

Tekniikan kandidaatintyö

**Litiumin ja kullan kaivannaisteollisuuden  
jätevesien käsittely**

Lappeenranta 2020

Kerttu Oksanen

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kerttu Oksanen

# **Litiumin ja kullan kaivannaisteollisuuden jätevesien käsittely**

Kandidaatintyö

2020

Työn ohjaajat TkT Maaret Paakkunainen ja TkT Liisa Puro

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kerttu Oksanen

### **Litiumin ja kullan kaivannaisteollisuuden jätevesien käsittely**

Tekniikan kandidaatintyö, kevät 2020

31 sivua, 8 kuvaa, 5 taulukkoa

Työn ohjaajat: TkT Maaret Paakkunainen ja TkT Liisa Puro

Työn tarkastajat: TkT Maaret Paakkunainen ja TkT Liisa Puro

Hakusanat: litium, kulta, kaivannaisteollisuus, kaivosteollisuus, jätevedenpuhdistus

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin kaivannaisteollisuutta ja siitä muodostuvaa jätettä. Työssä valittiin kahdeksi tarkasteltavaksi aineeksi litium ja kulta, koska valittujen aineiden käyttötarkoitukset ja louhintatavat eroavat toisistaan. Työn tavoitteena oli tutkia kullan ja litiumin kaivannaisprosesseja ja selvittää, minkälaisia jätteitä näistä prosesseista muodostuu. Työssä tutkittiin jo käytössä olevia jätteiden puhdistusratkaisuja ja etsittiin uusia kokeellisia puhdistusmenetelmiä. Tutkimus tehtiin kirjallisuuskatsauksena, jonka lähteinä käytettiin ammattikirjallisuutta ja tieteellisiä artikkeleita. Litiumin ja kullan kaivannaisprosesseista tutkimuksen perusteella muodostuu suoloja, raskasmetalli-, syanidi- ja elohopeajätettä. Tässä työssä tutkittiin näiden jätteiden käsittelymenetelmiä ja perehdyttiin uusien kokeellisen jätteiden käsittelymenetelmiin. Elohopean poistamiseksi jätevirroista löydettiin puhdistusratkaisuksi adsorptio, saostus ja kationinvaihtomenetelmä. Tutkittaviksi syanidiyhdisteiden käsittelymenetelmiksi valittiin kuparikatalyyttiset prosessit ja biologinen syanidin käsittely. Litiumkaivoksen vaikutuksia lähiympäristöön tarkasteltiin case-esimerkin avulla. Litiumin ja kullan kaivannaisteollisuuden muodostamien jätteiden todettiin olevan ympäristölle ja ihmisille vaarallisia.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>1 Johdanto</b> .....	<b>5</b>
<b>2 Kaivannaisteollisuus</b> .....	<b>6</b>
2.1 Litiumin ja kullan ekonominen merkitys yhteiskunnalle .....	6
<b>3 Litium ja kulta</b> .....	<b>8</b>
3.1 Litiumin louhinta .....	8
3.2 Kullan louhinta .....	11
<b>4 Muodostuva jäte</b> .....	<b>14</b>
4.1 Kaivannaisteollisuuden jätevesien yhdisteet .....	14
4.2 Jätevesiä koskevat säädökset .....	16
<b>5 Käytössä olevat puhdistusmenetelmät</b> .....	<b>17</b>
5.1 Syanidin poisto kuparikatalyyttiprosesseilla .....	18
5.2 Biologinen syanidin käsittely .....	20
5.3 Elohopean adsorptio aktiivihieillä .....	21
5.4 Elohopean käsittely kationinvaihtomenetelmällä .....	22
5.5 Elohopean saostaminen vesiliuoksesta .....	23
<b>6 Uudet kokeelliset jätevedenpuhdistusmenetelmät</b> .....	<b>23</b>
6.1 Syanidin poisto kaliumpermanganaatilla .....	23
6.2 Nanopartikkelit .....	24
6.3 Elohopean poisto savukaasujen rikinpoistomenetelmän avulla .....	25
6.4 Elohopean poisto alkuaineraudalla ja sorptiolla .....	25
6.5 Kokeellinen biologinen syanidin poisto .....	26
6.6 Elohopean poisto membraanitekniikalla .....	26
6.7 Suolojen puhdistus jätevesistä .....	27
<b>7 Case - Tiibet</b> .....	<b>28</b>
<b>8 Tulevaisuuden näkymät</b> .....	<b>29</b>
<b>9 Johtopäätökset</b> .....	<b>31</b>
<b>Lähdeluettelo</b> .....	<b>32</b>

## 1 Johdanto

Kaivannaisteollisuus on merkittävä ala, joka tuottaa usealle teollisuusalalle tarvittavia raaka-aineita. Kullan ja litiumin kaivannaisteollisuudella on molemmilla merkitys yhteiskunnassa. Molempien aineiden louhinta ja tuotanto aiheuttavat sivuvirtoja ja jätteitä. Näiden jätteiden käsittelymenetelmien tuntemus ja uusien käsittelymenetelmien tutkiminen on tärkeää, jotta kaivostoimintaa voidaan harjoittaa mahdollisimman vastuullisesti ja ympäristön kannalta vähäpäästöisesti.

Esimerkkiaineiksi on valittu kulta ja litium, koska litiumia ja siitä valmistettavia akkuja pidetään ratkaisuna ilmastonmuutoksen hidastamisessa ja kasvihuonekaasupäästöjen ehkäisyssä (Sterba et al. 2019). Kulta sen sijaan pidetään arvokkaana alkuaineena ja yhtenä merkittävimmistä tekijöistä pankeille valuutan arvomäärityksessä (Aizenman & Inoue 2013). Tässä kandidaatintyössä tutkitaan millaisilla menetelmillä litiumia ja kultaa louhitaan ja millaisia yhdisteitä näistä prosesseista muodostuu.

Tässä työssä halutaan tietää, ovatko muodostuneet jätteet vaarallisia ihmisille ja ympäristölle ja selvittää, millaisia jätevirtojen käsittely- ja puhdistusratkaisuja käytetään. Tässä työssä tutkitaan myös erilaisia uusia kokeellisia puhdistusmenetelmiä ja tarkastellaan yksittäisen case-esimerkin kautta kaivostoiminnan vaikutusta lähiympäristöön. Työssä kuvataan kullan ja litiumin tuotantoa sekä niiden jätevesien puhdistusprosesseja.

Miten kulta ja litiumia louhitaan? Minkälaista jätettä kullan ja litiumin kaivannaisteollisuus aiheuttaa? Minkälaisia puhdistusprosesseja käytetään? Mitä uusia kokeellisia menetelmiä on tutkittu?

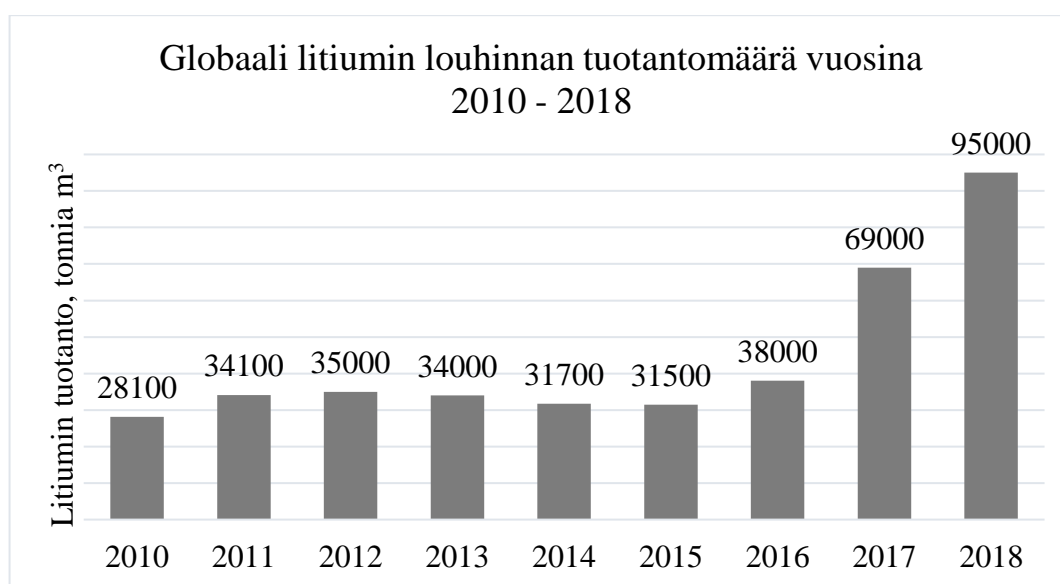
## 2 Kaivannaisteollisuus

Kaivannaisteollisuus on teollisuuden ala, joka hyödyntää maa- ja kallioperässä olevia raaka-aineita ja jalostaa niistä tuotteita eri teollisuusalojen tarpeisiin. Kaivannaisteollisuuden tuotteet voidaan luokitella yleisesti metalleihin, ei-metalleihin tai teolliseen mineraaleihin sekä polttoainemineraaleihin. (Kaiva 2020).

Nedvedin ja Janszin (2006) mukaan maankuoresta löytyvät metallimalmit voidaan luokitella kolmeen luokkaan niiden kemiallisen koostumuksen perusteella: malmit, jotka sisältävät puhdasta alkuainetta kuten hopeaa, kultaa ja platinaa, metallimalmit, joissa metalli on muodostanut hapen kanssa metallioksiedeja ja kolmantena sulfidimineraalit, joissa metalli-ioni on muodostanut rikin kanssa yhdisteitä, joissa on usein myös arseenin ja antimonin yhdisteitä.

