuttavien muuttujien nimet ja selitteet.

Muuttujan nimi	Muuttujan selite
Au	Näytteen kultapitoisuus
Temp	Liuotuslämpötila
AR	Kuningasveden kokonaisvahvuus
Au*Temp	Näytteen kultapitoisuuden ja liuotuslämpötilan yhteisvaikutus
Au*AR	Näytteen kultapitoisuuden ja kuningasveden kokonaisvahvuuden yhteisvaikutus
Temp*AR	Liuotuslämpötilan ja kuningasveden kokonaisvahvuuden yhteisvaikutus

Tutkittaessa kullan saantoon vaikuttavia muuttujia, jotka on esitetty kuvassa 27 voidaan liuotuslämpötilan ja kuningasveden kokonaisvahvuuden nostoilla olleen positiivinen vaikutus saantoon. Näytteen kultapitoisuus vaikuttaa saantoon negatiivisesti. Näytteen kultapitoisuuden nosto nosti kokeissa kiintoainetiheyttä.

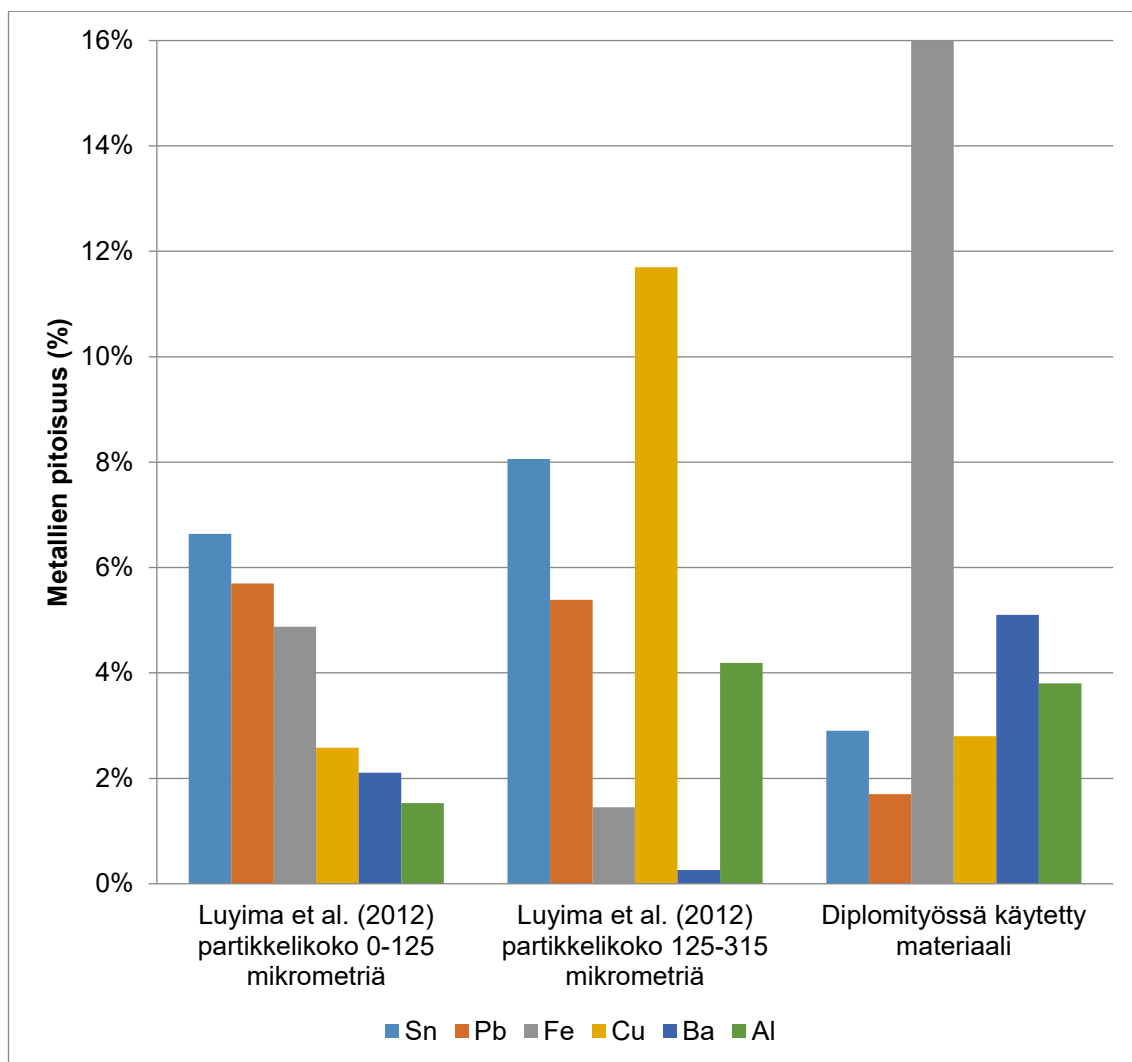
Luyiman *et al.* (2012) tekemä tutkimus tukee vahvasti liuotuslämpötilan ja kuningasveden kokonaisvahvuuden noston aiheuttamia positiivisia vaikutuksia. Tutkimuksessa liuotuslämpötilan, ajanhetkellä 90 minuuttia kokeen aloittamisesta, nosto 20 °C:sta 40 °C:seen nosti kullan saantoa 28 prosenttiyksikköä ja liuotuslämpötilan nosto 40 °C:sta 80 °C:seen nosti kullan saantoa edelleen 6,5 prosenttiyksikköä. Tutkijoiden mukaan kuningasveden kokonaisvahvuudella on huomattava vaikutus kullan saantoon. Tutkimuksessa kuningasveden kokonaisvahvuuden nosto 20 %:sta 40 %:iin ajanhetkellä 90 minuuttia kokeen aloituksesta, nosti kullan saantoa 10,4 prosenttiyksikköä. Tutkijoiden mukaan merkittävin kullan saantoon vaikuttava parametri oli näytteen partikkelikoko. Tutkimuksessa kullan saanto, liuotuslämpötilan ollessa 80 °C ja liuotusajan 75 minuuttia kokeen aloituksesta, oli partikkelikoolla 0-125 mikrometriä 30,9 % ja partikkelikoolla 125–315 mikrometriä 4,8 %. (Luyima, et al., 2012)

Panosliuotuskokeissa paras saanto kullalle saatiin parametreilla, joilla näytteen kultapitoisuuden myötä kiintoainetiheys oli alhainen, lämpötila korkea ja kuningasveden vahvuus korkea. Kullan saantoja kokeiden N3 ja N7 osalta on verrattu ajanhetkillä 5, 15, 30 ja 60 minuuttia kokeen alkamisesta Luyiman *et al.* (2012) tutkimuksessa esitettyihin kullan saantoihin (Luyima, et al., 2012). Vertailu on esitetty kuvassa 28. Kuvaan on merkitty kokeissa käytetyt parametrit. Kuvaa tutkittaessa huomataan, että kokeen N7 ja Luyiman *et al.* (2012) koe partikkelikoolla 125–315 mikrometriä ovat huomattavan lähellä toisiaan (Luyima, et al., 2012). Taulukossa 15 on esitetty tässä tutkimuksessa käytetyn näytteen partikkelikokoanalyysi, jonka mukaan yli 75 % näytteestä on partikkelikooltaan alle 125 millimetriä. Luyiman *et al.* (2012) tutkimuksessa partikkelikoon pienennys alle 125 mikrometriin lisää kullan liukenemista huomattavasti (Luyima, et al., 2012). Näytteen tarkempi partikkelikokoanalyysi olisi mahdollisesti ollut hyödyllinen partikkelikoon vaikutuksen tutkimisella kullan saantoon.



Kuva 28. Piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä kokeiden N3 ja N4 saantojen vertailu Luyiman *et al.* (2012) tutkimuksessa esitettyihin arvoihin.

Luyiman *et al.* (2012) näytteen materiaalin materiaalisisällön ja panosliuotuskokeen materiaalisisällön vertailu tiettyjen alkuaineiden osalta on esitetty kuvassa 29. Kuvaa tulkitessa huomataan, että tässä työssä tutkitun näytteen perusmetallipitoisuudet eivät muiden kuin raudan osalta ole huomattavasti Luyiman *et al.* (2012) käyttämiä materiaaleja korkeammat. (Luyima, et al., 2012). Shengin & Etsellin (2007) mukaan tina muodostaa kuningasvedessä hapon, jonka kemiallinen kaava on H_2O_3Sn . Tinan muodostamalla hapolla on tutkijoiden mukaan negatiivinen vaikutus kullan liukenemiseen (Sheng & Etsell, 2007). Tinapitoisuus tässä diplomityössä tutkitussa näytteessä oli huomattavasti Luyiman *et al.* (2012) tutkimuksessa käytettyä näytettä pienempi. Tinan pitoisuudesta voidaan vetää johtopäätös, että sillä ei olisi suurta vaikutusta kullan saantoon, sillä tinan saanto oli tutkimuksessa yli 90 % (Luyima, et al., 2012).



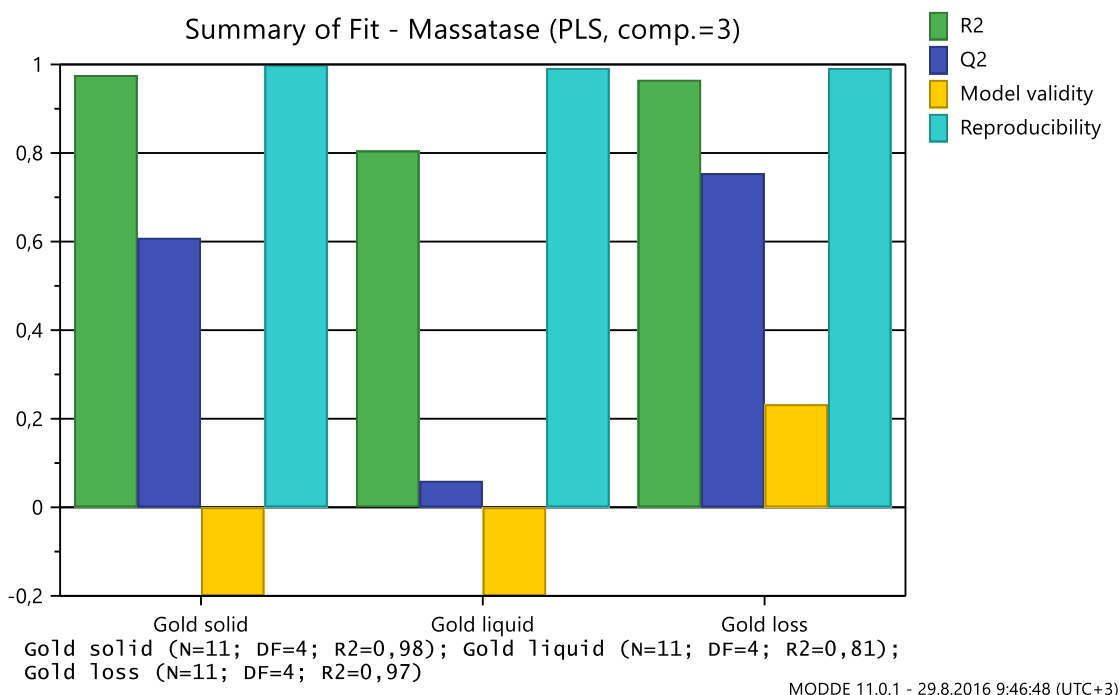
Kuva 29. Piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä käytetyn näytteen tiettyjen perusmetallien pitoisuuksien vertailu Luyiman *et al.* (2012) tutkimuksessa esitettyihin arvoihin.

Kiintoainetiheyden noston negatiivista vaikutusta tukee Parkin & Frayn (2009) tekemä tutkimus, jonka mukaan kiintoainetiheyden nosto laskee kullan liukenemista liuotettaessa puhdasta kultaa kuningasvedellä. Tutkijoiden mukaan kiintoaineen tiheyden nosto 1/40:stä 1/10:een laskee kullan liukenemista noin 20 %. (Park & Fray, 2009) Kiintoaineen tiheyden noston aiheuttamaan liukenemisen pienenemistä voidaan kuitenkin pitää normaalina, sillä liuotettavan aineen määrän kasvaessa käytettävissä olevan ylimääräisen hapettimen määrä vähenee. Teollisen prosessin kannattavuutta arvioitaessa on kuitenkin huomioita kiintoainepitoisuuden tarvittava suuruus prosessin kannattavuuden sekä vesitaseen hallinnan kannalta.

Panosliuotuskokeissa N12 ja N13, joissa syötteenä oli esikäsitelty syöte, ei voida todeta olleen huomattavaa positiivista vaikutusta saantoon. Kokeita N12 ja N13 verrattaessa muihin panosliuotuskokeisiin on huomioitava, että kokeiden kiintoainetiheys ei ollut vertailukelpoinen.

