Terhi Peltokorpi

VÄRIMETALLIEN EROTTELUMENETELMÄT

Tinan ja hopean erottaminen kuparista

Opinnäytetyö

CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutus

Maaliskuu 2023

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	**Aika** Maaliskuu 2023	**Tekijä/tekijät** Terhi Peltokorpi
Koulutus Kemiantekniikka		☒ AMK ☐ YAMK
Työn nimi VÄRIMETALLIEN EROTTELUMENETELMÄT. Tinan ja hopean erottaminen kuparista		
Työn ohjaaja Staffan Borg		**Sivumäärä** 35 + 3
Työelämäohjaaja Tuomas Peltokorpi		

Metallien tarve yhteiskunnassa kasvaa jatkuvasti. Raaka-aineiden riittävyyden turvaamiseksi metallien kierrättämistä on tarpeen tehostaa. Sähkö- ja elektroniikkaromu on kasvava jätelaji, joka sisältää paljon arvokkaita metalleja. Yksi yleinen esimerkki on kuparikomponentti, johon on yhdistetty tinaa tai hopeaa.

Tässä työssä selvitettiin kirjallisuudesta löytyneitä metallien erottelumenetelmiä, joilla tietty metalli saadaan talteen useaa metallia sisältävästä komponentista. Menetelmiä käytiin läpi yleisellä tasolla. Tarkemmin selvitettiin tinan ja hopean erottamista kuparista. Lisäksi selvitettiin lainsäädännön toiminnalle asettamia vaatimuksia sekä erottelutoiminnan taloudellisuutta.

Tinan osalta erotustoiminnan tulisi olla volyymiltaan suurta, jotta se voisi olla kannattavaa. Hopean korkea hinta tekee sen talteenotosta kiinnostavan pienessäkin mittakaavassa. Yksinkertaisen ja toimivan menetelmän kehittäminen voisi olla mahdollista.

Asiasanat
Tina, hopea, kupari, erottelumenetelmät, kierrätys

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	**Date** March 2023	**Author** Terhi Peltokorpi
Degree programme Chemical engineerig		
Name of thesis METHODS OF SEPARATION OF NON-FERROUS METALS. Separation of tin and silver from copper		
Centria supervisor Staffan Borg		**Pages** 35 + 3
Instructor representing commissioning institution or company Tuomas Peltokorpi		

Society's demand for metals is constantly growing. In order to secure the sufficiency of raw materials, it is necessary to increase the recycling of metals. Electrical and electronic waste is a growing type of waste that contains many valuable metals. One common example is a copper component combined with tin or silver.

In this thesis work, the metal separation methods found in the literature were investigated, by which a certain metal can be recovered from a component containing several metals. The methods were reviewed in general. The separation of tin and silver from copper was investigated in more detail. In addition, the requirements determined by the legislation and the economics of the separation were explored.

Regarding tin, the separation should be large in volume in order for it to be profitable. The high value of silver results in the recovery being profitable even on a small scale. The development of an uncomplicated and effective method could be possible.

Key words
Tin, silver, copper, separating methods, recycling

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

Amfoteerinen aine
eli amfolyytti voi toisen aineen kanssa reagoidessaan toimia joko happona tai emäksenä.

Hapetusluku
kuvaa atomin luovuttamaa tai vastaanottamaa elektronimäärää. Luku voi olla positiivinen tai negatiivinen sen mukaan, onko elektroneita luovutettu vai vastaanotettu. Hapetusluku voi vaikuttaa merkittävästi aineen ominaisuuksiin.

PPM
(Parts Per Million) on lyhenne suhdeyksiköstä, joka kertoo miljoonasosien määrän esimerkiksi tiettyä komponenttia jossakin liuoksessa.

Reversiibeli reaktio
Monet kemialliset reaktiot ovat palautuvia eli reversiibeleitä, jolloin ne voivat edetä molempiin suuntiin joko lähtöaineista tuotteisiin tai tuotteista lähtöaineiden suuntaan reaktio-olosuhteista riippuen.

RPM
(Rounds Per Minute) on pyörimisnopeuden yksikkö, jota käytetään esimerkiksi sekoitusnopeuden ilmaisemiseen.

Standardielektrodipotentiaali
E_0 kuvaa sähkökemiallisen reaktion tasapainotilaa standarditilassa. Referenssitasona toimii vedyn kehittymisen standardielektrodipotentiaali 0 V, johon muita reaktioita verrataan.

Stoikiometria
Stoikiometriaa käytetään kemiallisten reaktioiden tasapainottamiseen. Se keskittyy aineiden määrien ja niiden suhteiden säilymiseen tasapainossa kemiallisissa reaktioissa.

XRD
eli röntgendiffraktio on analyysimenetelmä, jolla voidaan tutkia materiaalin rakennetta, koostumusta ja fysikaalisia ominaisuuksia tutkimalla sen kiderakennetta. Menetelmän avulla voidaan tunnistaa kiteisiä aineita.

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO 1

2 KIERRÄTYKSEEN TULEVA RAAKA-AINE 2

3 TARKASTELTAVAT METALLIT 4
3.1 Kupari 4
3.2 Tina 5
3.3 Hopea 6

4 METALLIEN KÄSITTELYMENETELMÄT 7
4.1 Esikäsittely 7
4.2 Liuotus 8
4.2.1 Rikkihappo 8
4.2.2 Typpihappo 9
4.2.3 Natriumhydroksidi ja vetykloridi 10
4.3 Talteenotto 10
4.3.1 Saostus ja sementaatio 10
4.3.2 Metallisiepparit ja ioninvaihto 11
4.3.3 Neste-nesteuutto 13
4.3.4 Elektrolyysi 13

5 TINAN EROTTAMINEN KUPARISTA 15
5.1 Sähkösaostus rikkihappoliuoksesta 15
5.1.1 Erotuksen tehokkuus 17
5.1.2 Anodimateriaalin vaikutus 18
5.2 Patentoidut menetelmät 18
5.3 Vetykloridi-vetyperoksidiliuotus 20
5.4 Tinan elektrolyysi NaOH-liuoksesta 21

6 HOPEAN EROTTAMINEN KUPARISTA 23
6.1 Saostaminen vetykloridiliuoksesta ja sementaatio 23
6.2 Rikkihappo-typpihappoliuotus 25
6.3 Metallisiepparit ja hartsit 25
6.4 Adsorptio ja uutto 26

7 PROSESSIN TOTEUTETTAVUUS 27
7.1 Lainsäädäntö ja lupa-asiat 27
7.2 Investoinnit ja käyttökustannukset 29
7.3 Metallien hinnat 29
7.3.1 Tinan irrottamisen taloudellisuus 29
7.3.2 Hopean erottamisen taloudellisuus 30

8 JOHTOPÄÄTÖKSET 31

LÄHTEET 33

LIITTEET

KUVAT

KUVA 1. Työstettäviä metallikappaleita 2

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Vakiovirralla suoritetun kokeen parametrit (Li ym. 2014) 17
TAULUKKO 2. Tasajännitekokeen tulokset (Li ym. 2014) 17
TAULUKKO 3. Talteen otetun metallin koostumus (Buzin & Heck 2012) 21

1 JOHDANTO

Metallien tarve yhteiskunnassa kasvaa jatkuvasti. Maapallon resurssit ovat kuitenkin rajalliset ja metallit ovat uusiutumaton luonnonvara. Infrastruktuurin rakentaminen ja erilaisten teknisten laitteiden tuottaminen vaativat jatkuvasti lisää metalleja teollisuuden käyttöön. Myös vähäpäästöiseen yhteiskuntaan pyrkiminen kasvattaa eri metallien kysyntää, kun aurinko- ja tuulivoimaloiden sekä sähköisten ajoneuvojen määrä lisääntyy. Valtioneuvosto teki vuonna 2021 linjauksen, jonka mukaan materiaalien kiertotalousaste tulisi kaksinkertaistaa vuoteen 2035 mennessä (Pirtonen 2021).

Suomessa metallien kiertotalousaste oli vuonna 2018 vain 2,4 prosenttia. Tässä listauksessa Suomi on kaukana EU-maiden keskiarvosta, joka Eurostatin tilastojen mukaan oli vuonna 2017 yli 20 prosenttia. Tämän valossa kierrätetyn metallin osuutta pitäisi Suomessa saada nostettua huomattavasti, vaikka kaikkea kysyntää ei voidakaan kierrätetyllä materiaalilla kattaa. Sähkö- ja elektroniikkalaiteromu on nopeimmin kasvava jätelaji, sillä sen määrä on kasvanut yli viidenneksellä viimeisen 5 vuoden aikana. (Pirtonen 2021.)

Käytettyjen sähkökaapelien joukossa on kuparikaapelia, joka on pinnoitettu tinalla. Kierrätysmetalleista saatava hinta on sitä parempi, mitä puhtaampana ne myydään. Tinan poistaminen kuparikaapelin pinnalta mahdollistaisi kuparin myynnin puhtaana kuparina, jolloin siitä saataisiin parempi korvaus. Tina on kuparia arvokkaampaa, joten sen saaminen omaksi jakeeksi toisi myös taloudellista etua. Lisäksi tinan määrä maapallolla on rajallinen, joten sen tehokas talteenotto on tärkeää myös resurssien riittävyyden kannalta.

Tämän tutkimuksen tavoitteena on perehtyä keinoihin, joilla tinapinnoitteen saisi irti kuparista. Menetelmien lisäksi on tarkoitus luoda katsaus siihen, onko erottelulla taloudellisia toimintaedellytyksiä. Toinen tutkittava kohde on kytkinlaitteet, joiden sähköä johtavat kupariosat on hopeoitu ja niihin on liitetty hopealaatat. Myös tässä tapauksessa selvitetään näiden metallien irrottamista toisistaan, erilaisia käytettävissä olevia menetelmiä sekä erotuksesta saatavaa taloudellista hyötyä. Tarkoitus on perehtyä pienen mittakaavan toimintaan ja lupa-asioihin. Ennen kaikkea päämääränä on selvittää, onko metallien erottamiseksi olemassa riittävän yksinkertainen menetelmä, jotta sen toteuttaminen kohtalaisen pienessä mittakaavassa olisi taloudellisesti järkevää. Tietolähteenä käytetään tieteellisiä artikkeleita, aikaisemmin julkaistuja tutkimuksia aiheesta sekä viranomaisten sivustoja.

2 KIERRÄTYKSEEN TULEVA RAAKA-AINE

Metalleja kierrättävä yritys ostaa erilaista arvometalleja sisältävää käytettyä metalliromua toisilta yrityksiltä ja yksityishenkilöiltä. Materiaalia saadaan esimerkiksi rakennus-, LVI- ja sähköalan yrityksiltä. Valtaosa metalliromusta on purkutyömailta tulevaa erilaista kaapelia, alumiini- tai kuparikaapelia, joista osa on tinapinnoitettua. Metalliromun joukossa on myös paljon erilaisia sähkötarvikkeita: sähkömoottoreita, kontaktoreita, liittimiä, johdonsuojakatkaisijoita yms. Näissä esiintyy pieninä määrinä myös jalometalleja, kuten kultaa, hopeaa ja platinaa. Määrällisesti tärkeimmät käsiteltävät metallit ovat kupari, alumiini, messinki ja ruostumaton teräs. Myös lyijyakkuja otetaan vastaan ja toimitetaan eteenpäin jatkokäsittelyyn.

Metallien tehokkaan kierrättämisen kannalta olisi tärkeää saada eri metallit talteen mahdollisimman puhtaina, jolloin ne ovat arvokkaampia ja niiden laadukas uudelleenkäyttö onnistuu. Kierrätyskaapeli tulee purkutyömailta eri pituisina pätkinä ja yleensä siinä on muovikuoret ympärillä. Kaapeli kuoritaan, jolloin muovi saadaan metallista erilleen. Mikäli kuparikaapeli on pinnoitettu tinalla, pinnoitteen poistaminen ei onnistu mekaanisin keinoin. Kiertotalouden tehostamiseksi tähän tarvittaisiin uusia menetelmiä.

KUVA 1. Työstettäviä metallikappaleita

Käytetyissä sähkötarvikkeissa on erilaisia pieniä osia, jotka sisältävät arvokkaita jalometalleja. Esimerkiksi kontaktoreiden sähköä johtavat osat ovat usein kuparia, joihin on ominaisuuksien parantamiseksi

lisätty hopeaa. Kosketuspintaan on erinomaisen sähkönjohtavuuden ja kulutuskestävyyden vuoksi liitetty hopealaatta ja koko metalliosa on usein pinnoitettu hopealla. Myös platinaa ja palladiumia voi esiintyä joko puhtaana tai hopean kanssa seostettuna. Kuvassa 1 näkyy tyypillisiä sähkötarvikkeita, jotka sisältävät useaa eri metallia.

3 TARKASTELTAVAT METALLIT

Sähkö- ja elektroniikkateollisuudessa käytetään monia eri metalleja. Tiettyyn kohteeseen pyritään valitsemaan kyseiseen käyttötarkoitukseen parhaat ominaisuudet omaava metalli. Käytettävän metallin ominaisuuksien lisäksi täytyy huomioida metallin hinta ja saatavuus. Tässä työssä keskitytään kolmeen merkittävään metalliin, joita käytetään laajasti erilaisissa sovelluksissa. Tarkastelun kohteina tässä työssä ovat kupari ja sen pinnoitteena usein käytettävät tina ja hopea.