### 2.1 Litiumin ja kullan ekonomisen merkitys yhteiskunnalle

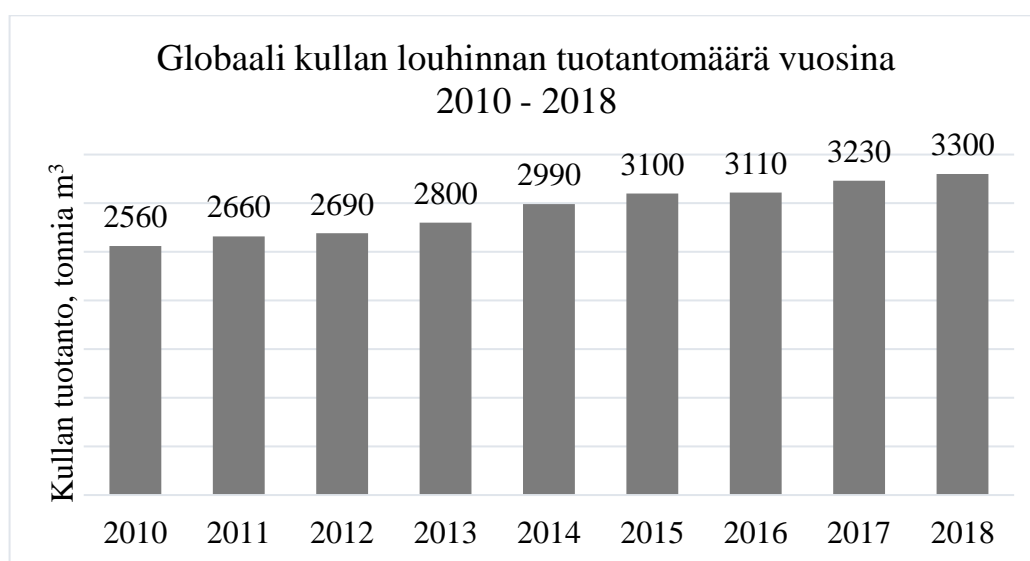
Vuosituhanen vaihteessa maailmantalous lähti kasvuun ja kaivannaisteollisuuden tuotteiden arvo nousi, mikä johti suuriin kaivostoiminnan investointeihin globaalisti. Vuoden 2008 alkaneen finanssikriisin sekä kasvaneen ilmastotietoisuuden myötä kiinnostus kaivostoiminnan ympäristö- ja terveysvaikutuksiin kasvoi maailmanlaajuisesti. (Humphreys 2015 s. 1-2). Kuvassa 1 on esitetty miten litiumin louhinta ja tuotanto ovat kasvaneet globaalisti vuodesta 2010 vuoteen 2018 (Statista 2020a).



**Kuva 1.** Litiumin louhinnan tuotantomäärä vuosina 2010 – 2018 (Statista 2020a)

Kuvasta 1 nähdään, että litiumin tuotanto on kasvanut kahdeksassa vuodessa. Litiumyhdisteistä maailmanlaajuisesti kaupallistetuimmat ja eniten käytetyt yhdisteet ovat litiumkarbonaatti ( $Li_2CO_3$ ) ja litiumhydroksidi ( $LiOH$ ), vaikka myös muita erilaisia litiumyhdisteitä tuotetaan. Litiumkarbonaattia käytetään erityisesti tuotannollisiin sovelluksiin ja akkuteollisuuden tarpeisiin. Sekä litiumkarbonaattia että litiumhydroksidia käytetään litiumioniakkujen katodimateriaalina. Akkuteollisuuden lisäksi litiumia käytetään muillakin teollisuusaloilla, kuten esimerkiksi lasi- ja keramiikkateollisuudessa. Litiumkarbonaatin laatuvaatimuksia luokitellaan käyttötarkoituksen mukaan. Litiumin puhtauden tulee akkuteollisuudesta olla 99,5-99,8 %, jolloin tuotteessa saa olla epäpuhtauksia ja vettä enintään 0,5 %. (Sterba et al. 2019).

Tunnetusti kultaa käytetään koruteollisuudessa, jossa se näkyy suoraan kuluttajalle erilaisina koriste-esineinä ja muina hyödykkeinä. Kultaa voidaan käyttää myös teknisissä sovelluksissa, kuten esimerkiksi valokuitupohjaisissa sensoreissa hyödyntäen kullasta valmistettuja nanosauvoja (Crosby et al. 2013). Yksi kullan merkittävin käyttötarkoitus liittyy valuutan arvoon. Kulta on maailmantaloudessa ollut pankeille ja valtioille pitkään tärkeä raaka-aine ja varallisuuden sijoitusmuoto. Kultaharkkojen säilyttäminen ja kullan määrä kuvaa pankin vakavaraisuutta ja maksuvalmiutta sekä antaa taloudellista valtaa globaalisti (Aizenman & Inoue 2013). Kuvassa 2 on esitetty miten globaali kullan louhinta ja tuotanto ovat kasvaneet kahdeksassa vuodessa (Statista 2020b)



**Kuva 2.** Kullan louhinnan tuotantomäärä vuosina 2010 – 2018 (Statista 2020b)

### 3 Litium ja kulta

#### 3.1 Litiumin louhinta

Litium on 25. yleisin alkuaine maankuoressa ja sen elektrokemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien takia se soveltuu erittäin hyvin akkumateriaaliksi (Meshram et al. 2014). Litiumia esiintyy yli 150 mineraalissa joita on savessa, mannerten sisäisillä suolavesialueilla, geotermisissä vesissä, merivedessä sekä kovissa kivimalmeissa maankuoressa (Flexer et al. 2018).

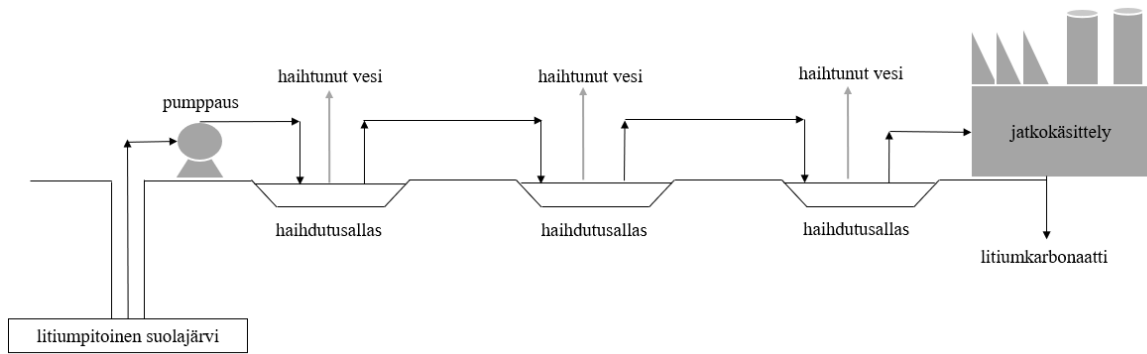
Gradin (2014) mukaan 66 prosenttia maailman litiumista sijaistee mannerten sisäisillä suolavesialueilla. Izquiero et al. (2015) mukaan arviolta 80 prosenttia maailman mannerten sisäisistä suolavesilitiumvarannoista sijaitsee Etelä-Amerikassa Argentiinan, Bolivian ja Chilen aavikkoilmastoissa ylängöillä. Gradin (2014) mukaan myös pääasiallisesti suolavesistä eristettävää litiumia löytyy Chilen, Argentiinan ja Bolivian suolatasangoilta.

Litiumpitoisten suolavesien lisäksi kaupallisesti litiumia louhitaan malmeina maaperästä. Pääasiallisia louhittavia malmeja ovat litiumia sisältävät pegmatiitit: spodumeenit, petaliitit ja lepidoliitit (Bradley et al. 2017). Bradley et al. (2017) mainitsee raportissaan litiuminmalmien esiintymisen ilmastoltaan hyvin erilaisissa ilmastoissa, kuten Mauritaniassa aavikkoilmastosta löytyy Khnefissat-pegmattiia ja Kanadan luoteisosista hyvin viileästä pohjoisen ilmastosta maankuoressa myös litiumpitoisia pegmatiitteja. Grad (2014) puolestaan mainitsee artikkelissaan suurimman toimivan spodumeenin kaivostoiminnan olevan Länsi-Australiassa. Gradin (2014) mukaan muita tunnettuja kaupallisia litiumpegmatiittilouhoksia sijaitsee Alaskassa, Pohjois-Ontariossa, Quebecissa, Irlannissa ja Suomessa.