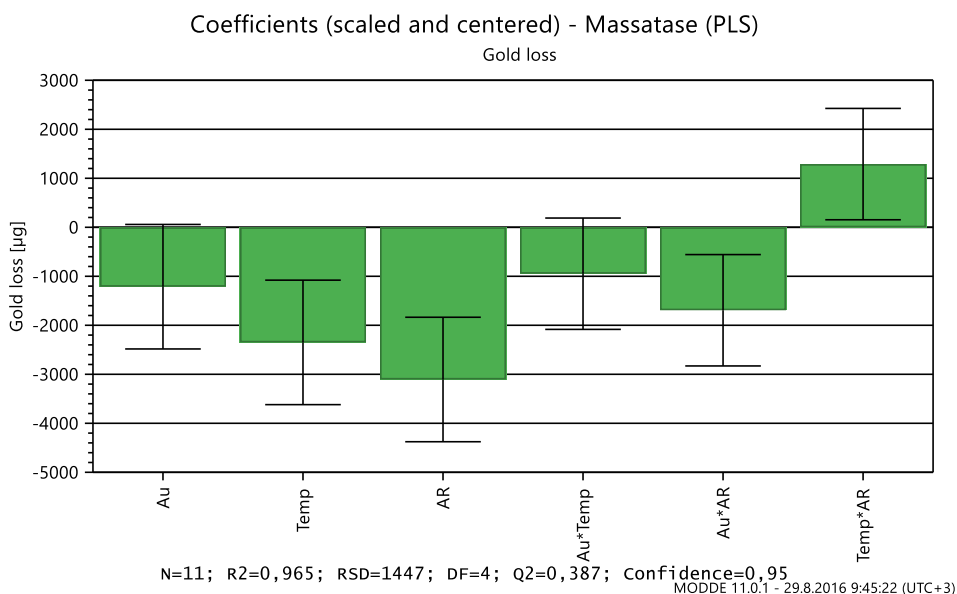
8.4 Kullan massataseeseen vaikuttavat tekijät

Kullan katoaminen massataseesta oli kahta koetta lukuun ottamatta huomattavaa. Kullan massataseeseen vaikuttavia tekijöitä analysoitiin faktorianalyysillä. Faktorianalyysissä käytettiin kullan massataseen tekijöiden arvoista ainoastaan kullan massaa suodatetussa kiintoaineessa, kullan massaa loppuliuksessa ja kadonneen kullan massaa. Reaktoriin ja pesuveteen jääneen kullan massaa ei faktorianalyysissä käytetty, sillä niitä ei mitattu jokaisesta kokeesta. Faktorianalyysia edelsi faktorianalyysin sopivuuden arviointi ohjelmiston luoman mallin yhteenvedon avulla, joka on massataseen osalta esitetty kuvassa 30.



Kuva 30. Kullan massataseen mallin selitysaste (R^2), ennustettavuus (Q^2), pätevyys ja toistettavuus panosliuotuskokeissa kullan massan suodatetussa kiintoaineessa, kullan massan loppuliuksessa ja kadonneen kullan massan osalta piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä. Kuvan lähde Modde -ohjelmisto.

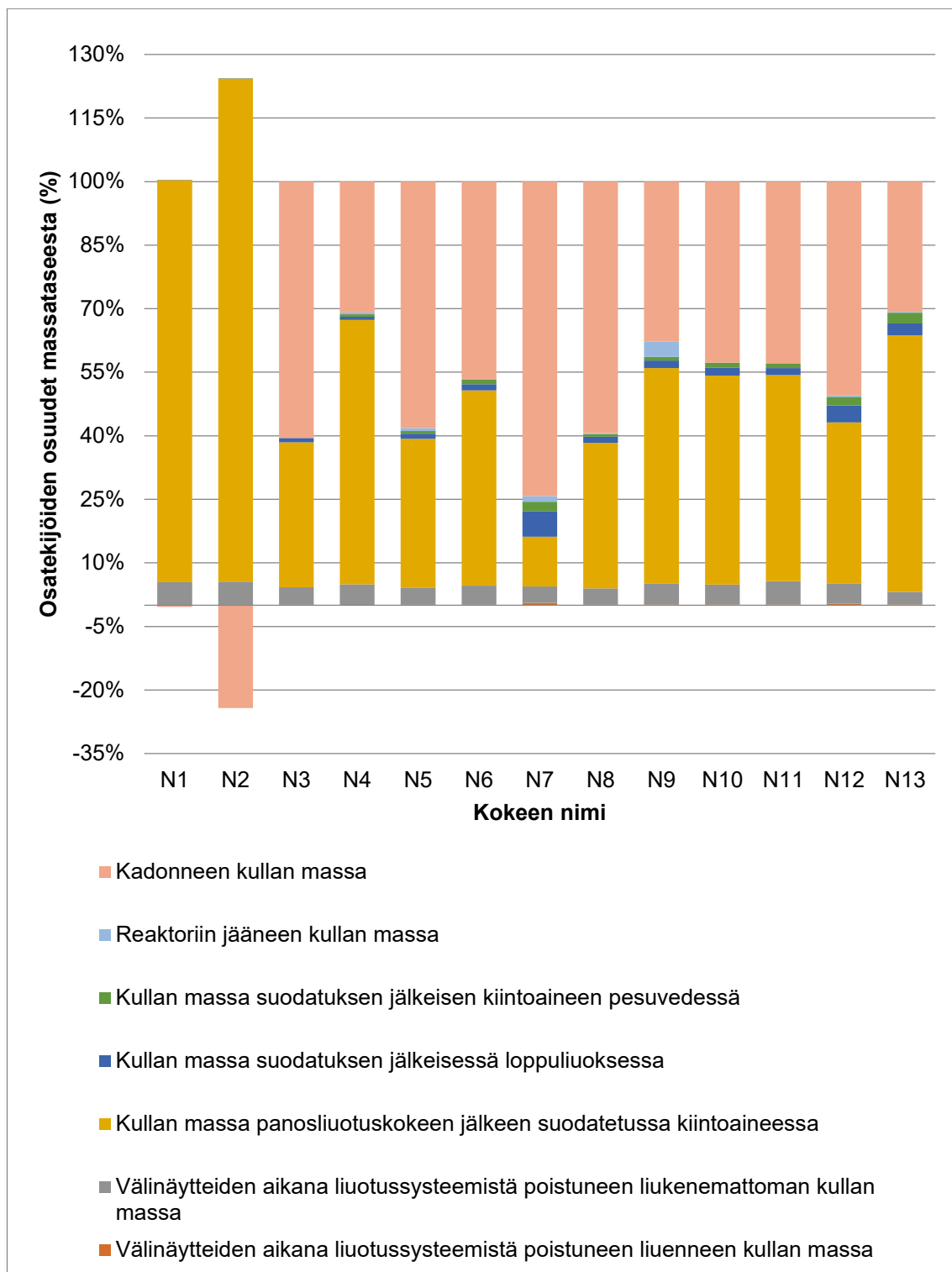
Massataseen analyysin Modde -ohjelmistolla tehdyn mallin yhteenvedon perusteella kadonnut kulta täytti hyvän mallin kriteerit, joten siihen vaikuttavat muuttujat ovat esitetty kuvassa 31.



Kuva 31. Kullan katoamiseen vaikuttavat muuttujat piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä panosliuotuskokeissa. Muuttujat selitetty taulukossa 17. Kuvan lähde Modde -ohjelmisto.

Arvioitaessa kullan katoamiseen vaikuttavia muuttujia, jotka ovat esitetty kuvassa 31, voidaan huomata näytteen kultapitoisuuden, liuotuslämpötilan ja kuningasveden kokonaisvahvuuden lisäämisen kasvattavan kullan katoamista massataseesta. Verratessa kullan katoamiseen vaikuttavia muuttujia kullan saantoon vaikuttaviin muuttujiin voidaan huomata kuningasveden kokonaisvahvuuden olevan merkittävin muuttuja molemmissa tapauksissa.

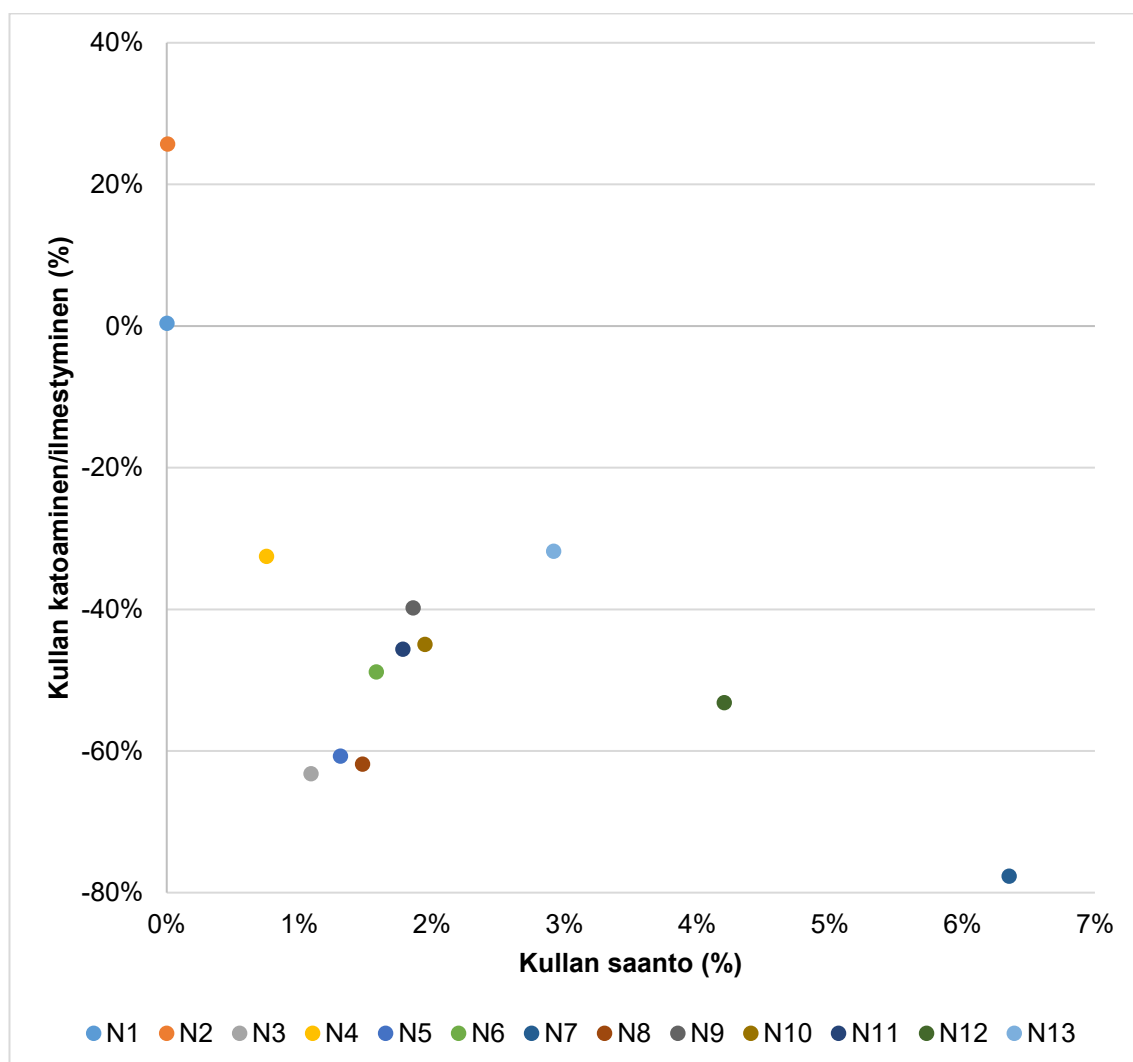
Kullan katoamista on syytä tutkia kullan massataseen eri tekijöiden avulla. Kuvassa 32 on esitetty kullan massataseen osatekijöiden osuudet verrattuna kullan massa alussa.



Kuva 32. Kullan massataseen osatekijöiden osuudet verrattuna kullan massa alussa piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä panosliuotuskokeissa.