3.1 Kupari

Kuparilla on ollut suuri merkitys ihmiskunnalle, sillä siitä ja sen yhdisteistä on valmistettu esineitä ja työkaluja jo tuhansia vuosia sitten. Kupari on nykyäänkin raudan ohella tärkein metalli. Kuparia on maaperässä runsaasti, ja sen merkittävin malmi on kuparikiisu $CuFeS_2$. Kuparin tyypillisiä ominaisuuksia ovat pehmeys ja sitkeys. Väritykseltään kupari on punasävyistä. Tyypillisesti se esiintyy yhdisteissään +I ja +II hapetusluvuilla. Kuumennettaessa kupari reagoi hapen kanssa muodostaen mustaa kuparioksidia CuO. Lämpöä edelleen lisättäessä muodostuu punaista dikuparioksidia Cu_2O. Kupari on melko herkästi reagoiva, mutta puhtaassa ilmassa stabiili. Kosteassa ilmassa kuparin pinta peittyy vihreällä karbonaattikerroksella, jota kutsutaan myös kuparihomeeksi tai patinaksi. (Hänninen, Karppinen, Leskelä & Pohjakallio 2018, 389–390.)

Kupari on kullan ja hopean tavoin erinomainen sähkönjohde ja hinnaltaan näistä edullisimpana eniten käytetty. Suunnilleen puolet maailman kuparista onkin sähkö- ja elektroniikkateollisuuden käytössä, kuten moottoreissa, generaattoreissa, johtimissa, katkaisimissa ja koskettimissa. Epäpuhtaudet huonontavat kuparin johtokykyä merkittävästi, joten kuparin puhtauden tulee olla korkealla tasolla näissä sovelluksissa. Kupari on tärkeä aines myös erilaisten metalliseosten valmistuksessa. Esimerkiksi kemian- ja elintarviketeollisuudessa käytettävät keittoastiat, lämmönvaihtimet ja jäähdyttimet vaativat hyvää lämmönjohtavuutta, korroosionkestävyyttä ja muovattavuutta, joten kupari on näiden tärkeä valmistusmateriaali. (Hänninen ym. 2018, 389–390.)

Hapettavat hapot, kuten typpihappo tai kuuma rikkihappo, kykenevät liuottamaan kuparia hyvin. Sen sijaan liukoisuus vetykloridiin tai laimeaan rikkihappoon on heikompaa, koska ne eivät ole hapettavia happoja. Tämä johtuu kuparin standardielektrodipotentiaalista, jonka mukaan kupari säilyy stabiilina

pelkistävissä liuottimissa. Kuparin ominaisuudet säilyvät loistavasti kierrätyksessä ja sitä voidaankin käyttää uudelleen lukemattomia kertoja. Tuotteet ovat myös hyvin kestäviä, sillä esimerkiksi kuparilanka säilyy käyttökelpoisena kymmeniä vuosia. (Järvinen 2017, 22–23.)

3.2 Tina

Tina on maankuoressa useimmiten oksidimuodossa, josta se pelkistetään esimerkiksi hiilen avulla. Tina on metalli, joka kuuluu jaksollisen järjestelmän 14. ryhmään. Se esiintyy usein hapetusluvulla +IV, joka on stabiilimpi, kuin toinen mahdollinen hapetusluku +II. Tina(II)-yhdisteet toimivat usein pelkistiminä. Tina on pehmeä metalli ja sen sulamispiste on alhainen, 232 ˚C. Tinalla on kolme erilaisen kiderakenteen ja tiheyden omaavaa muotoa. Huoneenlämmössä valkoisena esiintyvä metallinen tina muuttuu vähitellen harmaaksi, epämetalliseksi tinaksi, kun se viedään alle 13 ˚C:een. Harmaan tinan tiheys on alhaisempi ja kylmässä se onkin haurasta ja helposti särkyvää. (Hänninen ym. 2018, 368.)

Tina on kemialliselta kestävyydeltään erinomainen, minkä vuoksi sitä käytetään muiden metallien, kuten alumiinin, raudan, teräksen ja kuparin pinnoitteena. Tinapinta estää rautaa ruostumasta ja suojaa myös heikoilta hapoilta. Mikäli pinnoite naarmuuntuu kosteissa oloissa, muodostuu sähköpari, jossa rauta epäjalompana metallina syöpyy. Tinan sähkönjohtokyky on muita metalleja alhaisempi. (Hänninen ym. 2018, 368.) Tina on elektrokemiallisessa sarjassa nikkelin ja lyijyn välissä ja sen normaalipotentiaali on -0,136 V. Amfoteerisena yhdisteenä tina voi reagoida sekä vahvojen emästen että happojen kanssa. Tina liukenee tehokkaasti typpihappoon hapon konsentraation ollessa yli 35 %, mutta kun happo on vahvuudeltaan yli 80 %, tina passivoituu, eikä reaktiota enää tapahdu. Myöskään kiehuvaan happoon tina ei reagoi. Sen sijaan vetykloridiin tina liukenee jo hyvin alhaisella, jopa 0,05 % pitoisuudella. Rikkihappo ei kykene liuottamaan tinaa, ellei konsentraatio ole yli 80 %. (Järvinen 2017, 24–25.)

Elektroniikkateollisuudessa tinausta käytetään suojaamaan kuparin pintaa, jolloin tuotteen ominaisuudet paranevat. Tinausta käytetään paljon, mikä on johtanut tinan kovaan kysyntään. Kierrättämällä tinatut metallijätteet tehokkaasti voidaan vähentää neitseellisen tinan kysyntää ja sitä kautta ympäristörasitusta. (Li, Pan, Jiang, Tian, Zhang & Zhang 2014, 353.)

3.3 Hopea

Hopea on valkoinen, pehmeä ja sitkeä jalometalli, jota löytyy luonnosta metallisena ja yhdisteinä. Se kuuluu siirtymäryhmän metalleihin. Hopea esiintyy usein +I-arvoisena, mutta muita mahdollisia hapetuslukuja ovat +II ja +III. Hopea on kemiallisesti erittäin kestävää eikä se hapetu ilmassa. Hopea saa pinnalleen vähitellen tumman hopeasulfidikerroksen, joka muodostuu ilmassa olevan divetysulfidin vaikutuksesta. (Hänninen ym. 2018, 390–391.)

Hopea on metalleista paras sähkön- ja lämmönjohde, minkä vuoksi sitä käytetään paljon elektroniikkateollisuudessa sähköisten kontaktien pintamateriaalina. Hopeayhdisteiden käyttökohteita ovat mm. paristot. Hopea liukenee typpihappoon muodostaen hopeanitraattia. Hopeanitraatti on vesiliukoinen yhdiste, jota käytetään muiden hopeayhdisteiden valmistamiseen. (Hänninen ym. 2018, 390–391.) Hopea liukenee hyvin myös väkevään, kuumaan rikkihappoon. Laimean rikkihappoon liukenemista voidaan nopeuttaa lisäämällä hapettimeksi vetyperoksidia. Kuningasveteen hopea liukenee aluksi nopeasti, mutta liukeneminen hidastuu, kun liuokseen muodostuu hopeakloridisakkaa. (Järvinen 2017, 18–19.)

Maailmanlaajuisesti vuosittain hukataan 6,12 miljoonaa kilogrammaa hopeaa, joka voitaisiin ottaa talteen jätteen käsittelyn kautta. Suurinta hukka on kaivos-, valokuvaus- ja galvanointiteollisuudessa, mutta yhä merkittävämpään asemaan ovat nousemassa sähkö- ja elektroniikkajätteet. Hopean päätyminen jätevesiin ja sitä kautta luonnon vesistöihin aiheuttaa ongelmia vesieliöille. Hopeaionien kertyminen eläimiin voi lopulta vaikuttaa ravintoketjun päässä myös ihmisiin. Hopean talteenotto on siis järkevää paitsi taloudellisesti ja resurssien riittävyyden kannalta myös ympäristönäkökulmasta. (Syed 2016, 235–236.)

4 METALLIEN KÄSITTELYMENETELMÄT

Metallien erottelu toisistaan mekaanisesti on usein haastavaa tai lähes mahdotonta. Niinpä käytettäväksi menetelmäksi valitaan pyro- tai hydrometallurgia. Hydrometallurgialla tarkoitetaan metallien liuottamista erilaisiin vesiliuoksiin sekä liuosten käsittelyä puhtaiden metallien talteenottamiseksi. Teollisen mittakaavan toiminnassa on usein käytössä suljettu kierto eli liuos puhdistetaan käytön jälkeen ja kierrätetään uudelleen prosessiin. Pyrometallurgiaa käytetään tapauksissa, joissa kierrätettävä massa sisältää myös ei-metallisia materiaaleja, jotka voidaan erottaa metalleista esimerkiksi polttamalla. (Korhonen 2017, 16–17.) Hydrometallurgisissa menetelmissä on monia etuja pyrometallurgiaan nähden. Näitä ovat mm. pienempi energiankulutus ja vähäiset ilmansaasteet. Prosessissa ei myöskään muodostu tuhkaa tai vaikeasti käsiteltävää, hienojakoista pölyä. (Tolvanen 2021, 21.) Hydrometallurgiset menetelmät ovat myös selektiivisempiä halutun metallin suhteen ja investointi- ja operointikustannukset jäävät yleensä pyrometallurgisiin prosesseihin verrattaessa alhaisemmiksi. Haittapuolena hydrometallurgiaan liittyy usein suuri veden kulutus ja prosessista riippuen myös runsas jäteveden määrä. (Pulkkinen 2022a, 10.) Liuottimen kierrättämisellä jäteveden määrää saadaan tosin pienennettyä.

4.1 Esikäsittely

Jotta metalleja voidaan liuottaa, täytyy kappaleen koko saada riittävän pieneksi. Partikkelikoko vaikuttaa olennaisesti liukenemisnopeuteen ja tehoon. Korhonen (2017) tutki kuparin liuotusta murskaamalla piirilevyjä ja liuottamalla niitä sitten rikkihappoon. Tutkimuksessa havaittiin, että partikkelikoon ollessa 0,5–1,0 mm päästiin kuparin osalta noin 97 % liukoisuuteen. Tätä pienempi partikkelikoko ei merkittävästi parantanut liukoisuutta, joten siihen ei energiankulutuksen vuoksi ole järkevää pyrkiä. (Korhonen 2017, 28–30.) Partikkelikokoa tarkasteltaessa täytyy ottaa huomioon, onko valitussa menetelmässä tarkoitus liuottaa kappale kokonaan, vai pelkästään kappaleen pintametalli. Haluttaessa liuottaa koko kappale, täytyy partikkelikoon olla pienempi kuin pelkkää pintakerrosta liuotettaessa.

4.2 Liuotus

Metallien liuottamisessa täytyy ottaa huomioon monia tekijöitä. Liukenemisnopeuteen, liukoisuuteen ja taloudellisuuteen vaikuttavat mm. liuotettavan materiaalin partikkelikoko, valittu liuotin ja sen lämpötila, käytetty liuotusaika, sekoitus sekä kiintoaine-liuotinsuhde. (Pulkkinen 2022a, 31.) Laimea rikkihappo on yleisesti käytetty liuotin, sillä se on helposti kierrätettävää ja kohtalaisen edullista. Myös muita happoja, kuten typpihappoa ja vetykloridia käytetään, vaikka ne ovat hieman kalliimpia ja hankalammin käsiteltäviä. (Korhonen 2017, 17 [Ghosh, Ghosh, Parhi, Mukherjee & Mishra 2015].) Joissain tapauksissa liuottimena voidaan käyttää emäksistä ainetta, kuten natriumhydroksidia. Liuottimen valinnassa oleellista on huomioida, mitä metallia on tarkoitus liuottaa sekä millaista metallin talteenottomenetelmää käytetään liuotuksen jälkeen. Ihanteellisessa tapauksessa liuotin kykenee liuottamaan vain metallipinnoitteen ja sen alla oleva toinen metalli ei reagoi kyseisen liuottimen kanssa.

4.2.1 Rikkihappo

Rikkihappo (H_2SO_4) on itseionisoituva liuotin, joka kykenee luovuttamaan liuokseen protoneita. Näin ollen se muodostaa liuotettavan molekyylin kanssa vetysidoksia. Juuri vetysidosten ansiosta rikkihappo on termisesti todella stabiili eikä se hajoa normaaleissa käsittelylämpötiloissa. Laimea rikkihappoliuos reagoi elektropositiivisten metallien kanssa hiilidioksidia vapauttaen. Liukoisuutta tehostamaan voidaan käyttää jotakin hapetinta. Usein käytetään vetyperoksidia tai ilmaa. Kaikki metallit, kuten esimerkiksi tina, eivät liukene laimeaan rikkihappoon. Muista metalleista poiketen vetyperoksidin lisääminen rikkihappoon näyttäisi entisestään huonontavan tinan liukenemista. (Korhonen 2017, 24.)