Suolavesialueista litiumia saadaan haihdutustekniikalla. Litium on usein ionimuodossa osana suolaa kuten esimerkiksi litiumkloridina suolavesissa. Litiumkloridipitoista suolavettä pumpataan suolajärvien pohjasta suuriin haihdutusaltaisiin. Haihdutusaltaissa litiumkloridia rikastetaan haihduttamalla nestettä altaista auringon ja tuulen avulla. (Flexer et al. 2018). Haihdutus saattaa kestää 12-18 kuukautta (Talens Peiró et al. 2013). Haihdutuksen jälkeen aloitetaan litiumkloridin talteenotto. Kun litiumkloridi saavuttaa haihdutusaltaassa toivotun konsentraation, litiumpitoinen suolaliuos pumpataan jatkokäsittelyä varten. Riippuen muiden ionien, kuten natriumin, kaliumin ja magnesiumin muodostamista suoloista,

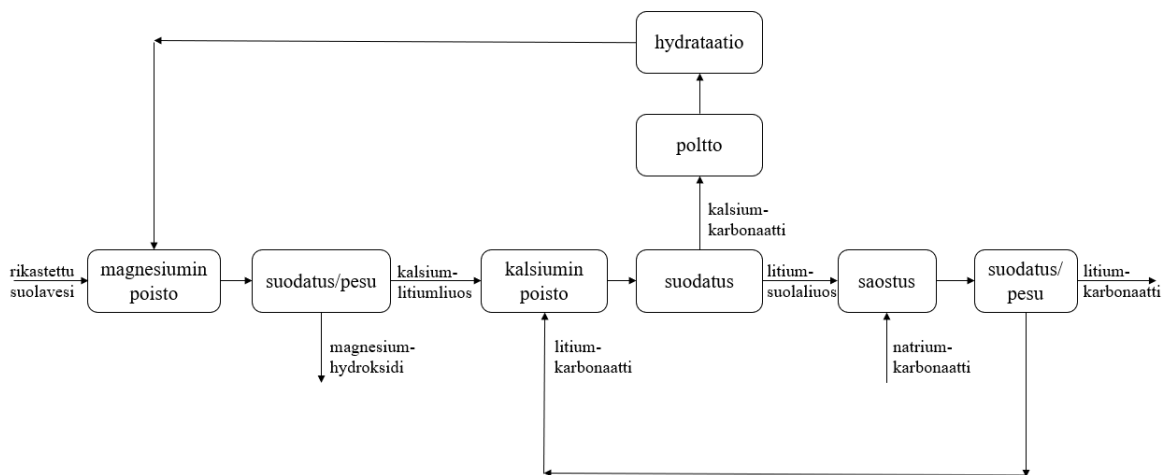


käytetään prosessissa erivaiheisia saostusmenetelmiä näiden pois keräämiseksi. Rikastettu litiumkloridi käsitellään usein natriumkarbonaatilla, jonka vaikutuksesta litium saadaan litiumkarbonaatiksi. Kuvassa 3 on esitettyä litiumkarbonaatin tuotantoprosessi suolapitoisista vesistä haihdutusmenetelmällä. (Flexer et al. 2018).



**Kuva 3.** Litiumkarbonaatin tuotantoprosessi haihdutusmenetelmällä (Flexer et al. 2018)

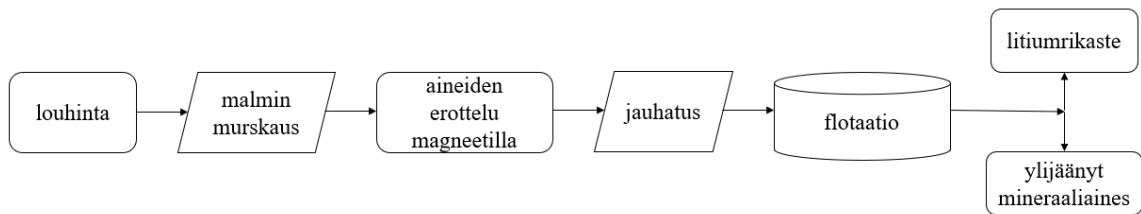
Kuvassa 4 on esitettyä haihdustusaltaista jatkokäsittelyyn siirtyvän rikastetun litiumpitoisen suolaveden jatkokäsittelyprosessi litiumkarbonaatiksi (Meshram et al. 2014).



**Kuva 4.** Rikastetun suolaveden jatkokäsittelyprosessi litiumkarbonaatiksi (Meshram et al. 2014)

Flexer et al. (2018) mukaan yleisesti malmikivestä litiumin erottaminen vaatii laajan skaalan hydrometallurgisia prosesseja verrattuna suolavesistä litiumin erottamiseen. Tunnetut prosessit sisältävät malmikiven murskauksen ja kuumentamisen, jotta litiumin kiderakenne

saadaan muutettua alfa-muodosta beta-muotoon. Peltosaari et al. (2015) mukaan kristallirakenne on saatava beta-muotoon, jotta litium saadaan erotettua spodumeenista. Spodumeenin litium voidaan korvata natriumilla, jolloin natrium asettuu litiumin paikalle malmikivessä ja litium saadaan erotettua kiviaineksesta. Saatu litiumrikaste jäähdytetään ja jauhatetaan hienojakoiseksi jauheeksi. Hienojakoinen jauhe sekoitetaan rikkihappoon ja muodostunut liuos poltetaan uudelleen. Rikastetusta liuoksesta erotetaan jäte sakeutus-suodatinjärjestelmällä. Prosessiin lisätään saostusainetta, jotta magnesium ja kalsium saadaan saostettua pois liuoksesta. Tämän jälkeen prosessiin syötetään natriumkarbonaattia, jonka avulla saadaan muodostettua litiumkarbonaattia. Litiumkarbonaatti kiteytetään, suodatetaan ja kuivataan. Tällä tavoin saadaan litiumkarbonaatin puhtaudeksi lähes 99 %. (Flexer et al. 2018). Brandt ja Haus (2010) kertovat myös samankaltaisesta käsittelystä, jossa litiumia rikastetaan spodumeeneista prosessilla, joka koostuu litiumpitoisten malmien murskauksesta ja jauhatuksesta tarvittavan pieneksi partikkelikooksi. Tästä litium saadaan erotettua ja otettua talteen esimerkiksi vaahdotuksella tai painovoimaisesti erottamalla. (Brandt & Haus, 2010). Kuvassa 5 on esitettyinä Brandt & Haus (2010) mukainen flotaatioon perustuva litiumin erottelumenetelmä.



**Kuva 5.** Litiumin flotaatiolla tapahtuvan erotusprosessin vaiheet (Brandt & Haus 2010)

Grad (2014) kuvaa litiummalmeista yleiseksi litiumkarbonaatin tuottoprosessiksi termisen käsittelyn, jossa 1100 Celsiusasteessa monokliininen kiderakenteinen alfa-spodumeeni muuntuu beta-spodumeeniksi, joka kiteytyy tetragonaaliseksi kiderakenteeksi. Beta-spodumeeni voidaan liuottaa rikkihappoon ja sulfatoida uunissa litiumsulfaatin tuottamiseksi. Litiumsulfaatti ohjataan yhteen tai useampaan uuttokolonniin ja lietteen pH-arvon säätämiseksi siihen lisätään kalkkia, natriumkarbonaattia ja kalkkikiveä. Kalkin, natriumkarbonaatin ja kalkkikiven lisäys saostaa myös lietteestä epäpuhtauksia kuten rautaa, alumiinia, magnesiumia ja kalsiumia. Lietteestä erotetaan rikastettu litiumsulfaatti,

joka käsitellään vielä rikastetulla natriumkarbonaattiliuoksella. Saadaan lopputuotteeksi haluttua litiumkarbonaattia. (Grad 2014). Gradin (2014) esimerkkiprosessin perusteella prosessista muodostuu jätteeksi natriumsulfaattia sekä raudan, alumiinin ja kalsiumin yhdisteitä sekä mahdollisesti muita natriumyhdisteitä.

Talens Peiró et al. (2013) mukaan vuonna 2011 arviolta kuusi prosenttia litiumprosessien käytetyistä raaka-aineista sisälsi litiumia ja litiumyhdisteitä. Tällöin 94 prosenttia oli sivuvirtoja ja muodostunutta jätettä. Vuoden 2011 aineiston perusteella yhden tonnin tuottamiseksi litiumia vaaditaan 35,56 tonnia pegmatiittia ja 5,22 tonnia suolavettä. (Talens Peiró et al. 2013). Taulukossa I esitetään, kuinka paljon kuuluu raaka-aineita yhden tonnin tuottamiseksi litiumiakarbonaattia spodumeenista (Talens Peiró et al. 2013).

**Taulukko I** Kuluvat raaka-aineet yhden tonnin tuottamiseksi litiumkarbonaattia spodumeenista (Talens Peiró et al. 2013)

<b>Materiaali</b>	<b>Määrä</b>	<b>Yksikkö</b>
litiumpitoinen spodumeeni	1,34	tonnia
riikkihappo	0,48	tonnia
natriumkarbonaatti	0,52	tonnia
vesi	24	tonnia
maakaasu	1,66	GJ
sähkö	1,01	GJ

Taulukosta I näkee, miten raaka-aineita, sähköä ja maakaasua kuluu litiumin erottamiseen spodumeeneista. Taulukosta I huomaa, että 1,34 tonnia kohden litiumpitoista malmia kuluu vettä erotusprosessiin 24 tonnia. Vedenkulutus on melkein 18-kertainen verrattuna spodumeenimalmin määrään.