Kuvasta 32 on huomattavissa, että kokeessa N1 kultaa ei kadonnut ja lähes kaikki kulta pysyi liukenemattomassa muodossa jääden suodatettuun kiintoaineeseen tai poistuen näytteenottojen mukana. Kokeen N2 osalta massatase ylitti 100 %, jolloin kullan määrä suodatetussa kiintoaineessa on ollut suurempi kuin kultan määrä alussa. Tämä ilmiö on

selitettävissä ainoastaan virheellä analyysissä. Kiintoaineanalyysit toteutettiin Labtium Oy:n toimesta ICP-OES -tekniikalla fire assay -konsentroidin jälkeen. Labtium Oy:ltä saadun tiedon perusteella panosliuotuskokeiden näytteille ei voitu määrittää virherajoja eikä mittausepävarmuutta, sillä näytteen rakenteesta johtuen tavanomaisesta analysointimenetelmästä jouduttiin poikkeamaan. Kullan pitoisuus liuoksissa analysoitiin ICP-MS -menetelmällä, jonka mittausepävarmuudet olivat ± 30 mikrogrammaa litrassa kullan pitoisuuden ollessa alle 20 mikrogrammaa litrassa ja ± 20 mikrogrammaa litrassa kullan pitoisuuden ollessa yli 20 mikrogrammaa litrassa. Kuvassa 33 on kuvattu kullan saannon ja massataseen välistä yhteyttä. Kuvassa 33 kullan katoamista tai ilmestymistä on kuvattu y-akselilla, jossa katoaminen on negatiivinen arvo ja ilmestyminen positiivinen arvo.



Kuva 33. Kullan saannon ja massataseen välinen yhteys piirilevypölyn liuotuksessa kuningasvedellä panosliuotuskokeissa.

Kuvaa 33 tulkittaessa huomataan, että erityisesti kokeen N7 kullan saanto sekä katoaminen massataseesta on huomattava muihin kokeisiin verrattuna. Merkittäviä johtopäätöksiä kullan saannon kasvulla ja kullan katoamisella massataseesta ei voida vetää, sillä kokeissa N12 ja N13 kullan saannot olivat muita kokeita korkeammat, mutta katoaminen oli kuitenkin muiden kokeiden tasolla.

Kullan tarkkojen pitoisuuksien määrittäminen kullan pitoisuudelle suodatetun kiintoaineen pesuvedestä tai reaktoriin jääneen kullan pitoisuudesta on haastavaa johtuen virherajoista erityisesti pienillä pitoisuuksilla. Kullan pitoisuus kiintoaineen pesuvedessä oli kokeissa N7 ja N13 verrattain huomattava. Pesuveden kultapitoisuuden analysoinnissa on huomattavaa, että kiintoaine pyrittiin suodattamaan mahdollisimman perusteellisesti. Kullan pitoisuutta pesuvedessä voidaan lähestyä selittämällä kultapitoisuus kiintoaineeseen jääneen liuoksen sekoittumisella pesuveteen. Liuoksen sekoittuminen pesuveteen ei voi täysin selittää pesuveden kultapitoisuutta. Mikäli pesuveden kultapitoisuutta verrataan loppuliuoksen kultapitoisuuteen, olisi kokeessa N7 kiintoaineeseen pitänyt jäädä yli 225 millilitraa liuosta ja kokeessa N13 578 millilitraa liuosta. Liuosten huomattava jääminen kiintoaineeseen ei ole mahdollista, sillä tällöin kokeen N7 ja N13 kokonaisliuostilavuudet olisivat olleet noin 0,9 ja 1,3 litraa alkuperäisen 0,75 litran sijaan.

Yang *et al.* (2014) ovat tutkineet selluloosa-asetatti kuitujen käyttöä selektiivisessä kullan talteenotossa suolahappoliuoksista. Tutkimuksessa suolahappopitoisuuden ja selluloosa-asetattikuitupitoisuuden kasvu lisäsi kullan adsorptiota. Tutkijoiden mukaan adsorptioilmiö selittyy protonien välittämällä selluloosa-asetatin ja kulta (III) - klorokompleksin välisellä elektrostaattisella voimalla. (Yang, et al., 2014)

Kaikissa liuotuskokeissa loppuliuoksen suodatuksessa jouduttiin aikataulullisten syiden takia käyttämään selluloosa-asetattisuodatinta. Kullan mahdollinen adsorptio selluloosa-asetatti suodattimeen jää epäselväksi, mutta ilmiö saattaisi ainakin osittain selittää huomattavan kultapitoisuuden pesuvedessä.

Kullan pitoisuus tyhjän reaktorin liuotuksen loppuliuoksessa oli kokeissa N7 ja N9 merkittävä. Kebbekuksen (2003) mukaan lasiastioilla on taipumus adsorboida metalleja lasipintaan (Kebbekus, 2003). Lundströmin *et al.* (2015) tekemässä tutkimuksessa tutkittiin kullan saostumista eri pintamateriaaleille. Tutkimuksen mukaan kulta ei osoittanut huomattavaa saostumista titaanille tai muovipinnalle, mutta saostuminen duplex-teräspinnalle on merkittävää (Lundström, et al., 2015). Reaktoriin jääneen kultapitoisuuden voidaan arvella johtuneen kullan saostumisesta lasipinnalle. Tarkastellessa kuvassa 22 esitettyä kullan pitoisuuden muutosta seisotetuissa näytteissä voidaan kokeen N7 kohdalla todeta kullan pitoisuuden laskeneen 14 %. Seisotuksen tuloksissa on huomioitava, että seisotettuja näytteitä ei kestävyöity.

8.5 Muiden metallien saannot ja liukeneminen panosliuotuskokeissa

Tutkittaessa kuvaa 23 huomataan perusmetallien saannon olevan huomattava suurimmassa osassa panosliuotuskokeita. Verrattaessa muiden metallien saantoja kullan saantoon panosliuotuskokeessa N7, jossa kullan saanto oli paras kaikista liuotuskokeista, huomataan ainoastaan raudan saannon olevan huomattava. Panosliuotuskokeessa N12, jossa kullan liukeneminen on toiseksi paras kaikista kokeista, kuparin saanto on verrattain alhainen ja tinan saanto erittäin korkea. Kokeessa raudan saantoa ei pystytty laskemaan. Tutkittaessa kuvaa 24 huomataan, että perusmetallien liukeneminen oli raudan kohdalla erittäin huomattavaa. Tämä on selitettävissä raudan suurella pitoisuudella alkuperäisessä näytteessä. Arvioitaessa kiintoainetiheyden vaikutusta perusmetallien liukenemiseen on huomattavissa raudan liukenemisen kaksinkertaistuneen kiintoainetiheyden noustessa noin 60:stä noin 180 grammaan litrassa. Kuparin kohdalla on nähtävissä samanlaista käyttäytymistä. Erittäin mielenkiintoiseksi kokeen N7 tuloksen perusmetallien osalta tekee kokeessa käytetyt parametrit. Kokeen lämpötila ja kuningasveden kokonaisvahvuus olivat suuret, jolloin perusmetallien olisi mahdollisesti tullut liueta merkittävämmän, kuten kokeessa N3. Kokeessa N3 käytettiin samoja parametreja paitsi matalampaa kuningasveden kokonaisvahvuutta. Kokeen N12 kohdalla kuparin liukoisuuden ollessa pieni voidaan mahdollisesti vetää johtopäätöksiä Shengin ja Etsellin (2007) mainitsemasta tinan muodostaman hapon aiheuttamasta kullan saannon heikkenemisestä.

9 Yhteenveto ja johtopäätökset

Sähkö- ja elektroniikkaromun materiaalivirrat ovat valtavia ja niiden oletetaan kasvavan tulevaisuudessakin globaalin kulutuksen kasvaessa ja tuotteiden elinkaarien laskiessa. Kiertotalouden avulla metallien saatavuus voidaan varmistaa tuleville sukupolville ja kierrätyksellä on siinä iso rooli.

Lainsäädäntö ja taloudelliset kannustimet ohjaavat kierrätystä ja kullan rooli on kierrätyksen taloudellisesta näkökulmasta huomattava. Kullan materiaalivirrat ovat vain muutamassa käsittelykategoriassa huomattavat, mutta kyseisissä käsittelykategorioissa kullan materiaalivirrat on useita tonneja vuodessa EU:n alueella. Sähkö- ja elektroniikkaromun oikeaoppisilla kierrätysmenetelmillä suurin osa kullasta saadaan kierrätettyä ja näin ollen luotua kierrätykselle taloudellista kannattavuutta. Kullan joutuminen ei-toivottuihin materiaalivirtoihin aiheuttaa huomattavia menetyksiä taloudelliseen kokonaispotentiaalin. Kullan rikastuminen piirilevyn esikäsittelyprosessissa syntyviin pölyihin on haaste sekä taloudellisesta että terveydellisestä näkökulmasta.

Tämän tutkimuksen päätavoite oli tutkia kullan massatasetta liuotettaessa piirilevyromun esikäsittelyprosessissa syntynyttä pölyä. Ensimmäinen osatavoite oli selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat kullan liuotuksessa massataseeseen. Toinen osatavoite oli tutkia kullan saantoa ja kinetiikkaa sekä niihin liittyviä epävarmuustekijöitä. Liuotusmenetelmänä käytettiin kuningasvesiliuotusta ja liuotuskokeet suoritettiin panosliuotuskokeina.

Suurin saanto kullalle panosliuotuskokeissa neljän tunnin liuotusajalla oli 6,35 %. Suurin saanto saatiin panosliuotuskokeessa, jonka parametrit olivat seuraavat. Liuotuksen raaka-aineena käytettiin alkuperäistä käsittelemätöntä näytettä, jonka massa oli 45,54 grammaa. Kuningasveden kokonaisvahvuus oli 48 % ja liuotuslämpötila 75 °C. Panosliuotuskokeiden saantoon vaikutti faktorianalyysin perusteella negatiivisesti näytteen kultapitoisuuden kasvaminen ja positiivisesti lämpötilan ja kuningasveden kokonaisvahvuuden kasvaminen. Kulta osoitti panosliuotuskokeissa merkillistä kineettisestä käytöstä, joka on mahdollisesti selitettävissä kullan pelkistymisenä kokeen aikana takaisin liuenneesta muodosta kiinteään muotoon. Kullan saannot olivat erittäin huonoja kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin verrattuna. Käytöksen epäiltiin johtuvan joko kilpailevien perusmetallien liukenemisesta, tinan muodostaman hapon negatiivisesta vaikutuksesta kullan liukenemiseen tai preg-robbing -ilmiön aiheuttamasta liuenneen kullan adsorptiosta. Mahdollisuutta ilmiöiden yhteisvaikutuksesta ei voida sulkea pois.

Kullan massataseen tarkastelussa kulta osoitti merkittävää katoamista suuressa osassa kokeita. Kokeessa, jossa kultaa ei merkittävästi liuennut oli massataseen arvo +28,8 mikrogrammaa ja katoamisprosentti 0 %. Tulosta voidaan pitää hyvänä tuloksena laskennan onnistumisen kannalta. Faktorianalyysin perusteella kullan katoamiseen vaikutti kullan pitoisuus näytteessä, lämpötila ja kuningasveden kokonaisvahvuus. Kullan katoamista tutkittaessa huomattiin kullan pitoisuuden pienenemisen suodatetussa kiintoainekakussa nostavan kullan katoamista. Kullan saannon ja massataseesta katoamisen välille ei voitu päätellä olevan suhdetta, sillä tulokset olivat hyvin poikkeavat eri kokeissa. Kullan massataseen tutkimisessa huomattiin eräässä kokeessa kullan ilmestyminen massataseeseen. Ilmiön oletettiin johtuvan analyysin liittyvistä epävarmuustekijöistä ja mittavirheestä.

Kullan massataseen tutkimuksessa kullan pitoisuuden huomattiin olevan tiettyjen kokeiden osalta huomattava suodatetun kiintoaineen pesuvedessä. Ilmiön syyksi epäiltiin kirjallisuuden perusteella ainakin osittain kullan saostumista käytettyyn selluloosa-asetaattisuodattimeen. Reaktoriin jääneen kullan pitoisuutta ja massaa tutkittiin tiettyjen panosliuotuskokeiden jälkeen suoritetuilla tyhjän reaktorin liuotuskokeilla. Tyhjän reaktorin liuotuskokeiden perusteella reaktoriin jääneen kullan määrä oli osassa kokeita huomattava liuokseen siirtyneeseen kultapitoisuuteen verrattuna. Ilmiön syyksi epäiltiin kirjallisuudessa esitettyä kullan saostumista lasipinnalle. Kullan pitoisuutta seisotetussa liuoksessa tutkittiin tiettyjen loppunäytteiden osalta. Yhdessä seisotetuista näytteistä kullan pitoisuus liuoksessa laski 14 %. Ilmiön syyksi epäiltiin kullan saostumista lasipinnalle ja ilmiö toi vahvistusta kullan saostumiselle reaktoriin.

Kullan massataseen huonojen tulosten perusteella kullan massataseen laskemisen mielekkyyttä on syytä arvioida hydrometallurgisessa liuotuksessa. Erityisesti alkuaineanalyysiin liittyvät mittausepävarmuustekijät ja virherajat aiheuttavat suuren virhemahdollisuuden tuloksiin. Tutkimuksessa havaittu kullan erityinen käyttäytyminen erityisesti sen saostuessa eri materiaalien pinnoille nostaa virhemahdollisuutta. Kullan massatasetta ja saostumista erinäisille pinnoille liuotuskokeen aikana olisi syytä tutkia myös puhtaalle kullalle, jotta ilmiöön vaikuttavia tekijöitä ymmärrettäisiin paremmin.