Olosuhteiden vaikutusta kuparin rikkihappoliuotukseen on tutkittu piirilevyjätteestä saadun kuparin avulla. Kuparin liukeneminen rikkihappoon ja vetyperoksidiin tapahtuu seuraavan reaktioyhtälön mukaan

$$Cu + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O \qquad (1)$$

Parhaat tulokset on saatu käyttämällä 2 M rikkihappoa, johon on lisätty 10 % vetyperoksidia 85 ˚C:n lämpötilassa kiinteä-nestesuhteen ollessa 10 g/l ja sekoitus 150 rpm. Näissä olosuhteissa 12 tunnin liuotusajassa saatiin kuparista liuotettua yli 95 %. Lähelle samaa liukoisuutta (92 %) päästiin myös toisessa kokeessa, jossa kiinteä-nestesuhde oli jopa 10-kertainen edellä mainittuun kokeeseen nähden eli

100 g/l. Pienemmän liuotintarpeen lisäksi tämän kokeen etuna on myös alhaisempi lämpötila 23 ˚C ja konsentraatio 1,5 M sekä merkittävästi lyhyempi liuotusaika, 3 tuntia. (Korhonen 2017, 24.) Prosessin taloudellisuuden ja ympäristökuormituksen kannalta lämpötila, liuotusaika ja myös vaadittava liuottimen määrä ovat merkittäviä seikkoja.

Liuoksen lämpötilalla ei ole todettu olevan merkittävää vaikutusta kuparin liukoisuuteen, kun ollaan välillä 20–50 astetta. Rikkihapon ja vetyperoksidin toimiessa liuottimena lämpötilan nostaminen nopeuttaa reaktiota, mutta edistää myös vetyperoksidin hajoamista. Näin ollen hapen määrä liuoksessa pienenee, jolloin happi ei ole tehostamassa liukenemista. Tutkimuksissa onkin saatu viitteitä siitä, että lämpötilan nostaminen yli 50 ˚C:n saattaa heikentää metallien liukenemista, oletettavasti vetyperoksidin heikentymisen seurauksena. Tinan liukoisuus kuitenkin lisääntyy lämpötilan nostamisen seurauksena. (Korhonen 2017, 30–31.) Tämä osaltaan viittaa lämpötilan aiheuttamaan vetyperoksidin hajoamiseen, koska vetyperoksidi heikentää tinan liukoisuutta.

4.2.2 Typpihappo

Voimakkaasti hapettavana happona typpihappo (HNO_3) pystyy liuottamaan valtaosan metalleista. Se liuottaa tehokkaasti sekä hopean, kuparin että tinan. Muista hapoista poiketen typpihappoliuotuksessa hankalasti käsiteltävien saostumien muodostuminen on epätodennäköistä. Typpihappo regeneroituu helposti, minkä vuoksi sen uudelleenkäyttö on helppoa. Typpihapon kiehumispiste on rikkihappoa alhaisempi, vedettömälle typpihapolle se on 83–87 astetta. (Järvinen 2017, 31.) Typpihapon on todettu liuottavan paremmin kuparia kuin rikkihapon ja vetyperoksidin seos. 3 M typpihappoon liukeni 96 % kuparista 90 ˚C:n lämpötilassa 5 tunnin liukenemisajassa, kun vastaavasti 1,2 M rikkihappo, johon oli lisätty 10 tilavuusprosenttia vetyperoksidia, kykeni liuottamaan vain 75,5 % kuparista 50 ˚C:n lämpötilassa 4 tunnin aikana. Asiaa tutkineiden henkilöiden mukaan typpihapon syövyttävyys saattaa kuitenkin aiheuttaa sen, että rikkihappo ja vetyperoksidi ovat parempi vaihtoehto suuren mittakaavan käyttöön. (Korhonen 2017, 23.) Kuparin elektrolyysi typpihapossa on myös vaikeampi hallita kuin rikkihapossa. Typpihapon toimiessa elektrolyyttinä syntyy sivutuotteena typpihapoketta, minkä vuoksi kupari saattaa liueta takaisin elektrolyyttiin. Tämän estämiseksi liuoksen lämpötilaa täytyy laskea tai käyttää esimerkiksi erilaisia amiineja tai ureaa reaktiivisina yhdisteinä. (Korhonen 2017, 35.)

4.2.3 Natriumhydroksidi ja vetykloridi

Natriumhydroksidi eli lipeä on huoneenlämmössä valkoista, syövyttävää jauhetta, joka liukenee hyvin veteen. Liukenemisreaktio on eksoterminen eli liukenemisen aikana vapautuu lämpöä (Hänninen ym. 2018, 228). Natriumhydroksidin vesiliuos on emäksinen ja se kykenee liuottamaan useita metalleja, kuten tinaa (Käyttöturvallisuustiedote 2022, 8). Natriumhydroksidia käytetään paljon teollisuudessa ja se on kohtalaisen edullista.

Vetykloridi valmistetaan Suomessa liuottamalla kloorivetykaasua veteen, jolloin ainetta kutsutaan suolahapoksi. Se on pistävän hajuinen, väritön tai kellertävän vaalea neste. Suolahappo on syövyttävä, vahva happo, joka reagoi useimpien metallien kanssa vetykaasua vapauttaen. Kuumennettaessa siitä voi vapautua kloorivetykaasua. 20-prosenttisen hapon kiehumispiste on hieman veden kiehumispistettä korkeampi, noin 108 astetta. (Työterveyslaitos 2022.)

4.3 Talteenotto

Liuotuksen jälkeen metallit on saatava selektiivisesti liuoksesta talteen. Tähän on olemassa erilaisia menetelmiä, joiden valinta täytyy suorittaa tapauskohtaisesti käytetyn liuottimen ja liuotettujen metallien mukaan. Myös metalli-ionikonsentraatiolla on merkitystä menetelmän valinnassa. Talteen otettujen metallien puhtausasteen tulisi olla mahdollisimman hyvä, jotta niiden laatu vastaa primääriluokkaa markkinoilla.

4.3.1 Saostus ja sementaatio

Saostus voidaan suorittaa termisenä saostuksena, jolloin lämpötilan laskeminen aiheuttaa liuoksen kyllästymisen ja saostettavan aineen erkaantumisen kiinteäksi faasiksi. Saostuma voi olla puhdas metalli tai yhdiste. Toinen tapa on kemiallinen saostus, jolloin kationin tai anionin lisääminen liuokseen aiheuttaa niukkaliukoisen yhdisteen kiteytymisen. Kemiallisen saostuksen etuna on sen selektiivisyys. Valitsemalla sopiva reagenssi saadaan muodostettua haluttua tuotetta. Monet kaasut toimivat tehokkaina saostajina. (Pulkkinen 2022a, 49.)

Sementaatiossa liuenneena oleva metalli saostetaan epäjalomman metallin avulla. Olennaista on käyttää saostamiseen metallia, jota on jo valmiina liuoksessa, jotta jatkokäsittely ei vaikeudu ja kontaminaatiota tapahdu. Esimerkiksi liuennut hopea voidaan saostaa lisäämällä liuokseen kuparia, jolloin tapahtuu seuraava reaktio

$$2Ag^{+} + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+} \qquad (2)$$

Hopea siis pelkistyy ja saostuu metalliseksi hopeaksi, kun taas kupari hapettuu ja liukenee. Sementaation tehokkuus riippuu useista tekijöistä, kuten liuoksen pH:sta, pitoisuudesta, lämpötilasta, kiinteän aineen pinta-alasta, kontaktiajasta sekä mahdollisesti muiden liuoksessa olevien, häiritsevien ionien pitoisuudesta. Typpihappoliuoksesta metallien sementointi on erittäin haasteellista typpihapon voimakkaan hapetustaipumuksen vuoksi. (Järvinen 2017, 34.) Mitä kauempana sementointiin osallistuvien aineiden jalousaste on toisistaan, sitä tehokkaammin reaktio tapahtuu.

4.3.2 Metallisiepparit ja ioninvaihto

Yksi keino metallien talteenottoon liuoksesta ovat metallisiepparit, jotka sitovat selektiivisesti metalleja tiettyjen funktionaalisten ryhmien avulla. Ne ovat usein silikapohjaisia ja hyvin stabiileja ja sopivat näin käytettäviksi erilaisissa liuoksissa. Metallisiepparit on alun perin kehitetty katalyyttien poistamiseen tuotteesta aiheuttamatta vahinkoa itse tuotteeseen. Kiertotalouden kehittymisen myötä metallisieppareita on alettu käyttää myös arvokkaiden metallien talteenottoon. Metallisiepparien ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa erilaisilla materiaaliratkaisuilla. (Korhonen 2017, 38.)

Metallisieppareista SiliaMetS-silikonia tarvitaan 4–8 ekvivalenttia jokaista talteenotettavaa metallikonsentraatiota kohti. Metallisiepparit punnitaan ja siirretään liuokseen, jossa niiden annetaan vaikuttaa huoneenlämmössä tunnin ajan samalla sekoittaen. Siepparin toimivuuden voi nähdä värin vaihtuessa materiaalissa tai liuoksessa. Tämän jälkeen liuos suodatetaan ja metallisiepparit otetaan talteen. Smopex-siepparit kykenevät sitomaan jopa 10 massaprosenttia metalleja itseensä. (Korhonen 2017, 39–40 [SiliCycle 2016].)

Ioninvaihtoa käytetään erityisesti nesteiden puhdistamiseen haitallisista aineista, mutta sen avulla voidaan myös ottaa talteen haluttuja ioneja liuoksesta. Ioninvaihtoa voidaan käyttää silloin, kun halutun talteen otettavan komponentin konsentraatio on alhainen, yleensä alle 10 ppm (Pulkkinen 2022a, 46).

Ioninvaihdossa liuoksessa olevat ionit, kationit ja anionit vaihdetaan kiinteän matriisin sisältämiin vastaavan varauksen omaaviin ioneihin. Ioninvaihto on reversiibeli stoikiometrinen prosessi, jota käytetään paljon teollisuuden eri sovelluksissa ja analyyttisessa kemiassa. Ioninvaihto koostuu kolmesta vaiheesta: sorptiosta, eluoinnista ja regeneroinnista. Sorptiovaiheessa ioninvaihtomateriaali luovuttaa liuokseen ioneja ja vastaava määrä samanmerkkisiä, saman varauksen omaavia ioneja sitoutuu liuoksesta ioninvaihtomateriaaliin. Eluointivaiheessa ioninvaihtomateriaalin läpi virtaa liuos, josta materiaaliin sitoutuneet, talteen haluttavat ionit siirtyvät eluenttiliuokseen. Regenerointivaiheessa ioninvaihtomateriaali elvytetään alkuperäiseen muotoonsa, jonka jälkeen se voidaan käyttää uudelleen. (Holopainen 2016, 6–8.)

Ioninvaihtomateriaalit ovat kiinteitä aineita, joissa on kiinteät paikat vaihdettaville ioneille. Materiaali voi olla joko anionin- tai kationinvaihtaja, mikä määräytyy niihin sitoutuneiden funktionaalisten ryhmien perusteella. Happamia funktionaalisia ryhmiä, kuten $-PO_3^-$ ja $-SO_3^-$ sisältävät hartsit vaihtavat kationeja ja emäksisiä ryhmiä, kuten $-NR_3^+$ sisältävät hartsit vaihtavat anioneja. (Holopainen 2016, 8 [Helfferich 1995].)

4.3.3 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutossa aineensiirto tapahtuu kahden toisiinsa liukenemattoman nesteen välillä. Kun näitä sekoitetaan voimakkaasti ja annetaan faasien tämän jälkeen erottua toisistaan, alun perin toisessa faasissa ollut liuennut aine on jakautunut kumpaankin nestefaasiin. Käytännössä uutto suoritetaan useassa vaiheessa vastavirtaperiaatteella. Neste-nesteuutossa liuoksessa oleva metalli-ioni voidaan ottaa talteen orgaaniseen uuttoaineeseen. Prosessin etuna on sen selektiivisyys; valitsemalla sopiva uuttoaine saadaan liuoksesta tarkasti talteen vain tietyt ionit. Orgaaniseen faasiin uutettu aine voidaan ottaa talteen suorittamalla vastakkainen uutto jollain toisella aineella. Tällöin orgaaninen faasi regeneroituu alkuperäiseksi ja voidaan näin kierrättää uudelleen uuttoon. (Pihkala 2005, 146–148.)

Neste-nesteuutto on laajasti käytössä metallien erotuksessa. Orgaaninen faasi, joka on lisätty prosessiin uutettavan aineen siirtämiseksi, on nimeltään uuttoliuotin. Raffinaatiksi kutsutaan uuton jälkeistä vesifaasia, josta haluttu aine on poistettu. Vesifaasi, johon haluttu aine on takaisinuutettu uuttoliuottimesta, on nimeltään ekstrakti. Aineen jakautumistehokkuuden ilmaisemista varten voidaan laskea jakautumissuhde

$$D = [C]_{org} / [C]_{aq} \tag{3}$$

jossa $[C]_{org}$ kertoo liuotettavan aineen pitoisuuden orgaanisessa faasissa ja $[C]_{aq}$ puolestaan vesifaasissa. Aineen jakautumista eri faasien kesken voidaan hallita valitsemalla kyseiseen tarkoitukseen ominaisuuksiltaan sopiva liuotin. Liuottimen polaarisuus sekä pyrkimys muodostaa vetysidoksia vaikuttaa merkittävästi jakautumistehokkuuteen. Uutossa käytetyille liuottimille toivottuja ominaisuuksia ovat mm. selektiivisyys sekä tietyssä pH:ssa toimiminen, tarpeeksi nopea reagointiaika ja kemiallinen kestävyys. Olennaista on myös uuttoaineen liukoisuus ainoastaan orgaaniseen faasiin. (Järvinen 2017, 38–39.)