### 3.2 Kullan louhinta

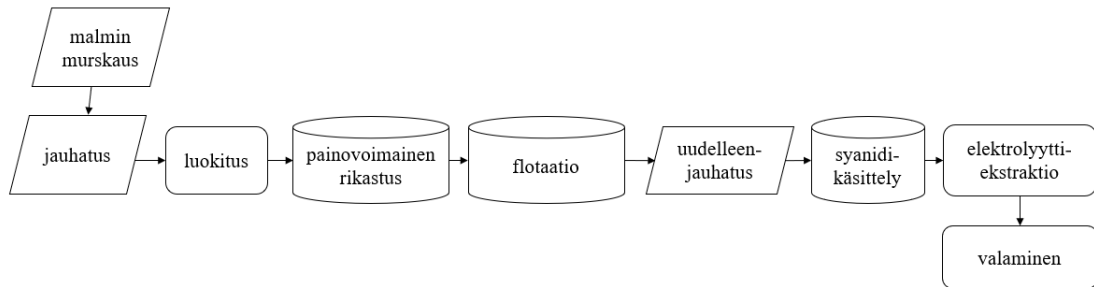
Kullan eristämiseen malmeista voidaan käyttää elohopeaa tai syanidiyhdisteitä. Ordiales et al. (2015) artikkelissa kerrotaan, että elohopean käyttö kultapitoisiin malmeihin ja muodostettujen amalgaamien käyttö kullan eristämisessä malmeista on vähentynyt verrattuna syanidiyhdisteiden suosion kasvuun kaivosprosesseissa. Syanidiuutosta (Ordiales

et al 2015, Silva et al. 2017) ja flotaatiosta (Silva et al. 2017) on muodostunut lähes pääasiallinen tapa teollisen mittakaavan kullan eristämiseksi kompleksisista malmeista. (Ordiales et al. 2015, Silva et al. 2017). Käsintehtyä ja pienen mittakaavan artisanikaivostoimintaa ja kullan louhintaa toteutetaan edelleen elohopean käyttöön perustuen. (Esdaile & Chalker 2018). Artisanikaivostoiminta on pienen mittakaavan kaivostoimintaa, jossa usein käytetyt tekniikat ovat puutteellisia, yksittäisen kaivoksen tuotanto on marginaalista, käytettyjen prosessien ja kemikaalien ympäristövaikutuksia ja työntekijöiden turvallisuutta ei huomioida ja työolosuhteet ovat vaarallisia. Artisanikaivostoimintaa harjoittaa usein yksittäinen henkilö tai perhe eikä kaivostoimintaa harjoittavilla välttämättä ole koulutusta tai ammattitaitoa kaivoksen turvallisuuden takaamiseksi. (Fair Congo 2020). Artisanikaivostoiminnassa kultamalmi voidaan murskata käsin ja altistaa elohopealle, jotta saadaan muodostettua amalgaamia. Amalgaamia kuumennetaan, jotta elohopea haihtuu ilmaan ja kulta saadaan eristettyä. (Esdaile & Chalker 2018).

Elohopeaan perustuvia kullan eritysprosessia tehdään myös rumpusekoittimien avulla ilman tarvittavia suojatoimenpiteitä. Kultamalmi voidaan murskata käsin tai murskaimella hiekanjyvien kokoiseksi ja murska siirretään moottoroituihin rumpuihin veden kanssa. Malmimurska ja vesi sekoitetaan nestemäisen elohopean kanssa ja prosessin annetaan pyöriä tuntien ajan. Lisätyn elohopean määrä vaihtelee välillä 0,3-1 kg kohden 20 kg malmimurskaa. Rummussa muodostunut kultaa sisältävä amalgaami on tiheydeltään suurempaa kuin muu rummun sisältämä aines, jolloin se saadaan otettua talteen käsin. Ylijäänyt elohopea otetaan talteen uudelleenkäyttöä varten. Elohopea-kulta-amalgaameista suodatetaan vesi kankaalla ja tällä tavoin saadaan myös muodostettua amalgaamipalloja. Kiinteä amalgaami kuumennetaan nuotion tai uunin päällä. Elohopea haihtuu kaasuna kuumennuksessa ja jäljelle jäävä aine on puhdasta kultaa. (Esdaile & Chalker 2018). Kullan louhinta artisanikaivostominalla on ongelmallista vapautuvan elohopean takia. Työntekijät eivät välttämättä käytä minkäänlaisia suojarusteita ja käsittelevät elohopeaa paljain käsin (Esdaile & Chalker 2018), jolloin altistuminen elohopealle on vakava uhka kullankaivajan terveydelle.

Teollisen mittakaavan kullan kaivannaisteollisuus perustuu yleensä flotaatioon ja syanidikäsittelyyn. Kultaa sisältävien malmien erottelumenetelmissä on kemiallisia ja fysikaalisia prosessivaiheita. (Silva et al. 2017). Yleisesti Silva et al. (2017) mukaan

prosessivaiheita on yhdeksän, jotka ovat murskaus, jauhatus, luokitus, painovoimainen rikastus, flotaatio, uudelleenjauhatus, syanidikäsittely, elektrolyyttiekstraktio ja valaminen. Kuvassa 6 on esitettyä Silva et al. (2017) mukaiset yhdeksän prosessivaihetta.



**Kuva 6.** Kultamalmin käsittelyn yhdeksän prosessivaihetta (Silva et al. 2017)

Flotaatio on kiintoainepartikkelien erotusmenetelmä, joka perustuu hydrofiiliseen ja -fobiseen pintaerotteluun. Lisätyt reagenssit kasvattavat kultaa sisältävien partikkelien hydrofobisuutta, jolloin tullessaan kontaktiin ilmakehän kanssa ne muodostavat kullalla ja kultapartikkeleilla rikastetun vaahdon liuoksen pintaan. (Silva et al. 2017). Kultarikastettu vahto otetaan talteen ja ylimäärä vesiliuoksesta on flotaatiojätettä. Flotaatiossa yleisesti käytetyt tensidit tulevat alkoholeista tai eettereistä. (Silva et al. (2017). Silva et al. (2017) mainitsevat, että yksi yleisimmistä käytetyistä tensideistä kullan sulfidiflotaatioissa on 4-metyyli-2-pentanolii.

Kultapartikkeleilla rikastettu vahto pumpataan hydrometallurgiseen prosessivaiheeseen. Kullan syanidiliuotusprosessi koostuu esihapetuksesta ja aktiivihiiliadsorptiosta, jossa aktiivihiili on liuoksessa. Ensimmäisessä vaiheessa yhdistetään hapettimena toimiva aine, kuten happi ja kompleksointiaine, kuten syanidin suola. Tällä tavoin kultaionit saadaan stabilisoitua liuoksessa. Kompleksoinnin jälkeen seuraa absorptiovaihe. Kultasyanidikompleksi  $[Au(CN)_2]^{1-}$  absorboidaan aktiivihiilellä ja erotetaan uuttoliuoksesta. Jäljelle jäävä uuttoliuos ohjataan poistovirtaan ja sitä kutsutaan syaniduuuttojätteeksi. (Silva et al. 2017).

## 4 Muodostuva jäte

Ilmastonmuutoksen tiedetään lisäävän sään ääri-ilmiöitä, jolloin myös kuivuus tulee lisääntymään maapallolla. Tällä hetkellä yli kaksi miljardia ihmistä elää ilman puhdasta vettä (Unicef 2019). On tärkeää selvittää, miten ilmastonmuutos ja kasvava kuivuus vaikuttavat kaivostoimintaan ja kasvaako tarve monipuolisemmalle jätekäsittelylle. Väyrysen ja Salmisen (2012) mukaan tarve vähempipäästöisille ratkaisuille kasvaa jatkuvasti. Litium ja litiumioniaukkuisten sähköautojen kysynnän odotetaan kasvavan vuosi vuodelta (Väyrynen & Salminen 2012).

Laajassa mittakaavassa kaivosteollisuutta ei pidetä suurimpana vettä kuluttavana teollisuusalanana, mutta yksittäisellä kaivoksella voi olla merkittävä vaikutus paikallisessa yhteisössä (Carter 2013). Veden käytön hillitsemiseksi ja puhtaan veden säästämiseksi Carter (2013) tarjoaa yleisesti ratkaisuiksi ensisijaisesti juomakelvottoman veden käyttöä kaivosprosesseissa, prosessiveden kierrättämistä mahdollisuuksien mukaan mahdollisimman pitkään prosessissa ja veden kulutuksen laskennallista optimointia prosessissa. Carter korostaa myös kaivoksella työskentelevien henkilöiden kouluttautumisen merkitystä veden käytön hallinnassa ja vesivarojen säästämässä.

### 4.1 Kaivannaisteollisuuden jätevesien yhdisteet

Jätevesien haitallisuuteen kaivosteollisuudessa vaikuttaa moni asia ja yleisesti käsittelemättömän jäteveden pääsy ympäristöön on aina ympäristö- ja terveysriski. Litiumin ja kullin kaivannaisteollisuuden prosessit voivat toisistaan erovaisuutensa takia muodostaa hyvinkin erilaisia sivu- ja jätevirtoja. Kullin louhinnasta aiheutuvat syanidi- ja elohopeajätteet ovat ympäristöön päästessään uhka eläimistöille ja ihmisille. Tämän takia tutkitaan, miten näiden kahden aineen muodostamia yhdisteitä voidaan poistaa jätevirroista ja tätä kautta estää vesistöihin pääsy.