Tutkimuksen perusteella voidaan todeta kullan saostumisen reaktorin seinämiin ja suodattimelle olevan kullan massataseen näkökulmasta minimaalinen. Tutkimuksen perusteella voidaan suositella mahdollisten jatkotutkimusten keskittyvän muiden massataseeseen vaikuttavien tekijöiden, erityisesti analyysiin liittyvien epävarmuustekijöiden, analysointiin tutkittaessa kullan massatasetta hydrometallurgisessa liuotuksessa.

Kullan alhaisen saannon johdosta kuningasvesiliuotusta ei voida suositella ainakaan kokeessa käytetyn näytteen alkuainesisällöltään samanlaiselle raaka-aineelle. Kirjallisuudessa esitettyjen tulosten mukaan piirilevyromun esikäsittelyprosessissa syntyneelle pölylle on ominaista tiettyjen perusmetallien kuten raudan, lyijyn ja tinan rikastuminen siihen. Tämän työn tulosten ja kirjallisuudessa esitetyn pölyn raaka-ainesisällön perusteella suositellaan seuraavaa pölyn hydrometallurgisten kierrätysprosessien jatkotutkimukselle. Perusmetallien määrää tulee vähentää esikäsittelymenetelmillä huomattavasti ja erityisesti raudan korkeaa pitoisuutta voidaan vähentää optimoimalla esimerkiksi vaahdotusta ja käytettävää esiliuotusta, joka on selektiivinen raudalle. Perusmetallien pitoisuuden pienenemisen jälkeen kullan liukenemista voidaan arvioida uudelleen esimerkiksi kuningasvesiliuotuksella, josta saatujen tulosten perusteella muiden kemiallisten liuotusmenetelmien sopivuutta voidaan arvioida. Kullan saostuksessa voidaan hyödyntää esimerkiksi natriumboorihydridiä, sillä kirjallisuuden mukaan sen käytössä korkeakaan rautapitoisuus ei aiheuta merkittäviä ongelmia saostuksen tehokkuuteen ja saostetun yhdisteen puhtauteen.

Lähdeluettelo

Ahtiainen, R. & Lundström, M. 2016. PREG-ROBBING OF GOLD IN CHLORIDE-BROMIDE SOLUTION. Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 52:1, S. 244-251. ISSN 2084-4735.

Akcil, A., Erust, C., Gahan, C., Ozgun, M., Sahin, M., Tuncuk, A. 2015. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. Waste Management. Vol. 45, 18 helmikuuta. S. 258-271. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.01.017

Aromaa, J. 1990. Hydrometallurgian perusteet - teoriaa ja prosessiesimerkkejä. Espoo, Suomi: TKK Offset. 134 s. ISBN 951-22-0180-1.

Aromaa, J. 2000. Materiaalien sähkökemian. Espoo, Suomi: Otamedia Oy. 122 s. ISBN 951-22-5175-2.

Aromaa, J., Rintala, L., Kähäri, M. & Forsén, O. 2015. Dissolution of Gold with Cyanide Replacing Reagents. Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 55:1, S. 269-279. ISSN 2084-4735.

Bachér, J., 2016. Henkilökohtainen tiedonanto 1.6.2016. Espoo

Bachér, J., Mrotzek, A. & Wahlström, M. 2015. Mechanical pre-treatment of mobile phones and its effect on the Printed Circuit Assemblies (PCAs). Waste Management. Vol.45, 29 Kesäkuuta. S. 235-245. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.06.009.

Behnamfard, A., Salarirad, M. M. & Veglio, F. 2013. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. Waste Management. Vol. 33:11. S. 2354–2363. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.07.017.

Beolchini, F., Rocchetti, L., Altimari, P., De Michelis, I., Toro, L., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Kopacek, B., Ferrari, B., Innocenzi, V., Vegliò, F. 2013. URBAN MINING: A SUCCESSFUL EXPERIENCE OF THE EU-FP7 HYDROWEEE PROJECT. Environmental Engineering and Management Journal. Vol. 12:11. S. 69-72. Viitattu 1.9.2016.

Saatavissa:

http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/pdfs/vol12/no11suppl/19_Beolchini_13.pdf .

Biganzoli, L., Falbo, A., Forte, F., Grosso, M., Rigamonti, L. 2015. Mass balance and life cycle assessment of the waste electrical and electronic equipment management system implemented in Lombardia Region (Italy). Science of The Total Environment, Vol. 524-525, 15 Elokuuta. S. 361-375. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.041.

- Bigum, M., Brogaard, L. & Christensen, T. H., 2012. Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 207-208, 15 Maaliskuuta. S. 8-14. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.001.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., Vegliò, F. 2013. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*. Vol. 33:4. S. 935-941. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.01.003.
- Bizzo, W. A., Figueiredo, R. A. & de Andrade, V. F., 2014. Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation. *Materials*. Vol. 7:6. S. 4555-4566. DOI: 10.3390/ma7064555.
- Cayumil, R., Khanna, R., Rajarao, R., Mukherjee, P. S., Sahajwalla, V. 2015. Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*. 23 Joulukuuta. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.12.004.
- Chancerel, P., Meskers, C. E., Hagelüken, C. & Rotter, V. S. 2009. Assesment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Industrial Ecology*. Vol. 13:5. S. 791-810. DOI: 10.1111/j.1530-9290.2009.00171.x.
- Chancerel, P. & Rotter, S. 2009. Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*. Vol. 29:8. S. 2336–2352. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.04.003.
- Craig, B. D. & Anderson, D. B. 1995. *Handbook of Corrosion Data*. Toinen painos. Ohio, USA: ASM International. 991 s. ISBN 0-87170-518-4.
- Cui, J. & Forssberg, E. 2003. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 99:3. S. 243-263. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00061-X.
- Cui, J. & Zhang, L. 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 158:2-3. S. 228-256. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
- Cutler, C. J. & Eksteen, J. J. 2006. Variance propagation in toll smelting operations treating multiple concentrate stockpiles. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. Vol. 106, Maaliskuu. S. 221-227. Viitattu 1.9.2016. Saatavilla: <https://www.saimm.co.za/Journal/v106n03p221.pdf> .

Dimitrakakis, E., Janz, A., Bilitewski, B. & Gidarakos, E. 2009. Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics. Journal of Hazardous Materials. Vol. 161:2-3. S. 913–919. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.054.

EDAQ, 2016. Reference Electrode Potentials. [Verkkosivu]
Saatavilla: [https://www.edaq.com/wiki/Reference Electrode Potentials](https://www.edaq.com/wiki/Reference_Electrode_Potentials)
Haettu 30 Elokuu 2016.

Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., Wold, S. 2008. Design of Experiments Principles and Applications. Kolmas painos. Uumaja, Ruotsi: Umetrics AB. 453 s. ISBN 978-91-973730-4-3.

Euroopan komissio, 2016. Waste Electrical & Electronic Equipment (WEEE). [Verkkosivu]
Saatavilla: http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm
Haettu 11 Elokuu 2016.

Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2003. EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2002/95/EY. Euroopan unionin virallinen lehti. 5 s.

Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2003. EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2002/96/EY. Euroopan unionin virallinen lehti. 15 s.

Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2008. EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2008/98/EY. Euroopan unionin virallinen lehti. 28 s.

Euroopan parlamentti ja neuvosto, 2012. EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2012/19/EU. Euroopan unionin virallinen lehti. 34 s.

Euroopan unionin julkaisutoimisto, 2016. 7.1.1 Nimitykset ja käytettävät lyhenteet. [Verkkosivu]
Saatavilla: <http://publications.europa.eu/code/fi/fi-370100.htm>
Haettu 12 Elokuu 2016.

Eurostat, 2016. About Eurostat, Overview. [Verkkosivu]
Saatavilla: <http://ec.europa.eu/eurostat/about/overview>
Haettu 12 Elokuu 2016.

Eurostat, 2016. Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). [Verkkosivu]
Saatavilla: http://ec.europa.eu/eurostat/en/web/products-datasets/-/ENV_WASELEE
Haettu 12 Elokuu 2016.

Eurostat, 2016. WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT (WEEE). [Verkkosivu]

- Saatavilla: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee>
Haettu 12 Elokuu 2016.
- Feng, D. & Van Deventer, J. S. 2001. Preg-robbing phenomena in the thiosulphate leaching of gold ores. *Minerals Engineering*. Vol. 14:11. S. 1387-1402. DOI: 10.1016/S0892-6875(01)00153-4.
- Free, M. L. 2013. *Hydrometallurgy : Fundamentals and Applications*. Somerset, Yhdistynyt kuningaskunta: Wiley-TMS. 432 s. ISBN 9781118732564.
- Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S., Mishra, B. K. 2015. Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 94:1. S. 5-19. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.02.024.
- Golev, A. & Corder, G. G., 2016. Typology of Options for Metal Recycling: Australia's Perspective. *Resources*. Vol. 5:1. DOI: 10.3390/resources5010001.
- Goodall, W. R., Leatham, J. D. & Scales, P. J. 2005. A new method for determination of preg-robbing in gold ores. *Minerals Engineering*. Vol. 18:12. S. 1135-1141. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.05.014.
- Goosey, M. & Kellner, R. 2003. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). *Circuit World*. Vol. 29:3. S. 33-37. ISSN 0305-6120.
- Guo, C., Wang, H., Liang, W., Fu, J., Yi, X. 2011. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). *Waste Management*. Vol. 31:9-10. S. 2161-2166. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.05.011.
- Hagelüken, C. 2006. RECYCLING OF ELECTRONIC SCRAP AT UMICORE PRECIOUS METALS REFINING. *Acta Metallurgica Slovaca*, Vol. 12. S. 111-120. Haettu 2.9.2016. Saatavissa: <https://www.scribd.com/document/251563070/Recycling-of-Electronic-Scrap-at-Umicore-s>.
- Ha, V. H., Lee, J., Huynh, T. H., Jeong, J., Jha, M. K. 2010. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 178:1-3. S. 1115-1119. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.099.
- Havlik, T. 2008. *Hydrometallurgy Principles and application*. Cambridge, Yhdistynyt kuningaskunta: Woodhead Publishing Limited. 535 s. ISBN 978-1-84569-407-4
- He, Y. & Xu, Z. 2015. Recycling gold and copper from waste printed circuit boards using chlorination process. *RSC Advances*. Vol. 5:12. S. 8957-8964. DOI: 10.1039/c4ra16231e.

Huisman, J., Magalini, F., Kuehr, R., Maurer, C., Ogilvie, S., Poll, J., Delgado, C., Artim, E., Szlezak, J., Stevels, A. 2007. 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Final Report, Bonn: United Nations University. S. 3-6.

Haettu

2.9.2016.

Saatavissa:

http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/final_rep_unu.pdf.

Huisman, J., van der Maesen, M., Eijsbouts, R. J.J., Wang, F., Baldé, C. P., Wielenga, C. A. 2012. The Dutch WEEE Flows, Bonn: United Nations University, ISP – SCYCLE. Haettu

2.9.2016.

Saatavilla:

http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Report_Dutch_WEEE_Flows%202012%2003%2015.pdf.

Jing-ying, L., Xiu-li, X. & Wen-quan, L. 2012. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. Waste Management. Vol. 32:6. S. 1209-1212. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.01.026.

Kamberović, Ž., Korać, M. & Ranitović, M. 2011. HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR EXTRACTION OF METALS FROM ELECTRONIC WASTE-PART II: DEVELOPMENT OF THE PROCESSES FOR THE RECOVERY OF COPPER FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS (PCB). Belgrad: Association of Metallurgical Engineers of Serbia.

Haettu

1.9.2016.

Saatavilla:

http://metalurgija.org.rs/mjom/vol17/No3/4_Kamberovic_MJoM_1703.pdf.

Kasper, A. C., de Freitas Juchneski, N. C. & Veit, H. M. 2015. Mechanical Processing. Teoksessa: Veit H. M. & Bernardes A. M. (toim.) Electronic Waste Recycling Techniques. Sveitsi: Springer International Publishing Switzerland. S. 19-39. ISBN 978-3-319-15714-6.

Kebbekus, B. K. 2003. Preparation of Samples for Metals Analysis. Teoksessa: Mitra S. (toim.) Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry. Hoboken, USA: John Wiley & Sons. S. 227-264. ISBN 0-471-32845-6.

Khopkar, S. M. 1998. Basic Concepts of Analytical Chemistry. Toinen painos. New Delhi, India: New Age International Limited. 633 s. ISBN 81-224-1159-2.

Kim, B., Lee, J., Seo, S., Park, Y., Sohn, H. Y. 2004. A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. Vol. 56:12. S. 55-58. DOI: 10.1007/s11837-004-0237-9.