4.3.4 Elektrolyysi

Elektrolyyttisesti voidaan valmistaa metalleja niiden suoloista sähkövirran avulla. Elektrolyysillä valmistetaan mm. kuparia, nikkeliä, tinaa, lyijyä, kultaa ja hopeaa. Elektrolyysin kolme päämuotoa ovat

talteenottoelektrolyysi, raffinointielektrolyysi sekä suolasulate-elektrolyysi. Näistä talteenottoelektrolyysi on yleisimmin käytetty metallien valmistuksessa. Raffinointielektrolyysin avulla voidaan puhdistaa epäpuhtaita metalleja. (Pulkkinen 2022b, 21)

Elektrolyysikennossa on kaksi elektrodia, allas ja elektrolyytti sekä tasavirtalähde. Elektrolyyttinä toimii useimmiten ioneja sisältävä liuos, harvemmin suolasulate. Positiivinen elektrodi on nimeltään anodi ja negatiivinen katodi. Anodilla tapahtuu hapettuminen ja katodilla pelkistyminen, joihin vaadittava kemiallinen energia otetaan virtalähteestä. Katodilla tapahtuva pelkistyminen voidaan esittää yleisessä muodossa seuraavasti

$$M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M\ (s) \qquad (4)$$

jossa M on jokin metalli-ioni ja z kyseisen ionin varaus. (Korhonen 2017, 33–34.) Talteenottoelektrolyysissä anodina toimii liukenematon aine, esimerkiksi lyijy. Anodilla muodostuu elektrolyytin hapettumisen seurauksena happea ja epäjalompien metallien tapauksessa joskus myös vetyä. Koska vesi on pääkomponentti elektrolyytissä, anodireaktiossa ei ole ongelmia aineensiirrossa. Metalli-ionit pelkistyvät liuoksesta katodille, joten metalli-ionien määrä elektrolyytissä vähenee prosessin edetessä. Sekoitus on tärkeää, jotta elektrolyytin pitoisuuserot tasoittuvat. Metallikationin täytyy kulkeutua katodin lähelle ns. katodifilmille, jotta se pystyy saostumaan katodin pinnalle. Kaikkien vesimolekyylien irrottua kationista, se pelkistyy metallina ja adsorboituu katodin pintaan. Pintadiffuusion vaikutuksesta se siirtyy sopivaan kohtaan ja muuttuu metallihilan osaksi. (Pulkkinen 2022b, 30.)

Elektrolyysissä on olennaista huomioida energian kulutus. Sitä voidaan vähentää pienentämällä joko virtaa, jolloin myös tuotantonopeus pienenee, tai alentamalla kennon rakenteen vastuksia ja polarisaatiota. Tasapainopotentiaalien erotus ja erottimen vuoksi aiheutunut jännitehäviö eivät ole riippuvaisia virran suuruudesta. Kiskojen ja kontaktien jännitehäviöt riippuvat teknisestä optimoinnista. Yleisesti voidaan todeta, että kalliimmilla laitteilla jännitehäviöt jäävät pienemmiksi. Elektrolyytin jännitehäviöitä saadaan pienennettyä lyhentämällä elektrodien välimatkaa ja pitämällä elektrolyytin johtokyky mahdollisimman suurena. Energian kulutus on allasjännitteeseen suoraan verrannollinen ja virtahyötysuhteeseen sekä kyseisen metallin sähkökemialliseen ekvivalenttiin kääntäen verrannollinen. Voimakkaimmin tehokkuus riippuu kennojännitteestä ja virtahyötysuhteesta. (Pulkkinen 2022b, 26–27.)

5 TINAN EROTTAMINEN KUPARISTA

Perinteiset kuparin ja tinan erottelumenetelmät ovat pohjautuneet liuotus- ja sementointiprosessiin. Prosessissa käytetään usein typpihappoa, johon on lisätty rautasuolaa hapettavuuden lisäämiseksi. Tästä prosessista aiheutuu kuitenkin typpidioksidipäästöjä, mikä on ympäristölle haitallista. Myös kuparisulfaattiliuosta on käytetty tinan poistoon tinatun kuparikappaleen pinnalta. Liuoksessa olevat kupari-ionit pelkistyvät samalla, kun kappaleen pinnalla oleva tina hapettuu ja siirtyy ioneiksi liuokseen. Näin muodostuu kuparia sekä tina- ja kupari-ioneja sisältävä liuos. (Li ym. 2014, 353.)

Kuparin ja tinan talteenottoa tällaisesta liuoksesta on tutkittu paljon ja prosessi on ollut laajasti käytössä. Usein liuokseen lisätään vetyperoksidia, jolloin hapetushydrolyysissä muodostuu tinaoksidigeeliä. Tässä menetelmässä on kuitenkin kohtalaisen korkeat tuotantokustannukset ja hapetinta sekä pientä määrää kuparia sisältävää liuosta on vaikea kierrättää. (Li ym. 2014, 353.) Lisäksi on olemassa monia muita menetelmiä tinan talteenottoon, kuten ioninvaihto ja uutto. Tinan ja kuparin erotusmenetelmille on haettu useita patentteja.

5.1 Sähkösaostus rikkihappoliuoksesta

Menneinä vuosina on tehty useita tutkimuksia, joiden mukaan metallien talteenotto useaa eri metallia sisältävästä liuoksesta onnistuu sähkösaostuksen eli elektrolyysin avulla säätämällä jännite sopivaksi. Kuitenkin tinan ja kuparin talteenottoa aikaisemmin mainitusta tinanirrotusliuoksesta on tutkittu varsin vähän. Kiinalaiset tutkijat Li, Pan, Jiang, Tian, Zhang ja Zhang julkaisivat aiheesta raportin vuonna 2014. Tutkimuksen kohteena käytettiin tinattua kuparijätettä, jolle suoritettiin edellä mainittu tinanirrotusprosessi kuparisulfaattiliuoksen avulla. Tinan liuotuksen jälkeen liuos sisälsi kuparisulfaattia (0,56 mol/l), tinasulfaattia (0,56 mol/l), rikkihappoa (100 g/l) ja kresolisulfonihappoa. Kupari ja tinan molaarinen suhde oli lähes 1:4. Jotta tinaionit saatiin stabiloitua elektrolyysiprosessissa, käytettiin kresolihappoa (30 g/l) ja boorihappoa (20 g/l). Kupari otettiin talteen ensimmäisessä vaiheessa katodille 1. Kun katodin punainen kuparipinta alkoi mustua, tinan kertyminen alkoi. Tällöin otettiin käyttöön katodi 2, jolloin tina saatiin talteen omalle katodilleen. (Li ym. 2014, 354.)

Saantoprosentti on tärkeä parametri tuloksia arvioitaessa ja se voidaan laskea seuraavalla kaavalla

$$\varepsilon = \frac{m_a}{m_t} \cdot 100\% \tag{5}$$

missä ε on tinan ja kuparin saanto, m_a on katodilla muodostuneen tuotteen massa grammoina ja m_t on katodituotteen teoreettinen massa. Tinan ja kuparin sähkösaostus inerttiä anodia käyttäen voidaan esittää reaktioyhtälöiden avulla. Anodilla tapahtuva reaktio ja sen standardielektrodipotentiaali E^0 on seuraavanlainen

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2 \qquad E^0 = 1{,}229\ V \tag{6}$$

Vastaavasti katodilla tapahtuvat reaktiot ja niiden standardielektrodipotentiaalit

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^0 = 0{,}337\ V \tag{7}$$

$$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^0 = -0{,}136\ V \tag{8}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^0 = 0\ V \tag{9}$$

Reaktioista (7) ja (8) voidaan päätellä, että kupari saostuu katodille tinaa nopeammin, koska sen standardielektrodipotentiaali on korkeampi kuin tinan. Vastaavasti reaktioista (8) ja (9) nähdään, että vedyn standardielektrodipotentiaali on korkeampi kuin tinan, mikä ei kuitenkaan johda vedyn muodostumiseen, ennen kuin tina on saostunut liuoksesta täydellisesti. Tämä voidaan selittää Nernstin yhtälön ja vedyn muodostumisen korkean ylijännitepotentiaalin avulla. Tasapainopotentiaali voidaan laskea Nernstin yhtälön avulla seuraavasti

$$E_{(Ox/Red)} = E^0_{(Ox/Red)} + \frac{RT}{nF} \cdot ln\frac{[Ox]}{[Red]} \tag{10}$$

missä $E_{(Ox/Red)}$ on tasapainopotentiaali, $E^0_{(Ox/Red)}$ standardielektrodipotentiaali, [Ox] hapettuneen muodon konsentraatio, [Red] pelkistyneen muodon konsentraatio, R on moolinen kaasuvakio (8,314 $Jmol^{-1}K^{-1}$), T on lämpötila kelvineinä, F on Faradayn vakio (96485 $Cmol^{-1}$) ja n on puolireaktiossa siirtyvien elektronien lukumäärä. Kun yhtälön (10) perusteella lasketaan tasapainopotentiaalit kullekin aineelle, saadaan kuparille 0,312 V, tinalle -0,147 V ja vedylle 0,009 V. Kuparille ja tinalle nämä ovat todelliset talteenottojännitteet, sen sijaan vedyn muodostuksen ylijännitteestä johtuen se on vedylle -0,27 V.

Näin ollen se on tinaa alhaisempi ja tinan muodostus tapahtuu ennen vedyn muodostusta. Vedyn muodostumisen alettua tinapitoisuus liuoksessa on hyvin alhainen ja elektrolyysi voidaan lopettaa. (Li ym. 2014, 354–355.)

5.1.1 Erotuksen tehokkuus

Edellä kuvatun elektrolyysin tehokkuutta tutkittiin vertaamalla vakiovirtaelektrolyysiä vakiojännite-elektrolyysiin käyttämällä ruostumatonta terästä anodimateriaalina. Vakiovirtakokeessa virran tiheydeksi asetettiin 2,00 $A*dm^{-2}$. Katodituotteelle suoritetun XRD-analyysin mukaan muodostunut saostuma oli kuparin ja tinan seosta. Vakiovirralla kupari saostui nopeasti katodille, mutta elektrolyysin jatkuessa kennojännite nousi, mikä yhdessä konsentraation polarisoitumisen kanssa aiheutti myös tinan saostumista kuparin lisäksi. Vakiovirtakoe osoitti, että sillä menetelmällä ei kyetä erottamaan kuparia ja tinaa toisistaan. Taulukossa 1 on esitetty vakiovirtakokeessa käytetyt virran ja jännitteen arvot. (Li ym. 2014, 355.)

TAULUKKO 1. Vakiovirralla suoritetun kokeen parametrit (Li ym. 2014)

Metalli	Virran tiheys [$A*dm^{-2}$]	Jännite [V]
Kupari	2,00	2,39–2,63
Tina	2,00	2,64–2,79

Vakiojännitekoe suoritettiin kuparille jännitteellä 2,00 V. Kuparin alkaessa saostua virta pieneni arvosta 0,4 A lähelle nollaa ampeeria kuparin talteenoton aikana. Tinaa saostettaessa jännite pidettiin arvossa 3,00 V. Virta oli aluksi 2,53 A ja laski lopulta arvoon 1,90 A tinan talteenoton aikana. XRD-analyysi osoittaa, että kupari ja tina saatiin otettua talteen vuorotellen vakiojännitemenetelmää käyttämällä. (Li ym. 2014, 355–357.)

TAULUKKO 2. Tasajännitekokeen tulokset (Li ym. 2014)

Metalli	Virta [A]	Jännite [V]	Saanto [%]
Kupari	0,4–0	2,00	~100
Tina	2,53–1,90	3,00	60,12

Taulukosta 2 nähdään, että tinan saanto on vain noin 60 prosenttia. Tämä johtuu siitä, että reaktion edetessä tinapitoisuus liuoksessa laskee, mikä johtaa myös virran tiheyden laskuun. Koska vedyn muodostuksen ylipotentiaali on verrannollinen virran tiheyteen, vetyä alkaa muodostua, kun virran tiheys putoaa tietylle tasolle. (Li ym. 2014, 357.)