Litiumin louhinta pegmatiiteista aiheuttaa suuren määrän kivijätettä, joka voi sisältää useita eri alkuaineita ja yhdisteitä kuten raudan ja alumiinin oksideja. Pegmatiittien termisestä käsittelyprosessista (Grad 2014) tiedetään muodostuvan jätteeksi natriumsulfaattia. Yusupov et al. (2014) tutkivat litiumpitoisten spodumeenien ( $LiAl[Si_2O_6]$ ) louhintaa Kuolan niemimaalla entisen kaivoksen jätevuorista. Yusupov et al. (2014) halusivat selvittää, voisiko kaivosjätettä hyödyntää litiumin tuottamiseksi. Kaivos oli toiminut alueella 30 vuotta ja tänä aikana jätettä oli muodostunut 20 Mt. Suurista kaivosjätevuorista selvitettiin,

mitä yhdisteitä jätevuoret sisälsivät ja oliko kaivoksen jätevirroissa muodostunut litiumoksidia. Jätealueista otettiin näytteitä, jotka analysoitiin yhdisteiden selvittämiseksi. Jätteistä analysoitiin myös eri oksidien prosenttiosuuksia, joita voidaan pitää suuntaa antavina mahdollisina yhdisteinä, mitä suuri määrä kiviä jätettä sisältää. (Yusupov et al. 2014). Taulukossa II on esitettyä Yusupov et al. (2014) löytämien oksidien prosenttiosuudet kiviä jätteestä.

**Taulukko II** Kiviä jätteen oksidien prosenttiosuudet (Yusupov et al. 2014)

Yhdiste	Prosenttiosuus, %
<i>LiO</i>	0,26
<i>BaO</i>	<0,01
<i>SO<sub>3</sub></i>	<0,03
<i>MgO</i>	<0,10
<i>MnO</i>	0,02
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,04
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,10
<i>CaO</i>	0,36
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,41
<i>K<sub>2</sub>O</i>	2,55
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	4,69
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> ,	12,94
<i>SiO<sub>2</sub></i>	77,75
häviö	0,80
Yhteensä	99,95

Sisämannerten suolavesistä saadun litiumin sivuvirrat koostuvat natriumin, kalsiumin, magnesiumin ja kaliumin suoloista (Flexer et al. 2018, Baspineiro et al. 2020). Baspineiro et al. (2020) esittävät sisämannerten suolavesien suolojen koostuvan keskimäärin yleensä seuraavista ioneista:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $B/$  ja  $HCO_3^-$ .

Kullan louhinnassa käytetyn syanidin on huomattu leviävän määperässä ja pohjavesissä herkästi riippuen ympäristön olosuhteista kuten pH-arvosta, kosteudesta ja maaperätyypistä (Brüger et al. 2018). Syanidi myös muodostaa myös metallien kanssa luonnossa syanidi-

metallikomplekseja, jotka saattavat rikastua maaperään ja olla mahdollinen uhka pohjavesialueille uhka (Brüger et al. 2018). Dash et al. (2009) mukaan maaperään syanidi ei kuitenkaan sitoudu yhtä helposti kuin veteen, jossa syanidi muodostaa helposti esimerkiksi metallien kanssa yhdisteitä.

Teollisen mittakaavan kullan louhinnassa käytetään kullan käsittelyprosessissa enimmäkseen syanidia ja syanidiliuotusta elohopealla polttamisen sijasta (Brüger et al. 2018). Syanidi on hiili-typpiradikaali, jota ilmenee monissa orgaanisissa ja epäorgaanisissa yhdisteissä (Dash et al. 2009). Joissakin yhdisteissä syanidi on erittäin voimakas toksini ja vetysyanidia voidaan pitää tappavimpana muotona. Jo lyhyt altistuminen aiheuttaa ihmiselle hengen ahdistusta, värityksiä ja muita neurologisia vaikutuksia. Pitkäaikainen altistuminen aiheuttaa painon putoamista, vaikuttaa kilpirauhasen toimintaan, vahingoittaa hermostoa ja kuolemaa. (Dash et al. 2009).

Elohopeaa ilmenee luonnostaan maapallolla ilmassa, vedessä ja maaperässä. Ympäristössä vapaa elohopea voi bakteerien aineenvaihdunnan myötä muuntua orgaaniseksi metyylielohopeaksi. Metyylielohopea kertyy helposti eläimiin, kuten kaloihin ja nilviäisiin ja ravintoketjussa varsinkin isoihin petoeläimiin. Altistuminen elohopealle voi aiheuttaa vakavia terveysongelmia. Terveysongelmien muodostumiseen vaikuttavat elohopea-annoksen pitoisuus ja mitä reittiä elohopea on päässyt elimistöön. Elohopea alkuaikainmuodossa ja metyylielohopeana aiheuttaa hermostosairauksia sekä voi vahingoittaa sisäelimiä. Artisaanikaivostoiminnasta aiheutunut elohopeahöyry aiheuttaa neurologisia ongelmia ja käytöshäiriöitä. (World Health Organization 2017).

#### 4.2 Jätevesiä koskevat säädökset

Aasiassa monet valtiot ja niiden kansalaiset ovat kohdanneet ongelmia jo vuosikymmenten ajan pilaantuneiden vesialueiden kanssa. Aasiassa 13 valtiota sitoutuivat vuonna 2004 perustettuun WEPA-sopimukseen. Nämä valtiot ovat Kambodza, Kiina, Indonesia, Japani, Laos, Malesia, Myanmar, Nepali, Filippiinit, Korea, Sri Lanka, Thaimaa ja Vietnam. WEPA tulee sanoista Water Environment Partnership in Asia. WEPA-sopimuksen tarkoituksena on ehkäistä vesialueiden saastumista ja jakaa tietoa hyväksitodetuista veden käsittely- ja puhdistusmenetelmistä. (WEPA 2020).



Elohopean päästöjen ja vapauttamisen luontoon ehkäisemiseksi on luotu YK:n toimesta kansainvälinen sopimus Minamata Convention, joka solmittiin 19. tammikuuta 2013 Genevessä, Sveitsissä. Vuoden 2020 huhtikuuhun mennessä sopimuksen oli hyväksynyt 119 jäsenmaata. Sopimuksessa kielletään uusien elohopeakaivosten luominen, pyritään hävittämään olemassaolevat elohopeakaivokset, rajoitetaan elohopeapäästöjä ympäristöön ja pyritään lisäämään artisaanikaivostoimintaan perustuvan kullan louhinnan ja elohopean käytön sääntelyä. (Minamata Convention on Mercury 2020).

Globaalisti elohopea- ja syanidiyhdisteiden pitoisuusrajat jätevesissä vaihtelevat globaalisti. Pitoisuusrajojen vaihtelevuus alue- ja maakohtaisesti on osoitettu Taulukossa III, johon on koottu elohopea- ja syanidiyhdisteiden pitoisuusrajoja Meksikossa, Euroopan Unionissa, Japanissa ja Yhdysvalloissa.

**Taulukko III** Elohopea- ja syanidiyhdisteiden aluekohtaisia pitoisuusrajoja (Páez-Hernández et al. 2005, Wako 2012, EPA)

Alue	Elohopeayhdisteiden pitoisuusrajat, mg/L	Syanidiyhdisteiden pitoisuusrajat, mg/L
Meksiko	0,005 – 0,02	-
Euroopan Unioni	0,05	-
Japani	0,005	1
Yhdysvallat	0,002	0,001 – 0,022

## 5 Käytössä olevat puhdistusmenetelmät

Puhdistusmenetelmiä on useita erilaisia ja ne voidaan luokitella monella eri tavalla. Ambastha ja Sillanpää (2010) luokittelevat teollisuuden jätevesien puhdistusmenetelmät kuuteen luokkaan: adsorptio, bioteknologia, katalyyttiset prosessit, membraanitekniikoihin perustuvat prosessit, ionisäteily sekä magneetteja hyödyntävät puhdistusprosessit. Carvajal-Flórez ja Cardona-Gallo (2019) puolestaan luokittelevat jätevesien raskasmetallien poisto- ja erotusmenetelmiksi fysikaaliset, kemialliset ja sähkökemialliset teknologiat sekä biotekniset teknologiat. Fysikaalisiin, kemiallisiin ja sähkökemiallisiin menetelmiin lukeutuu saostus, vaahdotus, adsorptio, ioninvaihto, suodatus ja sähkökoagulaatio.

Bioteknologian menetelmiksi jaotellaan bioremediaatio, fytoimediaatio, keinotekoiset kosteikot sekä biosorptio. (Carvajal-Flórez & Cardona-Gallo, 2019).

Dash et al. (2009) luokittelevat syanidin poistomenetelmiksi biologiset syanidin käsittelymenetelmät, vetyperoksidiin pohjautuvat käsittelymenetelmät sekä rikkidioksidin ja syanidin reaktioon perustuvan INCO  $SO_2/ilma$  prosessin. Kunnan louhinnasta aiheutunutta elohopeapitoista jätettä voidaan käsitellä saostus-, ioninvaihto- ja adsorptiomenetelmillä, kun elohopea on ionimuodossa (Urgun-Demirtas et al. 2012).

Maulin ja Borisiya (2017) luettelevat teollisten jätevesien puhdistusratkaisun valintaan vaikuttavaksi tekijöiksi prosessin vedenlaatuvaatimukset, veden käsittelyyn vaadittavat laitoksen kokoluokan, tontin rajoitukset sekä taloudelliset kustannukset. Yleisesti jätevesien puhdistusmenetelmien valintaan ajatellaan vaikuttavan prosessissa käytettyjen kemikaalien haitallisuus ja vaarallisuus sekä käsittelykustannukset ja lain vaatimat pitoisuusrajat.