Kuehr, R. 2012. Global e-waste initiatives. Teoksessa: Goodship V. & Stevels A. L. N. (toim.) Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook. Cambridge,

Yhdistynyt kuningaskunta:Woodhead Publishing Limited. S. 3-6. ISBN 978-0-85709-633-3.

Kumar, M., Lee, J., Kim, M., Jeong, J., Yoo, K. 2014. LEACHING OF METALS FROM WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS (WPCBs) USING SULFURIC AND NITRIC ACIDS. Environmental Engineering and Management Journal. Vol. 13:10. S. 2601-2607. Haettu 29.8.2016. Saatavilla: http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/pdfs/vol13/no10/Full/20_601_Kumar_11.pdf.

Kuzugüdenli, Ö. E. & Kantar, C. 1999. ALTERNATES TO GOLD RECOVERY BY CYANIDE LEACHING. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. Vol. 15:1-2. S. 119-127. Haettu 10.6.2016. Saatavilla: <http://fbe.erciyes.edu.tr/Turkce/eufbedergisi/DER99/119-127.pdf>.

Lau, W. K. Y., Liang, P., Man, Y. B., Chung, S. S., Wong, M. H. 2014. Human health risk assessment based on trace metals in suspended air particulates, surface dust, and floor dust from e-waste recycling workshops in Hong Kong, China. Environmental science and pollution research international. Vol. 21:5. S. 3813-3825. DOI: 10.1007/s11356-013-2372-8.

Laukkanen, T., Dahl, O. & Martikka, M. Environmental Management and Technology in Industry. Espoo, Suomi: Books on Demand. 414 s. FINAL DRAFT

Lee, C.-H., Chang, C.-T., Fan, K.-S. & Chang, T.-C. 2004. An overview of recycling and treatment of scrap computers. Journal of Hazardous Materials. Vol. 114:1-3. S. 93–100. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.07.013.

Lekka, M., Masavetas, I., Benedetti, A.V., Moutsatsou, A., Fedrizzi, L. 2015. Gold recovery from waste electrical and electronic equipment by electrodeposition: A feasibility study. Hydrometallurgy. Vol 157, Lokakuu. S. 97–106. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.07.017.

Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z., Zhou, Y. 2007. Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY. Vol. 41:6. S. 1995-2000. DOI: 10.1021/es0618245.

Lundström, M., Ahtiainen, R., Laihonon, P. & Lindgren, M. 2015. POSSIBILITIES AND CHALLENGES IN GOLD CHLORIDE PROCESSING. Perts, ALTA Metallurgical Services Publications. S. 269-281. ISSN 978-0-9925094-4-6

Lundström, M., Ahtiainen, R., Haakana, T. & O'Callaghan, J. 2014. TECHNO-ECONOMICAL OBSERVATIONS RELATED TO OUTOTEC GOLD CHLORIDE

PROCESS. Perts, ALTA Metallurgival Services Publications. S. 89-104. ISBN 978-0-9925094-1-5

Luyima, A., Shi, H. & Zhang, L. 2011. Leaching studies for metals recovery from waste printed wiring boards. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. Vol. 63:38. S. 39-41. DOI: 10.1007/s11837-011-0135-x.

Luyima, A., Shi, H., Zhang, L. & Jiang, Y. 2012. LEACHING STUDIES FOR METALS RECOVERY FROM WASTE PRINTED WIRING BOARDS. Teoksessa: Zhang, L., Pomykala, J. A. & Ciftja, A. (toim.) EPD Congress 2012. Somerset, Yhdistynyt kuningaskunta: WILEY.TMS. S. 247-254. ISSN 1079-7580

Lu, Y. & Xu, Z. 2016. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. Resources, Conservation and Recycling. Vol. 113, 3 Kesäkuuta. S. 28–39. DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.05.007.

Ma, C., Li, J. & Liu, R. 2015. A Review of Thiocyanate Hydrometallurgy for the Recovery of Gold. Applied Mechanics and Materials. Vol. 768, 12 Kesäkuuta. S. 53-61. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.768.53.

Mantler, M. 2006. Quantitative Analysis. Teoksessa: Wolff, H. (toim.) Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Berliini, Saksa: Springer. S. 309-407. ISBN 978-3-540-36722-2.

Marsden, J. O. & House, I. C. 2006. Chemistry of Gold Extraction. Toinen painos. Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME). 682 s. ISBN 9780873352741.

Matsuto, T., Jung, C. H. & Tanaka, N. 2004. Material and heavy metal balance in a recycling facility for home electrical appliances. Waste Management. Vol. 24:5. S. 425-436. DOI: 10.1016/j.wasman.2003.12.002.

McCoach, H., White, C. & Laundon, C.. 2014. IMT002-016: Techniques for Recovering Printed Circuit Boards Boards (PCBs). Banbury, Yhdistynyt kuningaskunta. 46 s. HAettu 30.8.2016. Saatavilla: <http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/Techniques%20for%20recovering%20printed%20circuit%20boards%2C%20final.pdf>.

Menad, N. E. 2016. Physical Separation in Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling. Teoksessa: Chagnes, A. ym. (toim.) WEEE Recycling: Research, Development, and Policies. Amsterdam, Hollanti: Elsevier, S. 53-73. ISBN 9780128033647.

Mulenshi, J. 2015. Mapping of Settling Processes at Boliden. Master's thesis. Luleå University of Technology Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering. Luulaja. 112s.

Nanthakumar, B., Pickles, C. A. & Kelebek, S. 2007. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore. *Minerals Engineering*. Vol. 20:11. S. 1109–1119. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.04.003.

Ofori-Sarpong, G., Tien, M. & Osseo-Asare, K. 2010. Myco-hydrometallurgy: Coal model for potential reduction of preg-robbing capacity of carbonaceous gold ores using the fungus, *Phanerochaete chrysosporium*. *Hydrometallurgy*. Vol. 102:1-4. S. 66–72. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.02.007.

Oguchi, M., Murakami, S., Sakanakura, H., Kida, A., Kameya, T. 2011. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. *Waste Management*. Vol. 31:9-10. S. 2150–2160. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.05.009.

Ogunniyi, I. O., Vermaak, M. K. & Groot, D. R. 2009. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. *Waste Management*. Vol. 29:7. S. 2140-2146. Haettu 15.8.2016. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X09000853>.

Ogunniyi, I. & Vermaak, M. K. 2009. Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines. *Minerals Engineering*,. Vol. 22:4. S. 378–385. DOI: 10.1016/j.mineng.2008.10.007.

Oliveira, P. C., Cabral, M., Charters T. F., Margarido, F., Nogueira, C. A. 2009. Leaching studies for metals recovery from printed circuit boards scrap. EBR'09 - Electronics & Battery Recycling '09 (Proc. of 2nd Intern. Conf.). Toronto, ICM AG. Haettu. 29.8.2016. Saatavissa: <http://repositorio.lneg.pt/bitstream/10400.9/858/1/LEACHINGSTUDIES.pdf>.

Ongondo, F. O., Williams, I. D. & Cherrett, T. J. 2011. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management*. Vol. 31:4. S. 714-730. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.10.023.

Park, Y. J. & Fray, D. J. 2009. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 164:2-3. S. 1152-1158. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.043.

Pérez-Belis, V., Bovea, M. & Ibáñez-Forés, V. 2015. An in-depth literature review of the waste electrical and electronic equipment context: Trends and evolution. *Waste Management & Research*. Vol. 33:1. S. 3-29. DOI: 10.1177/0734242X14557382.

Petter, P. M., Veit, H. M. & Bernardes, A. M. 2014. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*. Vol. 34:2. S. 475–482. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.10.032.

Quinet, P., Proost, J. & Van Lierde, A. 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals & Metallurgical Processing*. Vol. 22:1. S. 17-22. Haettu 15.8.2016. Saatavilla: <http://search.proquest.com/docview/210512739/fulltextPDF/726F2556E1254776PQ/1?accountid=27306>.

Rabald, E. 1968. *Corrosion guide*. Toinen painos. Amsterdam, Hollanti: Elsevier Science Publisher B.V. 900 s. ISBN 0-444-40465-1.

Reuter, M. A., Hudson, C., van Schaik, A., Heiskanen, K., Meskers, C., Hagelüken, C. 2013. UNEP (2013) *Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure*, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel. Yhdistyneet kansakunnat: United Nations Environment Programme. 320 s. ISBN 978-92-807-3267-2.

Rombach, E. & Friedrich, B. 2014. *Recycling of Rare Metals*. Teoksessa: Worrell, E. & Reuter, M. (toim.) *Handbook of Recycling*. Waltham, USA: Elsevier. S. 125-150. ISBN 978-0-12-396459-5.

Saulny, M. 2015. Piirikorttien käyttäytyminen leikkaavassa murskauksessa ja sen vaikutukset kierrätysprosessiin. Diplomityö. Aalto-yliopisto, kemian tekniikankorkeakoulu, materiaalitekniikan laitos. Espoo. 100 s.

Schluep, M., Hagelueken, C., Kuehr, R., Magalini, F., Maurer, C., Meskers, C., Mueller, E., Wang, F. 2009. *Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies: RECYCLING – FROM E-WASTE TO RESOURCES*, Berliini, Saksa: United Nations Environment Programme & United Nations University. 120 s. Haettu 30.8.2016. Saatavilla: http://www.ewasteguide.info/files/UNEP_2009_eW2R.PDF.

Sheng, P. P. & Etsell, T. H. 2007. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management & Research*. Vol. 25. S. 380-383. DOI: 10.1177/0734242X07076946.

Syed, S. 2012. Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy*. Vol. 115-116, 29 Joulukuuta. S. 30-51. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.012.

Talja, J. 2016. *Recycling & Economics of Non-Ferrous and Precious Metals*. Aalto-yliopistossa järjestetyn kurssin CHEM-E6135 - Planning Exercise in Sustainable Metals Processing luentomateriaalit 16.3. Espoo.

Thomas, R. 2004. Practical Guide to ICP-MS. New York, USA: Marcel Dekker, Inc. 315 s. ISBN 0-8247-5319-4.

Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. Y., Deveci, H. 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. Minerals Engineering. Vol. 25:1. S. 28-37. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.09.019.

Työterveyslaitos, 2012. Kansainväliset kemikaalikortit. [Verkkosivu]
Saatavilla: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0492.htm>
Haettu 23 Elokuu 2016.

University of Illinois Division of Research Safety, 2016. Aqua Regia. [Verkkosivu]
Saatavilla: <https://www.drs.illinois.edu/SafetyLibrary/AquaRegia>
Haettu 26 Elokuu 2016.

Wang, F., Zhao, Y., Zhang, T., Duan, C., Wang, L. 2015. Mineralogical analysis of dust collected from typical recycling line of waste printed circuit boards. Waste Management. Vol. 43, 24 Kesäkuuta. S. 434-441. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.06.021.

Wang, T. 2004. Inductively Coupled Plasma Optival Emission Spectrometry. Teoksessa: Cazes, J. (toim.) Ewing's Analytical Instrumentation Handbook. Florida, USA: CRC Press. S. 57-74. ISBN 978-0-8493-9039-5.

Worrell, E. & Reuter, M. A., 2014. Recycling: A Key Factor. Teoksessa: Worrell, E. & Reuter, M. (toim.) Handbook of Recycling. Waltham, USA: Elsevier. S. 3-8. ISBN 978-0-12-396459-5.

Xiang, D., Mou, P., Wang, J., Duan, G., Zhang, H. C. 2007. Printed circuit board recycling process and its environmental impact assessment. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. Vol. 34:9. S. 1030–1036. DOI: 10.1007/s00170-006-0656-6.

Yamane, L. H., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R. & Tenório, J. A. S. 2011. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. Waste Management. Vol. 31:12. S. 2553–2558. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.07.006.

Yang, J., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., Goto, M. 2014. Application of cellulose acetate to the selective adsorption and recovery of Au(III). Carbohydrate Polymers. Vol. 111, 13 Lokakuuta. S. 768–774. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.003.

Yannopoulos, J. C. 1991. The Extractive Metallurgy of Gold. New York, USA: Van Nostrand Reinhold. 281 s. ISBN 0-442-31797-2.

Yin, J., Zhan, S. & Xu, H. 2014. Comparison of Leaching Processes of Gold and Copper from Printed. *Advanced Materials Research*. Vol. 955-959, 18 Kesäkuuta. S. 2743-2746. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2743.

Zhang , Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X., Li, J. 2012. Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Procedia Environmental Sciences*. Vol. 16. S. 560-568. DOI: 10.1016/j.proenv.2012.10.077.

Zhang, L. & Xu, Z. 2016. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 127, 20 Kesäkuuta. S. 19-36. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.04.004

Zhang, X., Guan, J., Guo, Y., Yan, X., Yuan, H., Xu, J., Guo, J., Zhou, Y., Su, R., Guo, Z. 2015. Selective Desoldering Separation of Tin–Lead Alloy for Dismantling of Electronic Components from Printed Circuit Boards. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Vol. 3:8. S. 1696-1700. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00136.