5.1.2 Anodimateriaalin vaikutus

Li ym. (2014) selvittivät tutkimuksessaan anodimateriaalin vaikutusta erotuksen tehokkuuteen. Vertailuun valittiin kaksi materiaalia, grafiitti ja ruostumaton teräs 316. Alla on kuvattu elektrolyysin kennokaaviot kyseisiä anodimateriaaleja käyttäen

316 anodi|H_2SO_4, $CuSO_4$, $SnSO_4$, H_2O|316 katodi
grafiittianodi|H_2SO_4, $CuSO_4$, $SnSO_4$, H_2O|316 katodi

Molemmilla valituilla anodeilla saatiin erotettua tina ja kupari, jotka molemmat pelkistyivät yli 98 prosenttisen puhtaina. Kuparin saanto oli noin 100 %, mutta tinan saanto parani aikaisemmin teräsanodilla suoritettuun vakiojännitekokeeseen nähden, ollen nyt hieman yli 80 % grafiittianodia käytettäessä. Ruostumaton teräsanodi liukeni elektrolyysin aikana noin 8 % painostaan. Liuoksen tinaionit vaikuttivat anodin polarisaatioon, joten anodin pinnalle muodostui passiivinen kalvo. Anodireaktiossa muodostui happea ja H^+-ioneja, kuten reaktioyhtälössä (6) osoitetaan. Kun tinaionien pitoisuus vähitellen laski, anodin pinnan tasapaino muuttui vetyionien aktiivisuuden heikentymisen seurauksena. Fe^{2+}-ionit hapettuivat Fe^{3+}-ioneiksi anodin lähellä, ja Fe^{3+}-ionit pelkistyivät rautakerrokseksi katodille. Anodin massan häviäminen ja virran tehokkuuden aleneminen olivat seurausta hapetus-pelkistysprosessista. Grafiittianodilla tätä ongelmaa ei ollut, vaan se oli kohtalaisen stabiili. (Li ym. 2014, 356–357.)

5.2 Patentoidut menetelmät

Yong, Doudou, Liang, Bao, Yucheng ja Qingxiu saivat patentin vuonna 2013 menetelmälle tinan ja kuparin erottamiseen tinatuista kuparikappaleista. Patentti on voimassa vuoteen 2033. Menetelmä toteutettiin valmistamalla aluksi rikkihappoliuos suhteessa 1:15–25. Tutkimuksessa 1 metalligrammaa kohden käytettiin 5–10 ml liuosta. Lämpötila säädettiin 40–95 ˚C. Lisättiin joukkoon vetyperoksidia 1–4 ml 20 metalligrammaa kohden ja annettiin reagoida 5–30 minuuttia. Tina reagoi vetyperoksidin

kanssa muodostaen tinaoksidia (11), joka reagoi edelleen rikkihapon kanssa tuottaen tinasulfaattia (12). Tinasulfaatin hydrolysoituessa muodostui saostuma, joka oli tinahydroksidia (13). Näitä reaktioita kuvaavat seuraavat reaktioyhtälöt

$$Sn + 2H_2O_2 \rightarrow SnO_2 + 2H_2O \quad (11)$$

$$SnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + 2H_2O \quad (12)$$

$$Sn(SO_4)_2 + 4H_2O \rightarrow Sn(OH)_4 + 2H_2SO_4 \quad (13)$$

Tämän jälkeen liuos suodatettiin, jolloin saatiin talteen kupari ja tinalieju. Suodos voitiin käyttää uudelleen lisäämällä se 50 prosenttiin siitä rikkihappomäärästä, jota käytettiin aluksi. Tarkempi ohje menetelmän toteuttamiseen on liitteessä 1. Tällä menetelmällä kuparin saanto oli yli 99 ja tinan yli 98 prosenttia. Menetelmän kustannukset jäävät kohtalaisen pieniksi. Prosessin etuna ovat edulliset reagenssit ja niiden kierrätettävyys, minkä vuoksi jätevesiä ei muodostu. Menetelmä on myös yksinkertainen ja helppo toteuttaa moniin muihin menetelmiin verrattuna. Tutkijat laskivat operointikustannuksiksi 200 kiinan juania/tonni, mikä vastaa noin 27 €/tonni. (Yong, Doudou, Liang, Bao, Yucheng & Qingxiu 2013.)

Tinatun kuparin kierrätysmenetelmälle on haettu patenttia myös vuonna 2010. Patentin hakija on laiminlyönyt hakemukseen liittyviä maksuja, minkä vuoksi patentti ei ole voimassa. Tämän menetelmän kerrotaan olevan perinteisiä menetelmiä vähemmän energiaa kuluttava, hyödyntävän tehokkaasti resursseja ja olevan helppo ja ympäristöystävällinen toteuttaa. Menetelmässä tinapinnoitettua kupariromua liuotetaan kiintoaine-nestesuhteella 10–60 g/l rikkihappoliuokseen, jonka konsentraatio on 40–100 g/l. Annetaan vaikuttaa 5–30 minuuttia 50–90 asteisessa liuoksessa. Sen jälkeen kuparimateriaali poistetaan liuoksesta tinan liuettua. Lopuksi tina otetaan liuoksesta talteen elektrolyyttisesti. Elektrolyysi suoritetaan liukenematonta lyijyanodia käyttäen. Elektrolyyttiliuoksen tinapitoisuus oli aluksi 40–80 g/l, rikkihappopitoisuus 40–100 g/l ja kuparipitoisuus alle 0,1 g/l. Elektrolyyttilaitteiston napaväli oli 100 mm ja virran tiheys 50–100 A/m^2 elektrolyytin kiertonopeuden ollessa 25–30 l/min. (Xingguo 2010.)

Vuonna 2019 kiinalaisen yliopiston tutkijat ovat hakeneet patenttia menetelmälle, jossa tina ja kupari kierrätetään vanhoista tinatuista kuparilevyistä. Patenttihakemus on jätetty, mutta siihen ei ole vielä tullut ratkaisua. Menetelmän aluksi metallikappaleet murskataan sopivan pieneen partikkelikokoon, jolloin saadaan kupari- ja tinajauhetta sekä mahdollisesti ei-metallista jauhetta, mikäli kappale on sitä sisältänyt. Ei-metallinen jauhe erotellaan veden ja tärinäpöydän avulla metallisesta jakeesta. Kupari-

tinajauhe liuotetaan kiintoaine-nestesuhteella 1:4–6 kahdessa vaiheessa. Liuottimena toimii jokin happo, kuten vetykloridi, typpihappo tai rikkihappo sekä suola, kuten kuparisulfaatti, -nitraatti tai -kloridi, siten, että suolapitoisuus on 20–100 g/l ja happopitoisuus on 50–150 ml/l. Liuotus suoritetaan kahdessa vaiheessa: ensin laitetaan 70 prosenttia ja toisella kerralla 30 prosenttia kiintoaineesta liuottimeen. Liuotusta tehdään 60–80 ˚C:ssa 10–60 minuuttia. (Zeguang, Zhunling, Wenliang, Liu, Xiaokang, Zeshen, & Xiaohui 2019.)

Saadusta liuoksesta erotaan ja pestään kiintoaine, joka on kuparijauhetta. Tinanpoistoliuokseen lisätään vetyperoksidia hydrolyysireaktioin saamiseksi, jolloin tinahydroksidi voidaan suodattaa liuoksesta talteen ja liuos voidaan käyttää prosessissa uudelleen. Tinahydroksidi kuivataan ja kuumennetaan, jolloin saadaan tinaoksidijauhetta. Menetelmän etuna ovat yksinkertaisuus ja helpot reaktio-olosuhteet sekä raaka-aineiden ja sivutuotteiden kierrätettävyys ja hyödyntäminen prosessissa, minkä seurauksena siitä ei synny päästöjä. Menetelmä myös kuluttaa aikaisemmin käytettyihin prosesseihin suhteutettuna hillitysti energiaa, on taloudellinen ja ympäristöystävällinen. (Zeguang ym. 2019.) Menetelmän tarkempi kuvaus on liitteenä (LIITE 2).

5.3 Vetykloridi-vetyperoksidiliuotus

Kuparin ja tinan erottamista on tutkittu myös käyttämällä vetykloridia ja vetyperoksidia sisältävää liuosta. Vetykloridikonsentraatio oli 1 M ja vetyperoksidikonsentraatio 0,8 M, kiintoaineen määrä liuoksessa oli 3 %. Tinan liukenemistehokkuus oli yli 99 %. Tinan liukenemisreaktio on esitetty alla

$$Sn + 2H_2O_2 + 4H^+ \rightarrow Sn^{4+} + 4H_2O \qquad (14)$$

Tutkimuksessa liuokseen liotettiin tinaa, hopeaa ja kuparia sisältävää jauhettua juotosjätettä. Hopea otettiin liuoksesta talteen ensin ja siitä on kerrottu seuraavassa kappaleessa. Tämän jälkeen liuos sisälsi tina- ja kupari-ioneja. Kuparin saostaminen suoritettiin sementoimalla se hienojakoista tinajauhetta käyttäen. Sementointireaktiot ja niiden pelkistyspotentiaalit on esitetty alla

$$Cu^{2+} + Sn \rightarrow Cu + Sn^{2+} \qquad +0{,}48\ V \qquad (15)$$

$$2Cu^{2+} + Sn \rightarrow 2Cu + Sn^{4+} \qquad +0{,}33\ V \qquad (16)$$

Yhtälöiden perusteella voidaan laskea, kuinka paljon tinajauhetta tarvitaan kuparin pelkistämiseen, kun liuoksen kuparipitoisuus tunnetaan. Ongelmaksi muodostui kuparin uudelleen liukeneminen, jota havaittiin. Osa kuparista hapettui läsnä olevan hapen vaikutuksesta. Tutkijoiden mukaan typpikaasun lisääminen prosessiin sementoinnin aikana voisi estää kuparin liukenemisen uudelleen. Täten kuparin erottaminen liuoksesta olisi tehokkaampaa. Kuparin poistamisen jälkeen tina voitaisiin ottaa talteen liuoksesta elektrolyysiä käyttäen. (Kim, Lee, Lee, Yoo & Alorro 2014, 1886–1887.)

5.4 Tinan elektrolyysi NaOH-liuoksesta

Buzin ja Heck julkaisivat vuonna 2012 artikkelin menetelmästä, jolla tina erotettiin tinatuista kuparikaapeleista. Talteenotto suoritettiin elektrolyysillä natriumhydroksidiliuosta käyttäen. Kokeessa käytettiin noin 3 cm:n pituisiksi katkottuja kuparilangan pätkiä, jotka on elektrolyyttisesti päällystetty tinalla. Kokeessa tinan poistoon käytettiin emäksistä liuotusta, mikä on järkevää, koska kupari ei liukene tähän liuottimeen. Koe suoritettiin ruostumattomasta teräksestä valmistetussa säiliössä, jonka halkaisija oli 8 tuumaa eli noin 20 senttimetriä. Säiliö toimi elektrolyyttikennon katodina ja se kytkettiin johdolla tasavirtalähteen negatiiviseen napaan. (Buzin & Heck 2012, 1480–1481.)

Astian sisällä oli polyeteenistä valmistettu, sähköeristetty, suorakaiteen muotoinen kori, kooltaan noin 18 x 8 cm ja korkeudeltaan 17 cm. Koriin asetettiin tinattuja kuparilangan pätkiä ja ne toimivat positiivisena napana eli anodina. Anodin ja katodin etäisyys oli 3 ja 8 cm välillä astian ja korin geometriasta riippuen. Elektrolyyttinä toimi 10 massaprosenttinen NaOH-liuos. Käytetty jännite oli 0,5 V ja virta 0,8 A. Koe suoritettiin 2 kertaa, käytetty lämpötila oli 25 ˚C. Kumpikin koe kesti 24 tuntia ja käytetty kuparilankamäärä kummassakin oli 2 kg. Tinattu kuparilanka toimi liukoisena anodina. Täten anodilta liuennut tina saostui sienimäiseksi massaksi katodina toimivan ruostumattoman teräsastian pintaan, josta se saatiin irti kaapimalla. Metallinen tina pestiin vedellä ja kuivattiin 24 tuntia 60 asteessa, minkä jälkeen se valettiin pieniksi metalliharkoiksi. Ensimmäisestä testistä tinaa saatiin 44,74 g ja toisesta 40,72 g. Talteen otettu metalli analysoitiin optisella emissiospektroskopialla. Taulukosta 3 nähdään, että sen puhtaus oli lähes 98 %. (Buzin & Heck 2012, 1481–1484.)

TAULUKKO 3. Talteen otetun metallin koostumus (Buzin & Heck 2012)

Aine	Sn	Sb	Fe	Pb	Cu	Cd	Al	Ag
Massa%	97.948	0.802	0.709	0.509	0.020	0.005	0.003	0.002

Pelkistyskokeen alussa on tarpeen pitää jännite matalalla, noin 0,3 V, koska tinaa ei vielä silloin ole liuennut. Lisäksi ylijännitettä tulisi välttää, koska se johtaa hapen ja vetykaasumäärän epätoivottuun muodostumiseen, mikä johtuu elektrolyytin veden hajoamisesta. Tällöin prosessin hyötysuhde heikkenee, saanto vähenee ja jäljelle jäävän kuparikerroksen pintaan muodostuu tumma oksidikerros. Kokeen tarkkaa saantoa on vaikea määrittää, mutta ulkonäön perusteella arvioituna se on erittäin hyvä. Teollisessa mittakaavassa tekniikkaa pitäisi kehittää siten, että kinetiikka lisääntyy. Keinoja on esim. korkeampi elektrolyytin lämpötila ja elektrolyytin pakotettu kierto erityisesti suurempia metallimääriä käytettäessä. (Buzin & Heck 2012, 1484.)