### 5.1 Syanidin poisto kuparikatalyyttiprosesseilla

Syanidin poistoa kunnan kaivosprosesseissa on harjoitettu kuparikatalyytti reaktioiden avulla mukaan lukien rikkidioksidi (INCO) ja vetyperoksidin käyttöön perustuviin puhdistusprosesseihin. Nämä käytetyt menetelmät perustuvat seuraaviin kemiallisiin reaktioihin. (Akcil & Mudder 2003).

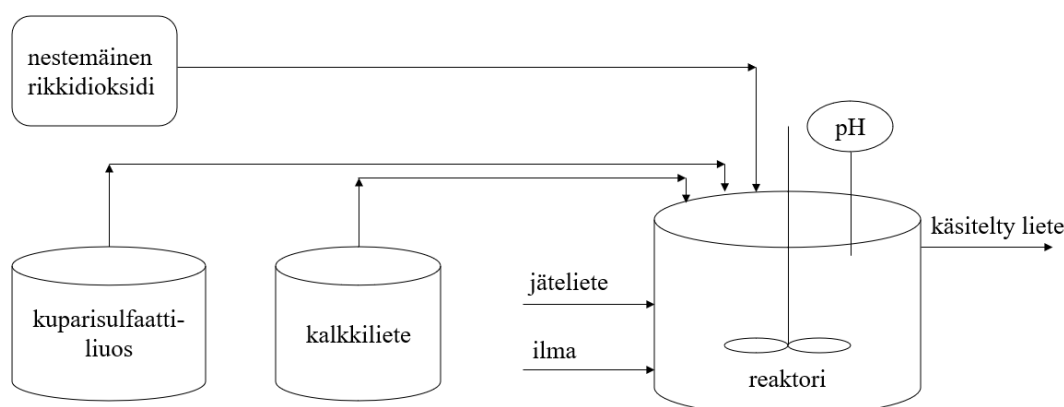
INCO  $SO_2/ilma$  prosessi



INCO prosessi on yleisesti käytössä ympäri maailman sivuvirtojen puhdistuksessa. Tässä prosessissa käytetään rikkidioksidia ja ilmaa sekä liuotettua kuparikatalyyttia, minkä avulla syanidi hapetetaan syanaatiksi. (Akcil & Mudder 2003).

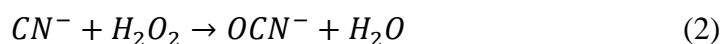
Botz et al. (2016) mukaan teoreettisesti yhtä grammaa syanidin hapettamista kohden tarvitaan 2,46 grammaa rikkidioksidia, mutta käytännössä rikkidioksidin tarvittava määrä vaihtelee 3,5 grammasta 5 grammaan. Tarvittava rikkidioksidi voidaan syöttää reaktoriin painestettuna rikkidioksidina tai vaihtoehtoisesti reaktioon osallistuva rikkidioksidi voidaan saada eri lähtöaineista. Lähtöaineina voidaan myös käyttää redusoituja rikin suoloja kuten natriumpyrosulfiittia ( $Na_2S_2O_5$ ), natriumsulfaattia ( $Na_2SO_3$ ) tai ammoniumvetysulfaattia ( $NH_4HSO_3$ ). Reaktioon tarvittava happi voidaan syöttää prosessiin ilmasta. Reaktiota varten

liuoksen pH- arvoksi säädetään välille 8 – 10 ja prosessiin lisätään yhtä grammaa hapettuvaa syanidia kohden 3,0 – 5,0 grammaa kalkkia. Kalkki lisätään neutraloimaan reaktiossa muodostuvaa happoa. Reaktiossa toimiva kuparikatalyytti lisätään liuokseen yleensä kuparisulfaattina ( $CuSO_4 \cdot H_2O$ ). Kuparikatalyytin konsentraatio on yleensä 10 – 50 mg/L. Kuparikatalyytin konsentraation valintaan vaikuttaa syötetyn syanidiliuoksen pitoisuus. (Botz et al. 2016). Kuvassa 7 on esitettyä INCO-prosessikaavio.



**Kuva 7.** INCO-prosessikaavio syanidijätteen käsittelylle (Botz et al. 2016)

Vetyperoksidiin perustuvan prosessin reaktio (2) (Akcil & Mudder 2003).



Vetyperoksidin käyttöön perustuvissa prosesseissa syanidi-ioni hapetetaan kuparikatalysoidulla vetyperoksidilla syanaatiksi (Akcil & Mudder 2003). Syanaatti-ioni on syanidia toivotumpi aine, koska se on huomattavasti syanidia vähemmän vaarallisempi ja myrkyllisempi (Akcil & Mudder 2003).

## 5.2 Biologinen syanidin käsittely

Mikrobeihin perustuvat biologiset jätevesien käsittelymenetelmät ovat lisääntyneet kaivannaisteollisuudessa, koska biologisten menetelmien kustannukset ovat alhaisia (Dash et al. 2009, Botz et al. 2016) ja mikrobeilla on monipuolinen kyky poistaa useita eri epäpuhtauksia jätevesistä (Botz et al. 2016). Menetelmät perustuvat esimerkiksi suuren määrän kasvatettuja bakteereja, joita hyödynnetään prosessissa. Suuret mikrobimassat pystyvät muuntamaan orgaanisia yhdisteitä energiaksi, solumassaksi ja muiksi vähemmän haitallisiksi sivutuotteiksi. Useampi eri bakteeri-, sieni-, kasvi- ja levälaji pystyvät muuntaman syanidin ympäristölle turvallisiin pitoisuuksiin ja vähemmän myrkyllisiksi sivutuotteiksi. (Botz et al. 2016).

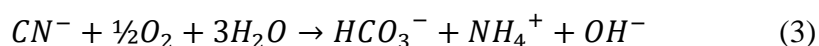
Botz et al. (2016) jakavat biologiset puhdistusmenetelmät aerobisiin ja anaerobisiin menetelmiin. Menetelmän valintaan vaikuttavat, mitä yhdisteitä prosessin jätevesivirrat sisältävät. Taulukossa IV on esitetty eri yhdisteiden soveltuvuus aerobiseen ja anaerobiseen biologisiin käsittelymenetelmiin (Botz et al. 2016).

**Taulukko IV** Menetelmien soveltuvuus eri komponenteille (Botz et al. 2016)

<b>Aerobinen biologinen käsittely</b>	<b>Anaerobinen biologinen käsittely</b>
syanidi	nitraatti
ammoniakki	nitriitti
tiosyanaatti	metallit
nitriitti	
metallit	

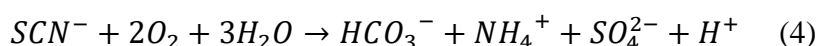
Taulukossa IV syanidi on luokiteltu soveltuvan aerobiseen biologiseen käsittelyyn. Aerobiset menetelmät perustuvat syanidin reagoimiseen hapen kanssa samalla tavoin kuin kuparikatalyyttiprosesseissa. Aerobisessa biologisessa käsittelyssä syanidista tuotetaan nitraattia. (Botz et al. 2016).

Syanidin hapetus biologisissa menetelmissä perustuu alla olevaan reaktioon (3) (Botz et al. 2016).

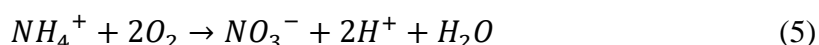


Reaktiossa (3) syanidi hapetetaan ammoniakiksi. Yhtä grammaa hapetettua syanidia kohden muodostuu 0,54 grammaa ammoniakkia, happea kuluu 0,62 grammaa ja biomassaa muodostuu 0,05 – 0,10 grammaa. (Botz et al. 2016).

Tiosyanaatille biologisen menetelmän hapetusreaktiossa (4) muodostuu ammoniakkia ja sulfaattia (Botz et al. 2016).



Tiosyanaatin hapetuksessa yhtä grammaa hapettunutta tiosyanaattia kohden muodostuu 0,24 grammaa ammoniakkia, happea kuluu 1,10 grammaa ja biomassaa syntyy 0,08 grammaa (Botz et al. 2016). Syanidin ja tiosyanaatin hapetuksessa muodostunut ammoniakki hapetetaan prosessissa nitraatiksi reaktion (5) mukaisesti (Botz et al. 2016).



Reaktion (5) mukaisesti yhtä grammaa kohden hapettunutta ammoniakkia muodostuu yksi gramma nitraattia, happea kuluu 4,57 grammaa ja biomassaa syntyy 0,08 grammaa.

Botz et al. (2016) mukaan biologisessa aerobisessa prosessissa syanidin, tiosyanaatin ja ammoniakin hapettuminen tapahtuu samankaltaisesti. Tiosyanaatin hapetusreaktio on hieman syanidia ja ammoniakkia nopeampi reaktio ja vähemmän herkkä lämpötilamuutoksille. Reaktion lämpötila tulee ylläpitää lämpötilavälillä 10 – 15 Celsiusastetta. Alhaisemmissa lämpötiloissa reaktionopeus on hitaampi ja vaaditaan suhteessa suurempi prosessilaitteisto biologisen aerobisen menetelmän toimintaan. (Botz et al. 2016).