LIITTEET

Liite 1. Kokeellisen osan taulukot. 14 sivua

LIITE 1. Kokeellisen osan taulukot

Liitteen 1 taulukko 1. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (1/3) kokeiden N1, N2, N3, N4, N5 ja N6 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa					
		N1	N2	N3	N4	N5	N6
$C_{Au}{}_0$	µg/g	164,67	164,67	164,67	164,67	164,67	164,67
$C_{Au(nl)}{}_1$	µg/l	0,545	1	137	354	93,1	588
$C_{Au(nl)}{}_2$	µg/l	0,254	1	142	292	120	715
$C_{Au(nl)}{}_3$	µg/l	0,224	1	139	382	148	513
$C_{Au(nl)}{}_4$	µg/l	0,197	0	132	340	163	507
$C_{Au(nl)}{}_5$	µg/l	0,196	1	127	217	157	445
$C_{Au(nl)}{}_6$	µg/l	0,257	1	126	312	146	561
$C_{Au(nl)}{}_7$	µg/l	0,252	2	123	300	141	522
$C_{Au(nl)}{}_8$	µg/l	EM	2	EM	164	66,1	315
$C_{Au(nl)}{}_9$	µg/l	EM	EM	EM	111	58,4	43
$C_{Au(s)}{}_7$	µg/g	251,00	305,00	102,00	180,00	78,40	103,00
m_{s0}	g	45,54	136,66	45,50	136,18	45,54	136,64
m_{ns1}	g	0,37	1,00	0,32	1,07	0,25	0,79
m_{ns2}	g	0,40	1,11	0,21	1,25	0,29	0,90
m_{ns3}	g	0,23	1,13	0,20	0,67	0,32	1,22
m_{ns4}	g	0,37	1,13	0,33	0,98	0,31	1,04
m_{ns5}	g	0,30	0,99	0,26	0,54	0,26	1,21
m_{ns6}	g	0,39	1,04	0,25	1,07	0,30	0,67
m_{s1}	g	42,66	128,54	42,05	126,30	43,57	130,82
m_{s2}	g	39,74	120,32	38,70	116,24	41,57	124,89
m_{s3}	g	36,98	112,07	35,37	106,76	39,54	118,63
m_{s4}	g	34,09	103,83	31,90	96,98	37,51	112,55
m_{s5}	g	31,27	95,72	28,51	87,63	35,54	106,31
m_{s6}	g	28,36	87,56	25,13	77,76	33,53	100,60
m_{s7}	g	28,36	33,53	25,13	25,35	87,56	100,60
m_{Au0}	µg	7498,99	22502,80	7492,65	22424,92	7498,36	22500,56
m_{Au1}	µg	7438,85	22338,05	7439,14	22247,39	7456,86	22369,17
m_{Au2}	µg	7368,74	22144,05	7401,03	22027,20	7407,17	22216,42
m_{Au3}	µg	7324,70	21932,10	7362,32	21897,53	7349,75	22003,51
m_{Au4}	µg	7249,13	21705,09	7294,30	21696,32	7292,56	21815,21
m_{Au5}	µg	7183,43	21490,44	7235,98	21575,36	7242,95	21590,95
m_{Au6}	µg	7090,95	21245,08	7175,22	21314,36	7183,11	21458,66
$m_{Au(l)}{}_1$	µg	0,40	0,73	100,24	253,37	68,73	432,15
$m_{Au(l)}{}_2$	µg	0,18	0,72	101,10	198,75	87,06	514,61
$m_{Au(l)}{}_3$	µg	0,16	0,70	96,35	245,88	105,23	359,78
$m_{Au(l)}{}_4$	µg	0,14	0,00	88,89	206,36	113,53	346,44
$m_{Au(l)}{}_5$	µg	0,13	0,67	83,15	123,99	107,16	296,33
$m_{Au(l)}{}_6$	µg	0,17	0,66	80,01	166,92	97,53	364,65
$m_{Au(ns)}{}_1$	µg	60,13	164,74	52,44	174,98	40,90	127,31
$m_{Au(ns)}{}_2$	µg	70,11	193,99	36,80	217,85	48,81	147,68
$m_{Au(ns)}{}_3$	µg	44,04	211,94	37,55	125,89	56,05	207,63

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 2. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (2/3) kokeiden N1, N2, N3, N4, N5 ja N6 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa					
		N1	N2	N3	N4	N5	N6
$m_{Au(ns)_4}$	µg	75,56	227,01	66,80	197,93	55,70	183,28
$m_{Au(ns)_5}$	µg	65,70	214,65	57,27	119,11	48,26	220,12
$m_{Au(ns)_6}$	µg	92,48	245,34	59,60	258,10	58,50	127,92
$m_{Au(s)_1}$	µg	7498,58	22502,06	7391,33	22169,00	7429,03	22064,33
$m_{Au(s)_2}$	µg	7498,40	22501,33	7288,92	21967,91	7341,08	21544,65
$m_{Au(s)_3}$	µg	7498,24	22500,62	7191,42	21718,25	7234,49	21179,58
$m_{Au(s)_4}$	µg	7498,10	22500,62	7101,30	21508,61	7119,47	20828,12
$m_{Au(s)_5}$	µg	7497,96	22499,94	7017,11	21382,77	7010,95	20527,65
$m_{Au(s)_6}$	µg	7497,79	22499,28	6935,94	21212,95	6912,08	20158,63
$m_{Au(s)_7}$	µg	7119,54	26706,81	2563,68	13996,19	2628,64	10361,90
$m_{Au(EXIT)_1}$	µg	60,14	164,75	53,50	177,53	41,50	131,39
$m_{Au(EXIT)_2}$	µg	70,11	194,00	38,12	220,18	49,70	152,75
$m_{Au(EXIT)_3}$	µg	44,04	211,95	38,71	129,67	57,42	212,91
$m_{Au(EXIT)_4}$	µg	75,57	227,01	68,02	201,21	57,19	188,30
$m_{Au(EXIT)_5}$	µg	65,70	214,66	58,32	120,96	49,61	224,26
$m_{Au(EXIT)_6}$	µg	92,48	245,35	60,76	261,00	59,84	132,29
$m_{Au(nl)_1}$	µg	0,00	0,01	1,07	2,55	0,60	4,09
$m_{Au(nl)_2}$	µg	0,00	0,01	1,31	2,34	0,89	5,08
$m_{Au(nl)_3}$	µg	0,00	0,01	1,15	3,78	1,36	5,28
$m_{Au(nl)_4}$	µg	0,00	0,00	1,22	3,28	1,49	5,02
$m_{Au(nl)_5}$	µg	0,00	0,01	1,05	1,84	1,36	4,14
$m_{Au(nl)_6}$	µg	0,00	0,01	1,16	2,90	1,34	4,38
$m_{Au(l)_7}$	µg	0,17	1,31	78,11	160,50	94,19	339,30
$m_{Au(l)_8}$	µg	EM	1,57	EM	132,53	46,27	236,25
$m_{Au(l)_9}$	µg	EM	EM	EM	99,9	52,56	38,7
$m_{Au(KADONNUT)}$	µg	28,76	5464,60	-4533,43	-6925,24	-4361,45	-10482,50

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 3. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (3/3) kokeiden N1, N2, N3, N4, N5 ja N6 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa					
		N1	N2	N3	N4	N5	N6
Δm	g	15,12	42,69	18,79	52,84	10,28	30,21
V_{l0}	ml	750,00	750,00	750,00	750,00	750,00	750,00
V_{l1}	ml	736,08	734,12	731,71	715,73	738,27	734,94
V_{l2}	ml	720,30	718,28	711,97	680,65	725,53	719,73
V_{l3}	ml	705,63	702,40	693,18	643,68	711,00	701,33
V_{l4}	ml	691,70	686,82	673,43	606,95	696,52	683,32
V_{l5}	ml	676,98	670,48	654,69	571,38	682,53	665,91
V_{l6}	ml	662,50	655,00	635,00	535,00	668,00	650,00
V_{l7}	ml	662,50	655,00	635,00	535,00	668,00	650,00
V_{l8}	ml	EM	785,00	EM	808,09	700,00	750,00
V_{l9}	ml	EM	EM	EM	900,00	900,00	900,00
V_H	ml	37,95	39,50	62,95	162,45	32,00	48,65
S_1	%	0,01	0,00	1,35	1,14	0,92	1,94
S_2	%	0,00	0,00	1,38	0,90	1,18	2,32
S_3	%	0,00	0,00	1,32	1,13	1,44	1,64
S_4	%	0,00	0,00	1,22	0,96	1,57	1,60
S_5	%	0,00	0,00	1,15	0,58	1,49	1,38
S_6	%	0,00	0,00	1,12	0,79	1,37	1,71
S_7	%	0,00	0,01	1,09	0,75	1,31	1,58
V_{nl1}	ml	7,60	9,30	7,80	7,20	6,40	6,95
V_{nl2}	ml	9,45	9,25	9,25	8,00	7,40	7,10
V_{nl3}	ml	8,35	9,30	8,30	9,90	9,20	10,30
V_{nl4}	ml	7,60	9,00	9,25	9,65	9,15	9,90
V_{nl5}	ml	8,40	9,75	8,25	8,50	8,65	9,30
V_{nl6}	ml	8,15	8,90	9,20	9,30	9,20	7,80

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 4. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (1/3) kokeiden N7, N8, N9, N10, N11 ja N12 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa					
		N7	N8	N9	N10	N11	N12
$C_{Au}0$	µg/g	164,67	164,67	164,67	164,67	164,67	236,00
$C_{Au(nl)}1$	µg/l	729	601	535	643	537	1560
$C_{Au(nl)}2$	µg/l	858	612	604	652	564	1040
$C_{Au(nl)}3$	µg/l	748	586	582	602	532	1140
$C_{Au(nl)}4$	µg/l	735	582	327	567	494	1090
$C_{Au(nl)}5$	µg/l	745	424	460	344	444	645
$C_{Au(nl)}6$	µg/l	720	571	415	311	199	955
$C_{Au(nl)}7$	µg/l	743	544	408	441	393	927
$C_{Au(nl)}8$	µg/l	217	178	171	230	189	377
$C_{Au(nl)}9$	µg/l	110	53	596	EM	EM	61,5
$C_{Au(s)}7$	µg/g	34,60	98,60	134,00	130,00	125,00	120,00
m_{s0}	g	45,54	136,41	91,08	91,08	91,01	63,49
m_{ns1}	g	0,34	1,01	0,56	0,60	0,61	0,58
m_{ns2}	g	0,31	0,97	0,77	0,69	0,55	0,53
m_{ns3}	g	0,30	0,57	0,73	0,93	0,69	0,58
m_{ns4}	g	0,32	0,84	0,63	0,38	1,04	0,43
m_{ns5}	g	0,32	0,53	0,70	0,55	0,98	0,43
m_{ns6}	g	0,34	0,70	0,70	0,83	0,73	0,80
m_{s1}	g	42,16	126,48	85,52	85,44	85,71	60,80
m_{s2}	g	38,81	116,59	79,75	79,71	80,48	58,16
m_{s3}	g	35,46	107,11	74,02	73,74	75,10	55,48
m_{s4}	g	32,10	97,35	68,39	68,31	69,37	52,94
m_{s5}	g	28,74	87,90	62,69	62,72	63,70	50,41
m_{s6}	g	25,35	78,28	56,99	56,85	58,28	47,50
m_{s7}	g	77,76	78,28	56,99	56,85	58,28	47,50
m_{Au0}	µg	7499,10	22462,38	14997,63	14998,14	14985,98	14983,45
m_{Au1}	µg	6962,19	22292,89	14903,82	14897,15	14884,08	14843,98
m_{Au2}	µg	6349,65	22121,94	14771,12	14777,43	14788,71	14720,22
m_{Au3}	µg	5832,57	22014,83	14639,83	14614,23	14665,74	14588,39
m_{Au4}	µg	5341,13	21847,00	14522,68	14541,55	14474,03	14489,54
m_{Au5}	µg	4860,24	21732,12	14383,20	14433,99	14283,23	14395,81
m_{Au6}	µg	4411,75	21565,89	14234,97	14261,85	14131,96	14219,25
$m_{Au(l)}1$	µg	530,28	432,70	392,71	468,90	393,11	1143,25
$m_{Au(l)}2$	µg	604,69	423,68	432,94	462,13	402,89	743,81
$m_{Au(l)}3$	µg	510,23	390,63	406,66	415,09	370,03	795,38
$m_{Au(l)}4$	µg	484,35	372,14	223,17	380,10	334,16	740,82
$m_{Au(l)}5$	µg	474,11	259,46	305,93	223,98	292,06	428,67
$m_{Au(l)}6$	µg	441,00	334,04	268,92	195,93	127,36	615,98
$m_{Au(ns)}1$	µg	51,26	163,21	89,90	95,32	97,53	126,05
$m_{Au(ns)}2$	µg	46,61	165,99	127,51	114,18	90,91	114,30
$m_{Au(ns)}3$	µg	44,65	103,54	125,82	158,80	118,19	121,62