Prosessi toimii korkealla selektiivisyydellä emäksisessä liuoksessa. Se on yksinkertainen ja yksivaiheinen, eikä aiheuta suuria investointeja. Tinan korkea arvo ja kysyntä voivat johtaa siihen, että tämän prosessin kehittämisestä voi tulla houkuttelevaa. Suuremman mittakaavan toimintaan tarvitaan parempaa optimointia ja lisätutkimuksia. (Buzin & Heck 2012, 1485.)

6 HOPEAN EROTTAMINEN KUPARISTA

Hopean ja kuparin erottamista on tutkittu jonkin verran menneinä vuosina. Esimerkiksi hopeaa, kuparia ja tinaa sisältävää lyijytöntä juotosjätettä on kierrätetty liuottamalla se typpihappoon, minkä jälkeen aineet on otettu talteen yksi kerrallaan. Tuotteina on saatu saostamalla hopeakloridia sekä elektrolyysin avulla tinaa ja kuparia. Tästä aiheutuu kuitenkin päästöinä typen oksideja, jotka vaativat jonkinlaista käsittelyä. (Kim ym. 2014, 1885.)

Hopean talteenottoa typpihappoliuoksesta on tutkittu myös piirilevyjen kierrättämisen yhteydessä. Hopean liuetessa typpihappoon muodostui hopeanitraattia (17), josta se voitiin edelleen saostaa natriumkloridin avulla, jolloin liuoksesta saatiin talteen kiinteää hopeakloridia (18). Alla on kyseiset reaktioyhtälöt

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O \quad (17)$$

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3 \quad (18)$$

Hopeakloridista saatiin edelleen hopeaoksidia kaliumhydroksidia käyttämällä (19). Tämän jälkeen hopeaoksidi voitiin pelkistää vetyperoksidilla metalliseksi hopeaksi (20) seuraavien yhtälöiden mukaisesti

$$2AgCl + 2\ KOH \rightarrow Ag_2O + 2KCl + H_2O \quad (19)$$

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + H_2O + O_2 \quad (20)$$

Tällä menetelmällä saatiin hopeapartikkeleita, joiden koko oli alle 400 nm. (Kymäläinen 2014, 17–18.) Vaikka hopean saostaminen hopeakloridiksi natriumkloridin avulla onnistuu melko helposti, ei menetelmä välttämättä ole kiertotalouden kannalta järkevä. Natrium on vaikea poistaa liuoksesta, mikä saattaa aiheuttaa ongelmia liuoksen kierrättämistä ajatellen. (Järvinen 2017, 35.)

6.1 Saostaminen vetykloridiliuoksesta ja sementaatio

Vuonna 2014 julkaistussa tutkimuksessa on selvitetty edellä mainitun tinaa, kuparia ja hopeaa sisältävän juotosjätteen kierrättämistä käyttämällä liuottimena vetykloridin (1 mol/l) ja vetyperoksidin (0,3–

0,8 mol/l) seosta. Tässä tutkimuksessa oli tavoitteena kehittää menetelmä, joka ei aiheuta typpioksidipäästöjä. Tutkimuksen kohteena oleva juotos sisälsi tinaa 90,2 %, hopeaa 4,11 % ja kuparia 0,65 %. Aluksi metallijäte jauhettiin ja seulottiin siten, että kokeessa käytettävä partikkelikoko oli alle 125 mikronia. Liuotus tehtiin 3-kaulaisessa lasireaktorissa, jonka ympärillä oli lämpövaippa sopivan lämpötilan ylläpitämistä varten. Sekoitusnopeudeksi asetettiin 200–600 rpm. Koe suoritettiin liuottamalla 2 g jauhettua metalliseosta 200 millilitraan liuotinta. Tämän jälkeen liuoksesta otettiin näytteitä, joissa ei havaittu hopeaa lainkaan. Hopea saostuu liuoksessa olevan kloridi-ionin kanssa seuraavan reaktion mukaan

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl \qquad (21)$$

Koska hopeakloridi on erittäin niukkaliukoinen aine, se saostuu helposti ja nopeasti vetykloridin ja vetyperoksidin liuoksesta ja saadaan näin ollen suodattamalla erilleen kuparia ja tinaa sisältävästä liuoksesta. (Kim ym. 2014, 1885–1887.) Hopeakloridi voitaisiin edelleen käsitellä yhtälöiden (19) ja (20) mukaisesti, jolloin saataisiin metallista hopeaa. Tämän menetelmän heikkoutena on se, että myös kuparia saattaa liueta jonkin verran, mikä ei ole toivottua haluttaessa liuottaa pelkkä hopeapinnoite. Olosuhteet ja liuosten pitoisuudet olisi optimoitava siten, että kuparin liukoisuus on mahdollisimman heikkoa, mutta hopea liukenee tehokkaasti. Mikäli kuparia liukenee, myös sen talteenottoon täytyisi kehittää sopiva menetelmä.

Hopean sementoimisen ja saostuksen tehokkuutta on vertailtu haluttaessa ottaa hopea talteen rikkihappoliuoksesta. Sementoinnissa käytettiin 60 asteen lämpötilaa ja alumiini-, kupari- tai sinkkijauhetta. Saostuksessa liuos lämmitettiin 55 asteeseen ja lisättiin liuokseen natriumkloridia. Hopean saanto oli huomattavasti parempi saostamalla (>99 %) kuin sementoimalla (n. 60 %). (Manninen 2018, 42.) Hopean sementointia on tutkittu myös hopeanitraattia sisältävästä liuoksesta kuparijauhetta käyttäen. Optimiolosuhteita selvitettiin niin sekoitusnopeuden, lämpötilan kuin pH:n suhteen. Parhaaseen tulokseen päästiin sekoitusnopeudella 200 rpm, lämpötilan ollessa 30 astetta ja pH 0,5, jolloin hopean saanto oli jopa 99 %. (Syed 2016, 240.)

6.2 Rikkihappo-typpihappoliuotus

Sitko julkaisi vuonna 2019 artikkelin, jossa kuvattiin menetelmä hopean talteen ottamiseksi hopeapinnoitettujen kuparikoskettimien pinnalta. Aluksi hopea pyrittiin liuottamaan selektiivisesti kuparin pinnalta käyttäen väkevää rikki- ja typpihapon seosta. Paras selektiivisyys saavutettiin käyttämällä 18–19 tilavuusosaa rikkihappoa ja 1 osa typpihappoa liuoksen lämpötilan ollessa 77–92 ˚C. Hopeoidut kupariosat laitettiin liuokseen rei'itetyssä teflonastiassa, jolloin hopeapinnoitteen paksuudesta riippuen hopea liukeni 5–30 minuutissa. Tämän jälkeen kappaleet poistettiin liuoksesta ja huuhdeltiin vedellä. Samaa liuosta käytettiin useita kertoja ja vähitellen liuos kyllästyi hopeayhdisteillä, jolloin siihen muodostui kiteistä hopeasulfaattia.

Liuos suodatettiin, jolloin saatiin erilleen sakka, jonka pääkomponentti oli hopeasulfaatti. Suodos voitiin kierrättää uudelleen lisäämällä siihen rikki- ja typpihappoa. Hopea saatiin talteen muodostuneesta sakasta sementoimalla se vesiliuoksessa kuparin avulla. Ylimäärä sementoivaa kuparia poistettiin liuoksesta seulan avulla ja jäljelle jäänyt liuos suodatettiin. Tällöin saatiin erilleen sienimäinen hopea sekä sementointiliuos, joka sisälsi kuparisulfaattia ja rikkihappoa, ja se voitiin käyttää edelleen. Suodatuksen jälkeen liuoksessa ei ollut jäljellä enää hopeaa. Saatu sienimäinen hopea sulatettiin tiiviiksi hopeaksi, jolloin sen puhtaus oli 98–99 prosenttia. (Sitko 2019, 75–76.)

6.3 Metallisiepparit ja hartsit

Korhonen (2017) tutki pro gradu -tutkimuksessaan metallisieppareiden käyttöä hopean talteenottoon. Hän liuotti piirilevymurskaa rikkihappoon, johon lisättiin vetyperoksidia. Metallisieppareiden toimintaa tutkittiin eri vahvuisista liuoksista. Siepparien toiminta oli selektiivisempää lämpimässä, joten liuosta lämmitetiin 40 ˚C lämpötilaan. Parhaiten hopean talteenotto onnistui Thiol-metallisiepparilla, joka sitoi jopa 96 % hopeasta. Siepparit sitoivat vain 0,004 mmol hopeaa per siepparigramma, kun valmistajan mukaan lataus voisi olla yli 1,2 mmol/g, joten siepparit eivät latautuneet kovin hyvin. 4 molaarisessa rikkihappoliuoksessa siepparit eivät olleet kovin selektiivisiä hopealle, mutta tilanne parani hieman liuosta lämmittämällä. Liuos saattoi olla sieppareiden toiminnan kannalta liian hapanta. 2 M rikkihappokonsentraatiosta siepparit sitoivat lähes pelkkää hopeaa. (Korhonen 2017, 72–76.)

Myös erilaisia funktionaalisia ryhmiä sisältäviä hartseja on tutkittu hopean talteenotossa. Quadrapure® -hartsi FP5403 on polymeeripohjainen hartsi, jonka tehokkuutta tutkittiin 6 M typpihappoliuosta käyttäen. Hartsia punnittiin 70 mg erlenmeyerastiaan, johon lisättiin 20 ml typpihappopohjaista, hopeaa sisältävää liuosta. 2 tunnin vaikutusajan jälkeen hartsiin oli sitoutunut yli 97 % liuoksen sisältämästä hopeasta. (Järvinen 2017, 64–65.) Käytetystä hartsista hopea voidaan ottaa talteen pesemällä hartsi dimetyyliformamidilla tai muulla regenerointiaineella, minkä jälkeen hartsi on valmis käytettäväksi uudelleen (Syed 2016, 240).

6.4 Adsorptio ja uutto

Adsoptio on myös yksinkertainen hopean talteenottokeino. Siinä käytetään usein edullista ja ympäristöystävällistä aktiivihiiltä. Myös muita, erilaisia polymeeriyhdisteitä on käytetty adsorbentteinä ja niillä on saavutettu 4 päivän vaikutusaikana yli 90 prosentin saanto. Erilaisia magneettisia polymeerihelmiä on käytetty adsorptioon hopean talteen ottamiseksi vesiliuoksista. Magneettihelmet sitoivat hopeaa 90,3 mg/g ja tehokkuus oli jopa yli 98 %, kun pH oli 2–5. Metalli-ionit saatiin helmistä talteen desorptiolla vahvaa happoa käyttämällä. Helmet voitiin regeneroida NaOH-liuoksella, jolloin niitä voitiin käyttää useaan kertaan. 20 käyttökerran jälkeen magneettihelmien tehokkuus oli laskenut alkuperäisestä vain hieman. Hopean erottaminen voidaan suorittaa myös uuttamalla. Esimerkiksi erilaisia primäärisiä, sekundäärisiä ja tertiäärisiä alkyyliamiineja on käytetty uuttoaineena. Hopea hakeutuu orgaaniseen faasiin, joka erotetaan vesifaasista, johon muut metallit jäävät. Näin hopea saadaan erilleen ja voidaan suorittaa takaisinuutto puhtaaseen vesifaasiin, josta hopea otetaan talteen. Uuttoliuos voidaan palauttaa takaisin kiertoon. (Syed 2016, 240–244.)

7 PROSESSIN TOTEUTETTAVUUS

Uuden prosessin esiselvitysvaiheessa täytyy ottaa huomioon monia seikkoja. Eri viranomaiset ja lainsäädäntö vaativat kemikaalien kanssa toimivilta yrityksiltä erilaisia lupia ja ilmoituksia toiminnan laajuudesta riippuen. Toteutettavuuden arvioinnissa myös toimintaan vaadittavat investoinnit voivat olla keskeisessä asemassa. Prosessista saatavan taloudellisen hyödyn tulisi olla niin suurta, että se kattaa lupa-asioihin ja investointeihin vaadittavan panostuksen.

7.1 Lainsäädäntö ja lupa-asiat

Kemikaaliturvallisuuslaki on säädetty estämään onnettomuuksia ja vahinkoja vaarallisia kemikaaleja käsiteltäessä ja varastoitaessa. Laki edellyttää kemikaalien riittävän huolellista ja varovaista käsittelyä, jotta ihmisiin, omaisuuteen tai ympäristöön ei kohdistu vahinkoa. Asetuksessa vaarallisten kemikaalien teollisesta käsittelystä ja varastoinnista luokitellaan toimijat toiminnan volyymin mukaan vähäiseen ja laajamittaiseen käsittelyyn ja varastointiin. Käsiteltävien kemikaalien määrän ollessa pieni, riittää pelkkä ilmoitus pelastusviranomaiselle, laajamittaiseen toimintaan vaaditaan lupa turvallisuus- ja kemikaalivirastolta. (Kemikaaliturvallisuuslaki 3.6.2005/390.)