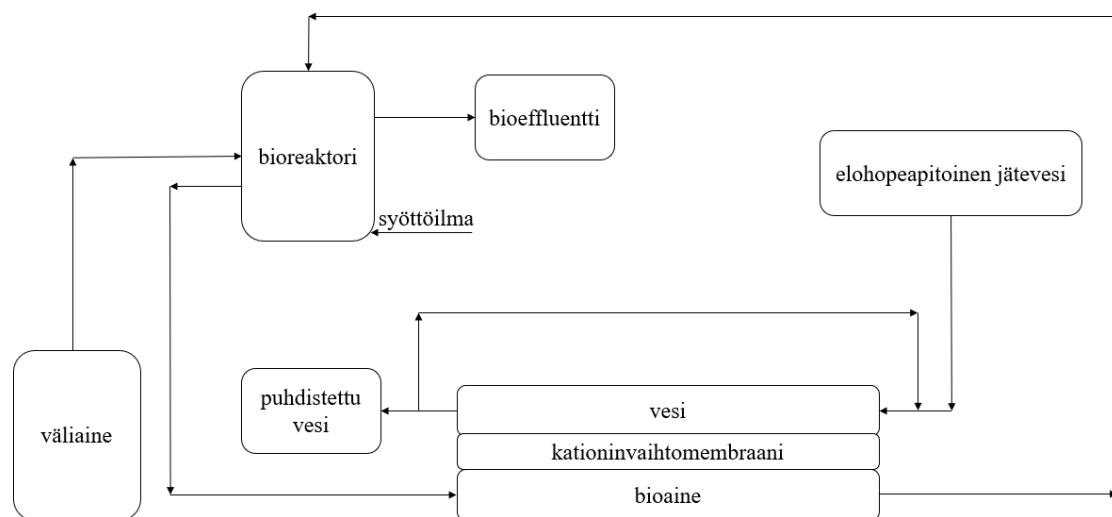
### 5.3 Elohopean adsorptio aktiivihiilellä

Elohopean erottaminen adsorptiolla on yksi helpoimmista, kätevimmistä ja käytännöllisimmistä olemassa olevista elohopean käsittelyteknologioista (Yu et al. 2015). Yu et al. (2015) mukaan aktiivihiili on erinomainen adsorbantti sen suuren ominaispinta-alan ansiosta. Yu et al. (2015) mukaan adsorption kapasiteettiin vaikuttavat adsorbentin pinta-ala, huokoskoko, huokosen tilavuus ja huokosten lukumäärä. Aktiivihiilen käsittely eri rikkiyhdisteillä tehostaa elohopean adsorptiota. Padak ja Wilcox (2009) tutkivat termodynaamikan kautta aktiivihiilen ja elohopeayhdisteiden välistä sidosmekanismia.

Tutkimuksessa käytettiin elohopeayhdisteinä elohopeaklooria ja elohopeakloridia. Padak ja Wilcox (2009) toteavat, että elohopean sitoutumismekanismi aktiivihiileen on monimutkainen ja sen syvällisempi ymmärtäminen saattaisi olla hyödyllistä elohopean käsittelytekniikoille.

#### 5.4 Elohopean käsittely kationinvaihtomenetelmällä

Oehmen et al. (2014) tutkivat, miten ioninvaihtomembraanibioreaktorilla elohopeaa saadaan poistettua sekä talousjäte- että teollisuusjätevesistä. Menelmässä yhdistettiin kationinvaihtomembraani ja bioreduktio. Menetelmässä kationinvaihtomembraani on negatiivisesti varautunut, jonka avulla vältetään samankaltaisesti varautuneiden anionien hakeutuminen membraanin pintaan ja mahdollistetaan kationien virtaus membraanin läpi. Positiivisesti varautuneet elohopea-ionit hapettuvat bioreduktion ansiosta alkuainemuotoiseen elohopeaan. Alkuainemuotoinen elohopea suodattuu jätevedestä membraanin läpi biokammioon ja puhdistettu vesi voidaan ohjata prosessista ulos. Elohopea voidaan käsitellä esimerkiksi aktiivihiiliadsorptiolla. Kuvassa 8 on esitetty prosessikaavio elohopean poistoon kationinvaihtomembraanimenetelmällä. (Oehmen et al. 2014).



**Kuva 8.** Elohopean poisto kationinvaihtomembraanimenetelmällä (Oehmen et al. 2014)

## 5.5 Elohopean saostaminen vesiliuoksesta

Matlock et al. (2001) mukaan elohopean saostamiseksi vesiliuoksesta voidaan käyttää ligandina BDETH2:tä ( $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$ ), jonka IUPAC-nimi on N,N'-bis(2-merkaptotyyli)isofthaali-imidi. Synteettinen ligandi tarjoaa useamman sitoitumiskohdan raskasmetalleille ja muodostaa stabiilin metalli-ligandi saostuman liuokseen. Elohopeasaostuman uuttoa tutkittiin liuoksesta induktiivisesti kytketty plasma spektroskopiolla (ICP) ja atomifluoresenssispektroskopiolla (AFS). Tutkimustuloksiksi saatiin, että 50 ppm elohopeavesiliuoksesta pystyttiin poistamaan elohopeaa 20 tunnin aikana 99,97 % kun liuoksen pH-arvo oli 4 ja 6. (Matlock et al. 2001).

Fulbright et al. (1997) tutkimuksessa saostettiin elohopeakloridia vesiliuoksesta. Prosessissa hyödynnettiin dikarpoksyylihapon saantoprosessia, joka hyödynsi liuenneen elohopeakloridin liukoisuutta orgaanisiin yhdisteisiin vesiliuoksessa. (Fulbright et al 1997). Mahdollisesti litiumspodumeenien käsittelystä muodostuville raskasmetallipitoisista jätevesistä voidaan myös saostaa raskasmetalleja.

## 6 Uudet kokeelliset jätevedenpuhdistusmenetelmät

Teollisuuden jätevirtojen puhdistuksen kehittäminen kiinnostaa todennäköisesti monia eri alojen toimijoita. Pitkään käytetyn tekniikan hyödyntäminen uutta kaivosta suunniteltaessa voi usein olla turvallinen ja kannattava valinta menetelmän tunnettavuuden ja prosessiin löytyvän ammattiosaaminen takia.

On tärkeää tarkastella uusia kokeellisia tapoja poistaa vaarallisia yhdisteitä jätevirroista, sillä uudet menetelmät voivat teolliseen mittakaavaan kehitettäessä olla mahdollisesti entistäkin turvallisempia tuottaessaan jätevirroista esimerkiksi ympäristölle ja ihmiselle vähemmän haitallisia yhdisteitä. Toisaalta uudet menetelmät voivat olla myös taloudellisesti kannattavampia, jos esimerkiksi uudemman puhdistusprosessin energiakulutus kuten sähkönkulutus saadaan pudotettua verrattuna vanhempaan menetelmään.

### 6.1 Syanidipoisto kaliumpermanganaatilla

Kullan kaivosprosesseista muodostuvaa syanidipitoista jätevettä voidaan Ordiales et al. (2015) kokeellisen tutkimuksen perusteella hapettaa kaliumpermanganaatilla syanaatiksi. Koejärjestelyissä Ordiales et al. muodostivat vertailuliuokseksi 20 ppm syanidiliuosta,

jonka pH nostettiin kalsiumoksidilla arvoon 14. Tutkimuksessa tarkasteltiin kaliumpermanganaatin toimintakapasiteettia prosessikemikaalina, sen vaikutusmekanismia sekä reaktioajan ja reagenssin konsentraation yhteyttä. Kokeita suoritettiin myös Espanjasta Belmonten kultakaivokselta saaduista poistovesinäytteistä. Kokeen tulokset osoittavat, että syanidipitoisen jäteveden käsittely kaliumpermanganaatilla hapettaa syanidia vähemmän vaaralliseksi syanaatiksi korkealla saannolla. Ordiales et al. mukaan kaliumpermanganaatin käyttöä voidaan pitää turvallisena ja tehokkaana dekontaminaatiomenetelmänä. (Ordiales et al. 2015).

## 6.2 Nanopartikkelit

Hiilipohjaisia nanotekniikkaan perustuvia sauvoja voidaan käyttää raskasmetallien poistamiseen vedestä. Näissä teknisissä sovelluksissa voidaan hyödyntää hiilen allotrooppisia muotoja puhdistusmateriaaleina. Metallipitoisen vedenpuhdistekniikat perustuvat grafeeniin ja grafeenioksiidiin, fullereeniisiin nanoputkiin sekä aktiivihiiileen. Onnistunut vedenpuhdistus perustuu hiilipohjaisten nanomateriaalin kykyyn desorptoida ja absorboida metalli-ioneja mineraaleja sisältävästä happoliuoksesta. (Baby et al. 2019)

Materiaalien pinta-ala saadaan nanotekniikalla suureksi ja näillä sovelluksilla on regenerointimahdollisuus, jolloin materiaalien säästö kierrättämällä onnistuu. Hiilipohjaisia nanomateriaaleja voidaan yhdistää muihin nanoteknisiin materiaaleihin, jolloin esimerkiksi sauvoista saadaan monifunktionaalisia ja yksittäiseen tilanteeseen sopivia absorbantteja. Olosuhteiden kuten happamuuden muuttuminen vaikuttaa suuresti näiden hiilipohjaisten nanomateriaalien toimintaan. Hiilinanoputkille todettiin optimi pH-arvon adsorptiolle olevan keskimäärin välillä 5 – 8, riippuen absorbantista ja absorboituvasta metalli-ionista. Hiilen allotrooppiset muodot ovat biologisesti yhteensopivia eliöiden ja ympäristön kanssa, jolloin ne eivät aiheuta suurta ympäristövaaraa käytettäessä. (Baby et al. 2019).