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 5. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (2/3) kokeiden N7, N8, N9, N10, N11 ja N12 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa					
		N7	N8	N9	N10	N11	N12
$m_{Au(ns)_4}$	µg	48,69	163,41	114,66	68,60	187,11	88,50
$m_{Au(ns)_5}$	µg	47,79	111,52	135,46	105,04	186,87	89,54
$m_{Au(ns)_6}$	µg	52,94	162,03	144,75	169,29	149,68	166,01
$m_{Au(s)_1}$	µg	6962,19	22023,40	14601,01	14523,58	14588,50	13826,79
$m_{Au(s)_2}$	µg	6349,65	21594,76	14162,88	14055,91	14181,15	13073,52
$m_{Au(s)_3}$	µg	5832,57	21200,56	13750,75	13636,42	13806,34	12267,94
$m_{Au(s)_4}$	µg	5341,13	20824,00	13525,10	13252,24	13467,58	11516,76
$m_{Au(s)_5}$	µg	4860,24	20561,19	13215,15	13025,75	13171,60	11083,90
$m_{Au(s)_6}$	µg	4411,75	20222,96	12942,74	12826,97	13042,65	10457,38
$m_{Au(s)_7}$	µg	877,00	7718,34	7636,24	7390,55	7285,11	5699,83
$m_{Au(EXIT)_1}$	µg	57,89	169,49	93,81	100,98	101,90	139,47
$m_{Au(EXIT)_2}$	µg	54,46	170,94	132,70	119,73	95,37	123,77
$m_{Au(EXIT)_3}$	µg	51,50	107,11	131,29	163,19	122,97	131,82
$m_{Au(EXIT)_4}$	µg	55,78	167,84	117,15	72,68	191,70	98,85
$m_{Au(EXIT)_5}$	µg	54,57	114,87	139,48	107,56	190,80	93,73
$m_{Au(EXIT)_6}$	µg	60,42	166,23	148,24	172,14	151,26	176,56
$m_{Au(nl)_1}$	µg	6,63	6,28	3,91	5,66	4,38	13,42
$m_{Au(nl)_2}$	µg	7,85	4,96	5,19	5,54	4,46	9,46
$m_{Au(nl)_3}$	µg	6,84	3,57	5,46	4,39	4,79	10,20
$m_{Au(nl)_4}$	µg	7,09	4,42	2,49	4,08	4,59	10,36
$m_{Au(nl)_5}$	µg	6,78	3,35	4,03	2,51	3,93	4,19
$m_{Au(nl)_6}$	µg	7,49	4,20	3,49	2,85	1,59	10,55
$m_{Au(l)_7}$	µg	455,09	318,24	264,38	277,83	251,52	597,92
$m_{Au(l)_8}$	µg	167,63	146,66	132,29	181,51	146,87	303,30
$m_{Au(l)_9}$	µg	99	47,7	536,4	EM	EM	55,35
$m_{Au(KADONNUT)}$	µg	-5565,75	-13334,95	-5665,65	-6411,96	-6448,47	-7562,84

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 6. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (3/3) kokeiden N7, N8, N9, N10, N11 ja N12 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa					
		N7	N8	N9	N10	N11	N12
Δm	g	18,27	53,51	30,00	30,25	28,12	12,65
V_{l_0}	ml	750,00	750,00	750,00	750,00	750,00	750,00
V_{l_1}	ml	727,41	719,97	734,04	729,24	732,05	732,85
V_{l_2}	ml	704,77	692,28	716,78	708,78	714,34	715,20
V_{l_3}	ml	682,13	666,60	698,73	689,53	695,54	697,70
V_{l_4}	ml	658,98	639,42	682,47	670,37	676,44	679,65
V_{l_5}	ml	636,39	611,93	665,06	651,11	657,78	664,60
V_{l_6}	ml	612,50	585,00	648,00	630,00	640,00	645,00
V_{l_7}	ml	612,50	585,00	648,00	630,00	640,00	645,00
V_{l_8}	ml	772,50	798,00	755,00	776,00	740,00	785,00
V_{l_9}	ml	900,00	900,00	900,00	EM	EM	900,00
V_H	ml	80,95	117,50	51,96	71,75	58,82	51,30
S_1	%	7,16	1,95	2,64	3,16	2,65	7,72
S_2	%	8,23	1,92	2,94	3,14	2,74	5,07
S_3	%	7,00	1,78	2,79	2,84	2,53	5,47
S_4	%	6,70	1,71	1,54	2,63	2,31	5,15
S_5	%	6,61	1,20	2,13	1,56	2,04	2,99
S_6	%	6,21	1,56	1,89	1,38	0,90	4,35
S_7	%	6,35	1,48	1,86	0,75	1,78	4,20
V_{nl_1}	ml	9,10	10,45	7,30	7,20	8,15	8,60
V_{nl_2}	ml	9,15	8,10	8,60	8,00	7,90	9,10
V_{nl_3}	ml	9,15	6,10	9,39	9,90	9,00	8,95
V_{nl_4}	ml	9,65	7,60	7,60	9,65	9,30	9,50
V_{nl_5}	ml	9,10	7,90	8,75	8,50	8,85	6,50
V_{nl_6}	ml	10,40	7,35	8,40	9,30	7,98	11,05

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 7. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (1/3) kokeen N13 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa N13
$C_{Au}0$	µg/g	164,67
$C_{Au(nl)}1$	µg/l	729
$C_{Au(nl)}2$	µg/l	858
$C_{Au(nl)}3$	µg/l	748
$C_{Au(nl)}4$	µg/l	735
$C_{Au(nl)}5$	µg/l	745
$C_{Au(nl)}6$	µg/l	720
$C_{Au(nl)}7$	µg/l	743
$C_{Au(nl)}8$	µg/l	217
$C_{Au(nl)}9$	µg/l	110
$C_{Au(s)}7$	µg/g	34,60
m_{s0}	g	45,54
m_{ns1}	g	0,34
m_{ns2}	g	0,31
m_{ns3}	g	0,30
m_{ns4}	g	0,32
m_{ns5}	g	0,32
m_{ns6}	g	0,34
m_{s1}	g	42,16
m_{s2}	g	38,81
m_{s3}	g	35,46
m_{s4}	g	32,10
m_{s5}	g	28,74
m_{s6}	g	25,35
m_{s7}	g	77,76
m_{Au0}	µg	7499,10
m_{Au1}	µg	6962,19
m_{Au2}	µg	6349,65
m_{Au3}	µg	5832,57
m_{Au4}	µg	5341,13
m_{Au5}	µg	4860,24
m_{Au6}	µg	4411,75
$m_{Au(l)}1$	µg	530,28
$m_{Au(l)}2$	µg	604,69
$m_{Au(l)}3$	µg	510,23
$m_{Au(l)}4$	µg	484,35
$m_{Au(l)}5$	µg	474,11
$m_{Au(l)}6$	µg	441,00
$m_{Au(ns)}1$	µg	51,26
$m_{Au(ns)}2$	µg	46,61
$m_{Au(ns)}3$	µg	44,65

Liitteen 1 taulukko 8. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (2/3) kokeen N13 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa N13
$m_{Au(ns)_4}$	µg	48,69
$m_{Au(ns)_5}$	µg	47,79
$m_{Au(ns)_6}$	µg	52,94
$m_{Au(s)_1}$	µg	6962,19
$m_{Au(s)_2}$	µg	6349,65
$m_{Au(s)_3}$	µg	5832,57
$m_{Au(s)_4}$	µg	5341,13
$m_{Au(s)_5}$	µg	4860,24
$m_{Au(s)_6}$	µg	4411,75
$m_{Au(s)_7}$	µg	877,00
$m_{Au(EXIT)_1}$	µg	57,89
$m_{Au(EXIT)_2}$	µg	54,46
$m_{Au(EXIT)_3}$	µg	51,50
$m_{Au(EXIT)_4}$	µg	55,78
$m_{Au(EXIT)_5}$	µg	54,57
$m_{Au(EXIT)_6}$	µg	60,42
$m_{Au(nl)_1}$	µg	6,63
$m_{Au(nl)_2}$	µg	7,85
$m_{Au(nl)_3}$	µg	6,84
$m_{Au(nl)_4}$	µg	7,09
$m_{Au(nl)_5}$	µg	6,78
$m_{Au(nl)_6}$	µg	7,49
$m_{Au(l)_7}$	µg	455,09
$m_{Au(l)_8}$	µg	167,63
$m_{Au(l)_9}$	µg	99
$m_{Au(KADONNUT)}$	µg	-5565,75

Liitteen 1 taulukko 9. Kullan saannon ja massataseen laskennassa käytetty data (3/3) kokeen N13 osalta.

Parametri	Yksikkö	Parametrin arvo kokeessa N13
Δm	g	18,27
V_{l_0}	ml	750,00
V_{l_1}	ml	727,41
V_{l_2}	ml	704,77
V_{l_3}	ml	682,13
V_{l_4}	ml	658,98
V_{l_5}	ml	636,39
V_{l_6}	ml	612,50
V_{l_7}	ml	612,50
V_{l_8}	ml	772,50
V_{l_9}	ml	900,00
V_H	ml	80,95
S_1	%	7,16
S_2	%	8,23
S_3	%	7,00
S_4	%	6,70
S_5	%	6,61
S_6	%	6,21
S_7	%	6,35
V_{nl_1}	ml	9,10
V_{nl_2}	ml	9,15
V_{nl_3}	ml	9,15
V_{nl_4}	ml	9,65
V_{nl_5}	ml	9,10
V_{nl_6}	ml	10,40

Liitteen 1 taulukko 10. Alkuainepitoisuudet kokeiden N1, N2, N3, N4, N5, N6 ja N7 suodatuksen jälkeisissä loppuliuoksissa.

Alkuaine	Alkuainepitoisuus kokeen suodatuksen jälkeisessä loppuliuoksessa (mg/l)							Analyysimenetelmä
	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	
Ag	26,7	51,7	35,3	82,3	36,1	81,6	9,74	ICP-MS
Al	722	2010	1440	3920	659	1250	87,1	ICP-OES
As	1,04	6,03	1,66	18,3	1,14	6,68	0,35	ICP-MS
Au	0,000252	0,002	0,123	0,3	0,141	0,522	0,743	ICP-MS
B	44,6	164	189	1130	24,6	120	17,3	ICP-MS
Ba	1210	1210	2550	9230	709	824	59,4	ICP-MS
Be	0,028	0,11	0,06	0,3	0,01	0,09	0,00005	ICP-MS
Bi	80,6	701	102	1790	16	667	19,5	ICP-MS
Ca	556	1530	1570	4450	350	1230	1600	ICP-OES
Cd	1,36	3,58	1,62	0,00002	1,44	5,66	0,22	ICP-MS
Cl	130000	120000	150000	140000	190000	230000	210000	Anionit ^a
Co	5,38	25,3	7,03	53,2	4,93	22	0,93	ICP-MS
Cr	8,47	31,2	11,6	83,1	8,53	32,4	1,57	ICP-MS
Cu	564	4140	2370	10200	2160	3990	133	ICP-OES
F	48	79	63	150	71	52	62	Anionit ^a
Fe	7410	21500	7890	23900	3500	10400	8080	ICP-OES
K	24,3	14,1	65,1	88	24,4	18,4	34,3	ICP-OES
Li	0,84	2,97	1,28	11	0,79	2,67	0,14	ICP-MS
Mg	55,1	146	105	290	49,8	145	106	ICP-OES
Mn	1390	3400	1540	7740	311	737	117	ICP-OES
Mo	1,54	8,61	2,01	24,9	1,77	10,9	0,33	ICP-MS
Na	19,4	34,9	42,9	96,7	15,5	33,6	32,2	ICP-OES
Ni	264	739	311	1840	242	683	27	ICP-MS
P	5,85	11,2	12,9	34,5	6,24	12,8	0,64	ICP-MS
Pb	575	1240	543	2440	241	1240	63,1	ICP-MS
Rb	0,03	0,11	0,08	0,72	0,03	0,12	0,01	ICP-MS
S	20	10,9	28,1	16,1	18,9	25,9	26,1	ICP-OES
Sb	26,6	68,1	35,3	139	11	24,5	4,09	ICP-MS
Se	0,08	0,00005	0,21	1,47	0,13	0,00005	0,00005	ICP-MS
Si	54,7	93,8	58,3	90	28,2	71,6	8,83	ICP-OES
Sn	899	2220	1210	6250	912	EM	EM	ICP-MS
SO ₄	130	250	190	360	140	280	190	Anionit ^a
Sr	7,28	28,5	29,1	128	5,34	22,6	4,56	ICP-MS
Th	0,013	0,03	0,05	0,23	0,002	0,03	0,01	ICP-MS
Tl	0,006	0,03	0,01	0,05	0,01	0,023	0,00002	ICP-MS
U	0,006	0,02	0,02	0,14	0,000005	0,026	0,000005	ICP-MS
V	1,12	4,89	1,53	13,2	0,66	2,78	0,23	ICP-MS
Zn	725	2070	836	4710	329	880	79,2	ICP-OES

^a Anionien määrittäminen IC-tekniikalla; SFS-EN-ISO 10304-1:en

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 11. Alkuainepitoisuudet kokeiden N8, N9, N10, N11, N12 ja N13 suodatuksen jälkeisissä loppuliuksissa sekä kokeen N4 seisotetussa suodatuksen jälkeisessä loppuliuksessa.