Prosessin valinnan jälkeen tulisi arvioida suurin mahdollinen vaarallisten kemikaalien määrä, joka toimipaikassa on samanaikaisesti varastoituna ja käsiteltävänä. Asetus antaa keskenään samaan luokkaan kuuluville kemikaaleille vähimmäismäärät, joiden ylityttyä toiminta on laajamittaista. Kun toiminta luokitellaan vähäiseksi, toiminnanharjoittaja on toiminnastaan ilmoitusvelvollinen tiettyjen asetuksessa ilmoitettujen kemikaalien vähimmäismäärien ylityttyä. (Kemikaaliasetus 29.1.1999/59.) Tässä tapauksessa toiminta näyttäisi alustavan arvion mukaan jäävän luokittelultaan vähäiseksi. Sitä, ylittääkö toiminnan suuruus ilmoitusvelvollisuuden rajan, täytyy selvittää tarkemmin. Tämän tutkimuksen prosesseissa on käytetty syövyttäviä happoja ja natriumhydroksidia sekä hapettavaa vetyperoksidia. Syövyttävien aineiden yhteismäärän ilmoitusraja on 10 tonnia, minkä ylittyessä toiminnasta on tehtävä ilmoitus pelastusviranomaiselle. Vastaava raja hapettaville aineille on 5 tonnia. (Kemikaaliasetus 29.1.1999/59.) Kun käytettävä prosessi on tiedossa, pystytään arvioimaan kemikaalien varastointitarvetta tarkemmin.

Ympäristönsuojelulaki edellyttää, että toiminnanharjoittaja on selvillä harjoittamansa toiminnan ympäristövaikutuksista ja -riskeistä sekä niiden hallinnasta ja mahdollisuudesta haitallisten vaikutusten vähentämiseen. Toiminnalle on haettava ympäristölupaa, mikäli siitä saattaa aiheutua ympäristölle haittaa. Lupaa haetaan alueelliselta ympäristökeskukselta tai ympäristölupavirastolta. Mikäli toiminta saattaa aiheuttaa ympäristölle merkittävää vaaraa, on tehtävä ympäristövaikutusten arviointi sekä luonnonsuojelulaissa määrätty selvitys. (Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527.)

Työturvallisuuslaki edellyttää, että työnantaja huolehtii työntekijöidensä turvallisuudesta ja terveydestä työpaikalla. Huomiota on kiinnitettävä työolosuhteisiin ja -ympäristöön siten, että mahdolliset vaarat ja riskit pyritään ennaltaehkäisemään ja poistamaan. Työnantajalla tulisi olla työntekijöiden työkyvyn ylläpitämiseksi ja terveellisyyden ja turvallisuuden edistämiseksi tarvittavia toimenpiteitä varten ohjelma, josta käy ilmi työympäristössä olevien tekijöiden vaikutukset ja mahdolliset työolojen kehitystarpeet. Nämä on otettava työpaikan kehittämis- ja suunnittelutyössä huomioon yhteistyössä työntekijöiden kanssa. (Työturvallisuuslaki 23.8.2002/738.)

Pelastuslain tehtävä on ihmisten turvallisuuden parantaminen ja onnettomuuksien vähentäminen. Lain tarkoitus on myös onnettomuuden sattuessa pelastaa ihmiset, turvata tärkeät toiminnot ja rajoittaa onnettomuuden aiheuttamia ihmisille, omaisuudelle ja ympäristölle koituneita vahinkoja. Pelastussuunnitelman laatiminen vaaditaan kohteeseen, joka on pelastustoiminnan näkökulmasta tavanomaista vaativampi tai jossa onnettomuus voi aiheuttaa vaaraa henkilö- tai paloturvallisuudelle, ympäristölle ja kulttuuriomaisuudelle taikka onnettomuuden aiheuttama vahinko voi olla vakava. Pelastussuunnitelmasta on käytävä ilmi riskien ja vaarojen arvioinnin johtopäätelmät, toiminnassa käytettävien tilojen turvallisuusjärjestelyt, ohjeistus onnettomuuksien ehkäisemiseksi ja vaaratilanteissa toimimiseksi sekä muut mahdolliset varautumistoimenpiteet. (Pelastuslaki 29.4.2011/379.)

Muita mahdollisia toimintaan vaikuttavia lakeja ovat sähköturvallisuuslaki, jonka mukaan sähkölaitteet ja -laitteistot täytyy suunnitella ja korjata siten, että niistä ei aiheudu kenellekään vaaraa eikä kohtuutonta häiriötä, eikä niiden toiminta häiriinny helposti. Sähkötöitä johtamaan ja töiden suorittamiseen täytyy löytyä henkilö, jolla on riittävä kelpoisuus tehtävään. Myös tilojen ja työvälineiden osalta täytyy huomioida sähköturvallisuutta käsittelevät säännökset ja määräykset. (Sähköturvallisuuslaki 1135/2016.)

7.2 Investoinnit ja käyttökustannukset

Prosessin toteuttamiskelpoisuuden arvioinnissa erilaiset investointikustannukset ovat keskeisessä asemassa. Kannattavuuden arvioinnissa myös käyttökustannukset tulee huomioida. Tässä tapauksessa toimitilat ovat valmiina ja niissä on aikaisemminkin käsitelty kemikaaleja, joten metallien kemiallinen käsittely on luultavasti mahdollista kyseisissä tiloissa. Toimitilojen arviointi olisi hyvä suorittaa suunnittelun alkuvaiheessa. Lisäksi investointikustannuksiin sisältyy suunnittelu, mahdollisesti vaadittavat luvat, erilaisten laitteiden hankinta ja niiden asennukset. Näiden hinta voidaan karkeasti arvioida, kun tiedetään, mitä prosessia lähdetään toteuttamaan ja millä laajuudella. Mahdollisesti tarvittavia laitteita ovat esimerkiksi prosessisäiliöt, sekoittimet, suodattimet, pumput, putkistot, instrumentit, varastosäiliöt, jännitelähteet ym. Käyttökustannuksiin sisältyy käytettävät kemikaalit, käsiteltävä raaka-aine, palkat sekä energia. Lisäksi prosessista riippuen mahdolliset jätevesi- ja jätekustannukset on otettava huomioon.

7.3 Metallien hinnat

Metallien hinnat maailmanmarkkinoilla vaihtelevat jonkin verran kysynnän ja tarjonnan mukaan. Tarkasteltaessa viimeisen vuoden ajalta tinan hinta on keskimäärin ollut noin 25 600 €/tonni (London Metal Exchange 2023). Hopean hinta on samana ajanjaksona ollut parhaimmillaan hieman yli 770 ja alimmillaan 570 €/kg, ollen keskimäärin noin 670 €/kg (BullionByPost 2023). Myös kuparin hinta on hieman vaihdellut viimeisten vuosien ja kuukausien aikana, puhtaan kuparin keskimääräisen hinnan ollessa noin 8 350 €/tonni. Kun kupari sisältää epäpuhtauksia, kuten tinaa, se katsotaan b-laatuiseksi, jolloin sen hinta on noin 1 000 € tonnia kohden alhaisempi a-laatuun verrattuna. Seuraavassa on arvioitu kahden eri prosessin tuottamaa taloudellista hyötyä tietyllä tuotantovolyymilla. Itse raaka-aineen hankintakustannukset on jätetty laskuista pois ja tutkittu nimenomaan materiaalin kemiallisen käsittelyn tuottamaa arvon lisäystä.

7.3.1 Tinan irrottamisen taloudellisuus

Tinan erottamisprosesseista yksinkertaisuutensa vuoksi lupaavimmalta vaikutti tinan elektrolyysi natriumhydroksidiliuoksesta. Prosessin taloudellisuuden arvioimiseksi valitaan tinapinnoitetun kuparin käsittelymääräksi 1 000 kg. Näin saadaan käsitys siitä, minkälainen taloudellinen hyöty erottamisesta

saadaan tietyllä volyymilla. 1 000 kilon kuparimäärän myyminen b-laatuisena toisi kassaan aiemmin esitetyillä hinnoilla 7 350 euroa. Vastaava erä myytynä a-luokan kuparina ja tinana toisi noin 8 520 euroa eli lisätuottoa tulisi hieman vajaa 1 200 euroa. Tarkemmin laskelmat on esitelty liitteessä 3. Laskelmien perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että toiminnan volyymi tulisi olla melko suuri, jotta se olisi järkevää toteuttaa. Kymmenkertaisella käsittelymäärällä materiaalista saatava lisätuotto olisi nykyisillä hinnoilla noin 12 000 euroa. Täytyy huomioida, että näistä summista ei ole vähennetty vielä kustannuksia ollenkaan, joten volyymin täytyisi olla melko suuri, jotta toimintaedellytyksiä olisi. Samaan aikaan täytyy ottaa huomioon, että toiminnan laajetessa myös vaadittavat investoinnit kasvavat ja lupaprosessit monimutkaistuvat. Tämän hetken hinnoilla toiminta ei näytä kannattavalta, mutta hinnat elävät ja tulevaisuudessa tilanne voi muuttua. Prosessin toimivuutta täytyisi myös tutkia suuremmassa mittakaavassa, jotta olosuhteet saataisiin optimaalisiksi.

7.3.2 Hopean erottamisen taloudellisuus

Tinaan verrattuna hopea on merkittävästi arvokkaampaa, joten sen käsittelyssä pienempikin volyymi voi olla kannattavaa. Lisäksi tässä käsiteltyjen metallikappaleiden hopeapitoisuus on huomattavan suuri, noin 10–20 prosenttia. Kuten laskelmat liitteessä 3 osoittavat, jo kymmenien kilojen materiaalin käsittelystä saatava taloudellinen hyöty on merkittävä. Esimerkiksi 100 kg raaka-ainetta olisi erottamisen jälkeen noin 6 700 euroa arvokkaampaa kuin ilman erottelua.

Hopean erottaminen kuparista rikkihappo-typpihappoliuotuksen avulla vaikuttaa mielenkiintoiselta menetelmältä. Rikkihappo, jonka menekki on prosessissa suurinta, on kohtalaisen edullista. Menetelmä on myös melko yksinkertainen ja toiminnan voisi saada käyntiin melko pienillä investoinneilla. Pienen mittakaavan toiminnalla on lisäksi se etu, että lupaprosessit ovat kevyempiä ja myös käyttökustannukset pienemmän kemikaalitarpeen ja sähkönkulutuksen vuoksi alhaisemmat. Epävarmuustekijöitäkin on lukuisia. Raaka-aineen saatavuutta täytyisi selvittää ja prosessin toimivuus käytännössä tulisi testata myös suuremmassa mittakaavassa. Prosessin toimivuuden tutkiminen ja olosuhteiden optimointi vaatisivat vielä paljon selvittämistä, jotta toiminta saataisiin sujuvaksi ja mahdollisimman kannattavaksi.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Metallien kierrätys on nousemassa yhä tärkeämpään asemaan metallien kysynnän kattamisessa. Tämä näkyy siinä, että aiheesta on tehty paljon tutkimuksia ja haettu patentteja. Kuitenkaan mitään yleistä menetelmää eri metallien erottamiseksi ei tunnu toistaiseksi olevan, vaan prosessit vaihtelevat jonkin verran tutkimusten välillä. Menetelmiä oli tutkittu vain pienessä mittakaavassa eikä laajemmasta toiminnasta löytynyt tietoa. Useissa tutkimuksissa korostuivat ympäristöseikat ja prosesseja olikin pyritty kehittämään ympäristöystävälliseen ja päästöttömään suuntaan. Myös liuosten ja prosesseissa käytettävien raaka-aineiden kierrätettävyys korostui useissa tutkimuksissa. Säännösten jatkuvasti tiukentuessa tämä on huomionarvoinen asia käsittelymenetelmää valittaessa.

Tinan erottamisen osalta toiminta ei näytä toistaiseksi toteuttamiskelpoiselta pienehkössä mittakaavassa. Vastaavasti volyymin kasvattaminen lisää investointikustannuksia ja vaadittavia lupia siinä määrin, että toiminnan käynnistäminen olisi mittava hanke. Ennen toiminnan aloittamista valittua prosessia pitäisi tutkia suuremmassa mittakaavassa, jolloin mahdolliset ongelmat ja pullonkaulat tulisivat ilmi. Myös toimintaolosuhteiden säätäminen optimaalisiksi vaatisi lisätutkimuksia. Prosessin tulisi olla hyvin toimintavarma, jotta siihen kannattaa lähteä suuresti panostamaan. Myös raaka-aineen saatavuus suurempaan volyymiin tulisi selvittää perusteellisesti. Markkinatilanne kuitenkin elää ja tinan saatavuuden vaikeutuessa sen arvo saattaa nousta. Myös raaka-aineen tinapitoisuudella on merkitystä. Tässä työssä laskelmat on tehty 1 % tinaa sisältävällä kuparikaapelilla. Mitä korkeampi tinapitoisuus kappaleessa on, sitä kannattavammaksi prosessi muuttuu.

Hopean erottaminen näyttää tämän tutkimuksen valossa kiinnostavalta. Esimerkiksi liuottaminen rikkihapon ja typpihapon seokseen vaikuttaa kohtalaisen yksinkertaiselta menetelmältä. Kuten edellä jo mainittiin, tämäkin prosessi vaatisi paljon lisätutkimuksia niin prosessin optimoinnin, laajemman mittakaavan kuin raaka-aineen saatavuudenkin osalta. Kysymyksiä herättää esimerkiksi liuottimen kierrätettävyys, epäpuhtaudet ja niiden poistaminen sekä tarvittava liuottimen määrä suhteessa liuotettavaan materiaaliin. Myös lopputuotteen puhtaus ja saantoprosentti olisivat kiinnostavia tutkimuskohteita. Täysin valmista ratkaisua ei siis ole saatavilla, mutta tässä esitetyt tutkimukset antavat hyvän pohjan lähteä kehittämään menetelmää.

Tiettyihin komponentteihin keskittyminen ja niiden käsittelymenetelmien hiominen tehokkaaksi voisi olla ratkaisu kannattavan liiketoiminnan kehittämiseen. Raaka-aineen hankinta tulisi olla tehokasta ja

jatkuvaa, jotta prosessi voisi toimia ilman keskeytyksiä. Käsittelyn olisi hyvä hoitua pienellä työpanoksella ja prosessin toimia mahdollisimman yksinkertaisesti, jotta se olisi toimintavarma. Laitteiden tulisi olla helposti huollettavia ja päästöjä, jätteitä tai jätevesiä syntyä mahdollisimman vähän. Nämä ovat olennaisia seikkoja sekä taloudellisuuden, että ympäristön näkökulmasta. Mikäli onnistutaan kehittämään prosessi, jossa nämä asiat ovat kunnossa, toiminnalla voi olla potentiaalia.

LÄHTEET

BullionByPost 2023. *Silver Price in EUR per Kilogram for Last Week*. Saatavissa: https://www.bullionbypost.eu/silver-price/silver-price-per-kilo/. Viitattu 13.2.2023.

Buzin, P.J.W.K. & Heck, N.C. 2012. *Electrolytic recovery of tin from electronic component industrial waste*. 67º Congresso da ABM – Internacional. 12º Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas. Rio de Janeiro, 1478–1486. Saatavissa: https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/recuperao-eletroltica-de-estanho-a-partir-de-resduos-dafabricao-de-componentes-eletrnicos. Viitattu 26.1.2023.

Ghosh, B., Ghosh, M.K., Parhi, P., Mukherjee, P.S. & Mishra, K. 2015. *Waste Printed Circuit Boardsrecycling: An extensive assesment of current status*. J. Clean. Prod., 94, 5–19.

Helfferich, F. 1995. *Ion Exchange*. General Publishing Company. LTD.

Holopainen, O. 2016. *Kuparin poistaminen vesiliuoksesta ioninvaihdolla*. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Saatavissa: https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2016120530293. Viitattu 15.1.2023.

Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M. & Pohjakallio, M. 2018. *Tekniikan kemia*. 14., uudistettu painos. Helsinki: Edita Publishing.

Järvinen, J. 2017. *Elektroniikkajätteen typpihappoliuotus ja metallien talteenotto*. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Saatavissa: http://urn.fi/URN:NBN:fi:jyu-201708283584. Viitattu 4.12.2022.

Kemikaaliasetus. 29.1.1999/59. Saatavissa: https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1999/19990059#Pidm45053757970464. Viitattu 6.2.2023.

Kemikaaliturvallisuuslaki. 3.6.2005/390. Saatavissa: https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2005/20050390. Viitattu 6.2.2023.

Kim, S., Lee, J-C., Lee, K-S, Yoo, K. & Alorro R.D. 2014. *Separation of Tin, Silver and Copper from Waste Pb-free Solder Using Hydrochloric Acid Leaching with Hydrogen Peroxide*. Material Transactions, Vol. 55, No. 12. The Japan Institute of Metals and Materials, 1885–1889. Saatavissa: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/55/12/55_M2014289/_pdf/-char/en. Viitattu 24.1.2023.

Korhonen, E. 2017. *Kuparin, hopean ja palladiumin talteenotto piirilevyjätteestä*. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Saatavissa: http://urn.fi/URN:NBN:fi:jyu-201801031044. Viitattu 12.1.2023.

Kymäläinen, M. 2014. *Jalometallien pelkistyskemikaalit*. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Teknillinen tiedekunta. Saatavissa: https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2014101545210. Viitattu 29.1.2023.

Käyttöturvallisuustiedote 2022. *Natriumhydroksidi*. Saatavissa: https://www.carlroth.com/medias/SDB-6771-FI-FI.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wy-

OTM4NjN8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDAvaDZk-LzkwNjk5NzY2ODI1MjYucGRmfDFkOTQ1M2Q2MWU2NjhkYzI4MmYyMzJiZDNlM-GEyMjc5NzI1ZGFlNjhlOTZkM2RjMzFiMWQ1NzZlZTllOGRhYTg. Viitattu 31.1.2023.

Li, B., Pan, D-A., Jiang, Y-H., Tian J-J., Zhang, S-G. & Zhang, K. 2014. *Recovery of copper and tin from stripping tin solution by electrodeposition*. The Nonferrous Metals Society of China and Springer-Verlag. Berlin: Heidenberg, 353–357.

London Metal Exchange 2023. Saatavissa: https://www.lme.com/en/. Viitattu 13.2.2023.

Manninen, A. 2018. *Elektroniikkajätteen käsittely typpihapolla ja metallien talteenotto metallisieppareiden avulla*. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Saatavissa: http://urn.fi/URN:NBN:fi:jyu-201902041401. Viitattu 30.1.2023.

Pelastuslaki. 29.4.2011/379. Saatavissa: https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110379#L3P15. Viitattu 8.2.2023.

Pihkala, J. 2005. *Prosessitekniikan yksikköprosessit*. Opetushallitus.3.-1 tarkistettu painos. Helsinki: Hakapaino Oy.

Pirtonen, H. 2021. *Älykäs yhteiskunta hyödyntää metalleja nykyistä monipuolisemmin myös arvoketjun loppupäässä*. Asiantuntija-artikkeli 22.11.2021. Tilastokeskus. Saatavissa: https://www.stat.fi/tietotrendit/artikkelit/2021/alykas-yhteiskunta-hyodyntaa-metalleja-nykyista-monipuolisemmin-myos-arvoketjun-loppupaassa/?listing=simple. Viitattu 28.11.2022.

Pulkkinen, K. 2022a. *Hydrometallurgia*. Luentomateriaali. Luento 2–3. Centria-ammattikorkeakoulu.

Pulkkinen, K. 2022b. *Hydrometallurgia*. Luentomateriaali. Luento 7. Centria-ammattikorkeakoulu.

SiliCycle 2016. *Guide for Chemical Synthesis & Purification*, SiliCycle, inc.

Sitko, J. 2019. *Analysis of selected technologies of precious metal recovery processes*. Sciendo. 2(1), 72–80. Saatavissa: doi:10.2478/mape-2019-0007. Viitattu 21.3.2023.

Syed, S. 2016. *Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. Waste Management*. 50, 234–256. Saatavissa: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.02.006. Viitattu 31.1.2023.

Sähköturvallisuuslaki. 1135/2016. Saatavissa: https://finlex.fi/fi/laki/alkup/2016/20161135. Viitattu 8.2.2023.

Tolvanen, A. 2021. *Hydrometallurgisten yksikköprosessien vertailu harvinaisten maametallien talteenotossa fosforihapon valmistusprosessin sivutuotteista*. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Saatavissa: https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2021060333542. Viitattu 30.1.2023.

Työterveyslaitos 2022. *Kloorivety ja suolahappo*. Saatavissa: https://www.ttl.fi/ova/kloorivety-ja-suolahappo. Viitattu 31.1.2023.

Työturvallisuuslaki. 23.8.2002/738. Saatavissa: https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2002/20020738. Viitattu 8.2.2023.

Xingguo, H. 2010. *Method for recycling tin*. Kiina CN102002594B.

Ympäristönsuojelulaki. 27.6.2014/527. Saatavissa: https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527. Viitattu 8.2.2023.

Yong, L., Doudou, G., Liang, Y., Bao, W., Yucheng, L. & Qingxiu, J. 2013. Jiangxi University of Science and Technology. *Methods for recycling tin and copper from waste tinned copper needles*. Kiina CN103484679A.

Zeguang, W., Zhunling, P., Wenliang, Y.X., Liu, W.W., Xiaokang, P., Zeshen, L. & Xiaohui C. 2019. Hunan University of Science and Technology. *A method of recycling copper and tin in waste and old tin plating copper-clad plate*. Kiina CN109825716A.

Menetelmä tinan ja kuparin kierrättämiseksi tinatuista jätekuparipuikoista
(Yong, Doudou, Liang, Bao, Yucheng & Qingxiu 2013)

1. Valmistetaan rikkihappoliuos lisäämällä 20 ml rikkihappoa 500 ml:aan vettä.
2. Lisätään liuokseen 200 g tinattua kuparia, jossa tinapitoisuus on noin 3 %.
3. Nostetaan lämpötila 90 asteeseen.
4. Lisätään joukkoon 16 ml vetyperoksidia.
5. Annetaan reagoida 10 min, jonka jälkeen suodatetaan liuos.
6. Kuivataan saatu kiintoaine.
7. Lisätään 10 ml rikkihappoa saatuun suodokseen, jonka jälkeen liuos on valmis uudelleen käyttöön.
8. Palataan uudelleen vaiheeseen 2.

Liuos voidaan kierrättää uudelleen käyttöön 10 kertaa tinan ja kuparin saannon säilyessä edelleen korkeana, kuparin osalta hieman yli 99 % ja tinan yli 98 %.

Menetelmä käytetyn tinatun kuparilevyn kierrättämiseksi
(Zeguang, Zhunling, Wenliang, Liu, Xiaokang, Zeshen, & Xiaohui 2019)

1. Murskataan ja jauhetaan tinatut kuparilevyt sopivaan partikkelikokoon.
2. Erotellaan mahdollisesti mukana oleva ei-metallinen jauhe vesierotuksen ja tärinäpöydän avulla.
3. Liuotetaan kupari- ja tinajauhe suolasta ja haposta koostuvaan liuokseen. Suolana voi käyttää kuparisulfaattia $CuSO_4$, kuparinitraattia $Cu(NO_3)_2$ tai kuparikloridia $CuCl_2$. Happona käytetään vetykloridia HCl, rikkihappoa H_2SO_4 tai typpihappoa HNO_3. Suolakonsentraatio on 20–100 g/l ja happokonsentraatio 50–100 ml/l. Lisätään ensin 70 % jauheesta ja annetaan liueta, lisätään sitten loput 30 %. Kiinteä-nestesuhde tulisi olla 1:4–6. Pidetään liuoksen lämpötila välillä 60–80 ˚C. Liuotusaika on 10–120 minuuttia.
4. Suoritetaan kiintoaine-neste-erotus. Saadaan tinaliuos sekä kuparisakka, jolle suoritetaan peittaus vetykloridilla, rikkihapolla tai typpihapolla, jonka pitoisuus on 50–150 ml/l.
5. Tinaliuokseen lisätään vetyperoksidia H_2O_2 siten, että vetyperoksidin ja tinaionien moolisuhde on 1:1–1,5, lämpötilan ollessa 0–40 ˚C, jolloin hydrolyysireaktion kautta muodostuu tinahydroksidi, joka otetaan talteen suodattamalla. Suodokseen lisätään liuoksen regenerointia varten kuparikloridia, kuparisulfaattia tai kuparikarbonaattia, jonka jälkeen liuos voidaan kierrättää uudelleen vaiheeseen 2.
6. Tinahydroksidi kuivataan ja kuumennetaan 150–400 ˚C, jolloin saadaan tinaoksidijauhetta.

Metallien erottelusta saatavan taloudellisen hyödyn laskentaa erilaisilla raaka-ainevolyymeilla

Hinnat	€/kg
Hopea	670
A-kupari	8,35
B-kupari	7,35
Tina	25,6

Metalleista saatava hinta ilman käsittelyä (B-kupari) ja käsittelyn jälkeen (A-kupari + tina)

Laskennassa oletetaan, että kuparikaapelin tinapitoisuus on 1 % ja saanto 100 %

Raaka-aine [kg]	B-kupari €	A-kupari €	Tina €	A-kupari ja tina yht. €	Tuoton lisäys €
10	74	83	3	85	12
100	735	827	26	852	117
1000	7350	8267	256	8523	1173
10000	73500	82665	2560	85225	11725

Metalleista saatava hinta ilman käsittelyä (B-kupari) ja käsittelyn jälkeen (A-kupari + hopea)

Laskennassa raaka-aineen hopeapitoisuus on 10 % ja saanto 100 %

Raaka-aine [kg]	B-kupari €	A-kupari €	Hopea €	A-kupari ja hopea yht. €	Tuoton lisäys €
1	7	8	67	75	67
10	74	75	670	745	672
100	735	752	6700	7452	6717
500	3675	3758	33500	37258	33583