Alkuaine	Alkuainepitoisuus kokeen suodatuksen jälkeisessä loppuliuksessa (mg/l)							Analyysi- menetelmä
	N8	N9	N10	N11	N12	N13	N4S ^b	
Ag	86,7	118	99	79,2	80,5	77,5	40,7	ICP-MS
Al	4170	2160	2230	2100	69,4	971	3760	ICP-OES
As	13,1	8,98	6,45	4,57	0,45	2,72	6,39	ICP-MS
Au	0,544	0,408	0,441	0,393	0,927	0,655	0,265	ICP-MS
B	794	479	350	241	6,69	74,2	370	ICP-MS
Ba	1690	2420	1310	1380	553	1370	3970	ICP-MS
Be	0,19	0,152	0,095	0,2	<0.00005	0,1	0,06	ICP-MS
Bi	1140	800	616	1500	94,5	1370	1630	ICP-MS
Ca	4740	2340	2410	2370	-	606	1320	ICP-OES
Cd	0,00002	6,27	4,58	4,87	0,18	<0.00002	<0.00002	ICP-MS
Cl	190000	160000	160000	150000	160000	150000	EM	Anionit ^a
Co	41,3	28	20	16,5	1,87	17,5	24,4	ICP-MS
Cr	55	36	40,9	20,5	8,87	18,4	30,7	ICP-MS
Cu	6160	4640	3450	3910	52,1	3530	6750	ICP-OES
F	160	100	100	97	1,3	29	EM	Anionit ^a
Fe	24000	10700	11400	10800	-	6810	22000	ICP-OES
K	101	38	30	22,1	-	14,2	50,7	ICP-OES
Li	7,32	4,65	3,14	2,41	0,09	1,58	3,5	ICP-MS
Mg	312	154	160	65,5	-	56,9	113	ICP-OES
Mn	5200	2460	1860	2560	2760	1660	5260	ICP-OES
Mo	18,1	12,3	9,76	6,06	2,52	10,1	9,16	ICP-MS
Na	94,7	40,7	45,8	EM	EM	EM	EM	ICP-OES
Ni	1160	833	614	845	33	704	1500	ICP-MS
P	22,4	19	14	20,4	8,12	17,3	27,1	ICP-MS
Pb	2360	1590	1160	1640	64,6	1190	2080	ICP-MS
Rb	0,5	0,282	0,198	<0.00005	0,05	0,16	0,29	ICP-MS
S	20,9	17,4	17,1	15,8	-	13,7	14,5	ICP-OES
Sb	130	75	55	71,5	39,5	50,4	83,7	ICP-MS
Se	0,74	0,01	0,00005	0,49	<0.00005	0,17	0,22	ICP-MS
Si	22,8	53,2	55,8	26	-	24,1	42,4	ICP-OES
Sn	3810	2750	1980	4430	2590	3480	6500	ICP-MS
SO4	400	210	260	320	250	310	EM	Anionit ^a
Sr	131	66,8	48,6	44,8	9,45	27,7	65,1	ICP-MS
Th	0,18	0,09	0,07	0,11	0,01	0,05	0,18	ICP-MS
Tl	0,04	0,03	0,02	0,19	<0.00002	<0.00002	<0.00002	ICP-MS
U	0,11	0,06	0,04	0,05	0,01	0,03	0,07	ICP-MS
V	9,6	5,25	3,96	3,22	1,16	2,32	5,03	ICP-MS
Zn	3240	1700	1260	901	537	862	1710	ICP-OES

^a Anionien määrittäminen IC-tekniikalla; SFS-EN-ISO 10304-1:en

^b Kokeen N4 loppunäytteen seisotettu näyte

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 12. Alkuainepitoisuudet kokeiden N7 ja N8 seisotetuissa suodatuksen jälkeisissä loppuliuksissa.

Alkuaine	Alkuainepitoisuus kokeen suodatuksen jälkeisessä loppuliuksessa (mg/l)		Analyysi- menetelmä
	N7S ^c	N8S ^d	
Ag	15,1	23,6	ICP-MS
Al	799	1820	ICP-OES
As	0,77	6,3	ICP-MS
Au	0,638	0,498	ICP-MS
B	43,4	361	ICP-MS
Ba	184	1040	ICP-MS
Be	<0.00005	0,03	ICP-MS
Bi	67,7	1210	ICP-MS
Ca	1220	1470	ICP-OES
Cd	0,62	<0.00002	ICP-MS
Cl	EM	EM	Anionit ^a
Co	2,71	23	ICP-MS
Cr	3,62	28,3	ICP-MS
Cu	1270	3390	ICP-OES
F	EM	EM	Anionit ^a
Fe	7700	22000	ICP-OES
K	20	47,9	ICP-OES
Li	0,3	3,26	ICP-MS
Mg	58,7	118	ICP-OES
Mn	1090	2860	ICP-OES
Mo	1,06	9,17	ICP-MS
Na	EM	EM	ICP-OES
Ni	76,5	718	ICP-MS
P	4,81	25,4	ICP-MS
Pb	647	1330	ICP-MS
Rb	0,03	0,28	ICP-MS
S	21,7	17,3	ICP-OES
Sb	20,4	111	ICP-MS
Se	<0.00005	0,28	ICP-MS
Si	6,95	3,83	ICP-OES
Sn	1400	3530	ICP-MS
SO4	EM	EM	Anionit ^a
Sr	13,3	74,6	ICP-MS
Th	0,03	0,2	ICP-MS
Tl	<0.00002	<0.00002	ICP-MS
U	0,01	0,07	ICP-MS
V	0,61	5,16	ICP-MS
Zn	218	1600	ICP-OES

^a Anionien määrittäminen IC-tekniikalla; SFS-EN-ISO 10304-1:en

^c Kokeen N7 loppunäytteen seisotettu näyte

^d Kokeen N8 loppunäytteen seisotettu näyte

”EM” ei mitattu

Liitteen 1 taulukko 13. Alkuainepitoisuudet kokeiden N1, N2, N3, N4, N5, N6 ja N7 suodatetuissa kiintoaineissa.

Alkuaine	Alkuainepitoisuus kokeen suodatetussa kiintoaineessa (%)							Analyysimenetelmä
	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	
Ag	0,08	0,19	0,02	0,08	0,02	0,06	0,01	XRF
Al	2,6	2,5	1,3	1,4	2,7	2,5	1	XRF
Au	0,0251	0,0305	0,0102	0,018	0,00784	0,0103	0,00346	FA ^b
Ba	4,7	6,5	2,4	3	3,1	3,1	2,3	XRF
Bi	0,06	0,06	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	XRF
Br	2	1,9	2,3	1,9	1,7	1,6	2,1	XRF
C ^a	24	24	26	24	21	20	23	TOC ^c
Ca	2,9	2,9	0,35	0,75	3	2,8	0,3	XRF
Cl	0,91	0,87	2,7	2	1,6	1,8	10	XRF
Co	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,02	-	XRF
Cr	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	XRF
Cu	0,33	0,43	0,26	0,27	0,24	0,27	0,2	XRF
Fe	5,2	5,3	5	6,7	11	12	3,9	XRF
K	0,25	0,25	0,22	0,2	0,22	0,23	0,21	XRF
Mg	0,42	0,37	0,3	0,3	0,45	0,39	0,3	XRF
Mn	0,14	0,09	0,1	0,43	2,1	2,3	0,03	XRF
Mo	EM	EM	EM	EM	EM	EM	EM	XRF
Na	0,24	0,21	0,23	0,16	0,27	0,22	0,19	XRF
Nb	0,12	0,13	0,11	0,11	0,08	0,1	0,1	XRF
Nd	0,07	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	XRF
Ni	0,62	0,64	0,6	0,6	0,54	0,59	0,47	XRF
P	0,09	0,1	0,1	0,1	0,09	0,09	0,09	XRF
Pb	1,1	1,1	0,68	0,68	1	0,94	0,6	XRF
Pd	0,02	0,01	-	-	-	-	-	XRF
S	0,67	0,64	0,64	0,69	0,6	0,6	0,62	XRF
Sb	0,11	0,12	0,11	0,12	0,14	0,14	0,06	XRF
Si	15	14	17	16	13	13	15	XRF
Sn	0,67	0,66	0,11	0,18	0,37	0,3	0,07	XRF
Sr	0,2	0,21	0,15	0,19	0,18	0,17	0,12	XRF
Ti	1,1	1,7	0,46	0,61	0,67	0,69	0,42	XRF
W	EM	EM	EM	EM	EM	EM	EM	XRF
Y	EM	EM	EM	EM	EM	EM	EM	XRF
Zn	1,1	1,1	1	1,2	1,6	1,7	0,81	XRF
Zr	0,3	0,29	0,11	0,22	0,23	0,22	0,08	XRF

^a Orgaaninen kokonaishiilipitoisuus

^b Jalometallimääritys ICP-OES tekniikalla Fire Assay konsentroinnin jälkeen

^c *Org.kokonaishiili (TOC) SFS-EN 13137 method A, 2001 (TL25)

”EM” ei mitattu

”-” pitoisuus alle määrittämissä rajat

Liitteen 1 taulukko 14. Alkuainepitoisuudet kokeiden N8, N9, N10, N11, N12 ja N13 suodatetuissa kiintoaineissa.

Alkuaine	Alkuainepitoisuus kokeen suodatetussa kiintoaineessa (%)						Analyysi- menetelmä
	N8	N9	N10	N11	N12	N13	
Ag	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,13	XRF
Al	1,2	1,6	1,6	1,6	1,6	2,9	XRF
Au	0,00986	0,0134	0,013	0,0125	0,012	0,0219	FA ^b
Ba	2,6	2,7	2,7	2,7	2,3	6,3	XRF
Bi	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,1	XRF
Br	2	1,8	1,8	1,7	1,9	1,2	XRF
C ^a	24	21	22	22	22	17	TOC ^c
Ca	0,4	1,1	1	1	1,2	0,91	XRF
Cl	5,6	2	2,3	2	1,8	2,1	XRF
Co	-	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	XRF
Cr	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	XRF
Cu	0,29	0,29	0,27	0,26	0,28	0,32	XRF
Fe	5,2	9	8,5	9,1	8,3	15	XRF
K	0,22	0,2	0,21	0,2	0,21	0,37	XRF
Mg	0,27	0,32	0,33	0,31	0,32	0,5	XRF
Mn	0,06	1,2	1,1	1,2	0,86	2,7	XRF
Mo	EM	EM	EM	EM	EM	EM	XRF
Na	0,19	0,17	0,18	0,24	0,22	0,46	XRF
Nb	0,13	0,1	0,12	0,1	0,11	0,12	XRF
Nd	0,08	0,09	0,08	0,08	0,07	0,17	XRF
Ni	0,6	0,59	0,58	0,6	0,66	0,74	XRF
P	0,11	0,09	0,09	0,09	0,08	0,14	XRF
Pb	0,7	0,73	0,81	0,81	0,7	1,4	XRF
Pd	-	-	-	-	-	-	XRF
S	0,71	0,64	0,68	0,63	0,58	1,2	XRF
Sb	0,09	0,11	0,11	0,11	0,1	0,12	XRF
Si	17	16	15	16	16	11	XRF
Sn	0,12	0,25	0,25	0,23	0,56	0,21	XRF
Sr	0,14	0,17	0,17	0,16	0,16	0,34	XRF
Ti	0,46	0,54	0,51	0,54	0,52	1	XRF
W	EM	EM	EM	EM	EM	EM	XRF
Y	EM	EM	EM	EM	EM	EM	XRF
Zn	1	1,4	1,4	1,4	1,4	2	XRF
Zr	0,12	0,15	0,18	0,17	0,12	0,49	XRF

^a Orgaaninen kokonaishiilipitoisuus

^b Jalometallimääritys ICP-OES tekniikalla Fire Assay konsentroinnin jälkeen

^c *Org.kokonaishiili (TOC) SFS-EN 13137 method A, 2001 (TL25)

”EM” ei mitattu

”-” pitoisuus alle määritysrajan