Shawky et al. (2012) tutkivat kokeellisesti hiilinanoputkien hyödyntämistä elohopean poistamiseen jätevedestä. Kokeissa käytettiin kitosaanista valmistettuja komposiittihelmiä (CS), joihin oli liitetty erilaisia hiilinanoputkia. Shawkyn et al. (2012) mukaan, kun kitosaanikomposiittihelmet ja nanohiiliputket silloitettiin verkkorakenteiseksi polymeeriksi, saatiin elohopeaa poistettua 2,5-kertainen määrä verrattuna pelkkien kitosaanikomposiittihelmien käytettäessä. Kun liuoksen pH-arvo oli 4 ja lämpötila 70 Celsiusastetta, oli 40 min kuluttua maksimimäärä elohopeaa saatu poistettu liuoksesta.



Tutkimuksen perusteella CS/CNTs helmien hyödyntäminen sorbentteina voisi mahdollisesti olla kustannustehokasta veden puhdistuksessa. (Shawky et al. 2012).

### 6.3 Elohopean poisto savukaasujen rikinpoistomenetelmän avulla

Heidel et al. (2016) tarkastelivat kokeellisesti, miten veteen liuennutta elohopeaa voidaan käsitellä veden puhdistuksessa hyödyntämällä savukaasurikinpoisto-prosessia, FGD prosessissa. FGD tulee sanoista ”flue gas desulfurization”. Menetelmässä toteutettiin elohopean kontrolloitu desorptio ja immobilisaatio jätevirrasta. Heidel et al. (2016) tarkoituksena oli muodostaa elohopealla rikastettu nielu jatko-prosessointia varten. Kokeet toteutettiin laboratoriomittakaavan FGD-systeemissä ja alkalisatiopanosreaktorissa. Tutkimuksessa käytettiin sekä synteettisiä että todellisia elohopeaa sisältäviä jätevesinäytteitä. Menetelmässä haluttiin hyödyntää elohopeayhdisteiden fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Elohopeayhdisteistä haluttiin alkuaine-elohopean desorptio kaasufaasiin tuomalla ilmaa jäteveden alkalisatioprosessiin. Ennen alkuainemuotoisen elohopean desorptiota, huomattiin elohopean pelkistyvän liuoksessa. Pelkistäjinä toimivat liuoksessa hydroksidi-ionit ja sulfiitti-ionit ja pelkistymisen estämiseksi tulisi hyödyntää erilaisia kemiallisia mekanismeja. (Heidel et al. 2016). Heidel et al. (2016) huomasivat, että liuoksen pH-arvon ja lämpötilan kasvattaminen paransivat alkuaine-elohopean desorptiota. Menetelmän eduksi voidaan olettaa Heidel et al. (2016) mukaan parempaa voimalaitosturvallisuutta, päästöjen vähenemistä ja orgaanisten rikkiyhdisteiden kulutuksen vähentymistä. Toisaalta menetelmä vaatii ilmaa ja mahdolliset tuulettimet voivat kasvattaa prosessikustannuksia (Heidel et al. 2016). Heidel et al. (2016) mukaan taloudellinen arvio teollismittakaavan prosessille vaatii jatkotutkimuksia.

### 6.4 Elohopean poisto alkuaineraudalla ja sorptiolla

Vernon ja Bonzongo (2014) tutkivat, miten veteen liuennutta elohopeaa voidaan poistaa jätevedestä haihdutuksella ja sorptiolla metallisen raudan avulla. Käytetty menetelmä perustuu alkuainemuotoisen raudan käyttöön ZVI (zero valent Iron) (Vernon & Bonzongo 2014). Tutkijoiden mukaan ZVI on edullinen sekä nopeasti käyttöönotettava menetelmä ja pohjavesistä orgaanisten yhdisteiden poisto ZVI-nanopartikkeleilla on ollut kasvava trendi. (Vernon & Bonzongo 2014). He tutkivat laboratorioympäristössä, miten metallisen raudan ja liunneen elohopean reaktioon vaikuttivat elohopeayhdistetyyppi, liuoksen pH, hapettuminen ja redox-potentiaalit, sidosligandien määrä ja tyyppi sekä rinnakaiskationien

ilmeneminen liuoksessa. Menetelmän mekanismit olivat elohopean haihtuminen ja pelkistyminen, adsorptio kiinteään raudan pintaan, kun rauta hapettuu ja elohopeasulfidin muodostuminen ja saostaminen liuoksesta elohopean poistamiseksi. Vernon ja Bonzongo (2014) olettavat tutkimuksessaan, että elohopean poistaminen vesiliuoksesta oli nopeampaa, kun käytettiin ZVI-nanopartikkeleita. Kun jätevedessä oli kemiallisesti kompleksisempia elohopeayhdisteitä, eroa elohopean poistamisessa liuoksesta ZVI:n ja ZVI-nanopartikkelin välillä ei ollut enää huomattavissa. Kineettiset tutkimukset osoittivat, että elohopean adsorption nopeusvakion arvo metallisen raudan funktiona oli suurempi ZVI-nanopartikkeleille. Tästä huolimatta, kun tarkasteltiin nopeusvakioita reaktiopinta-alan funktiona, nanopartikkeleiden käyttö ei nopeuttanut elohopean poistoa liuoksesta. (Vernon & Bonzongo 2014). Vernon & Bonzongon (2014) mukaan tämä johtui ei-optimaalisista reaktio-olosuhteista.

#### 6.5 Kokeellinen biologinen syanidin poisto

White et al. (2000) tekivät kokeita syanidin poistamiseksi sekvenssibiofilmipanosreaktorissa (SBBR). Pilottisysteemin reaktori oli 1900-litrainen kuitulasista valmistettu säiliö, jonka sisällä oli 122 metriä silikoniputkea kierrettynä PVC-muovista valmistettuihin tukirakenteisiin. Säiliössä oli lisäksi geotekstiiliset jakolevyt. Silikoniputken toinen pää on oli liitettynä puhtaaseen happisäiliöön ja toinen pää oli kiinnitetty luistiventtiiliin. (White et al. 2000). SBBR-reaktori toimi suljettuna systeeminä. Prosessin sykli oli 48 tuntia, jonka aikana onnistuttiin poistamaan 20 mg/l syanidia jätevedestä, kun substraattina toimivan glukoosin syöttökonsentraatio oli 156 mg/l. Koejärjestelyiden pilottisyystemiä käsitteli keskimäärin 0,5 mg syanidia tunnissa. (White et al. 2000).

#### 6.6 Elohopean poisto membraanitekniikalla

Urgun-Demirtas et al. (2012) tutkivat miten elohopeaa voidaan poistaa erilaisilla membraanitekniikoilla. Käytetyt membraanitekniikat olivat mikro-suodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosisuodatus (RO). Tutkimuksessa he käyttivät öljyteollisuuden prosesseista muodostuneita elohopeapitoisia jätevirtänäytteitä. Heidän tavoitteensa oli saada elohopean pitoisuus pudotettua alle 1,3 ng/L. Membraaniprosessien ajoa tehtiin kolmessa eri paineessa, jotta voitiin demonstroida jokaisen membraanitekniikan mahdollisuus saavuttaa elohopean tavoitepitoisuus.

Taulukkoon V on koottu kokeisiin suunnitellut ja kokeissa käytetyt eri paineiden arvot. (Urgun-Demirtas et al. 2012).

**Taulukko V** Membraanisudatusajojen paineiden arvot (Urgun-Demirtas et al. 2012)

<b>Membraanitekniikka</b>	<b>Suunniteltu paine, bar</b>	<b>Testattu paine, bar</b>
mikrosuodatus	1,01; 2,1	1,01; 2,8; 4,1
ultrasuodatus	1,01; 2,1; 5,2	3,4; 5,0; 6,9
nanosuodatus	1,4; 4,8; 10,3	20,7; 34,5; 48,3
käänteisosmoosisuodatus	3,4; 13,8; 55,2	20,7; 34,5; 48,3

Tutkijat saavuttivat kaikilla neljällä membraanitekniikalla toivotun elohopeapitoisuuden. UF, NF ja RO membraanitekniikoilla pinnan peittyminen ja aineksen kiinnittyminen membraaniin vaikuttivat eniten suodatuksen onnistumiseen. Mikrosuodatusmembraaneilla huokosten tukkeutuminen ja kaventuminen aiheuttivat eniten ongelmia prosessin onnistumiseksi. Tutkimuksessa haluttiin myös selvittää elohopean konsentraation ja partikkelikokojakauman yhteyttä poistomekaniikkiin. Mikrosuodatusmembraaneilla ja ultrasuodatusmembraaneilla saavutettiin 2,8 bar paineessa elohopean konsentraatioksi alle 1,3 ng/L. Nanosuodatuksella ja käänteisosmoosisuodatuksella saavutettiin toivottu elohopean konsentraatio 20,7 bar paineessa ja kun paine nostettiin yli 43,5 bar, ei elohopeaa saatu enää poistettua liuoksesta. (Urgun-Demirtas et al. 2014)

Elohopean konsentraatio ja partikkelikokojakauma osoittivat, että membraaneilla, joilla huokoskoko oli alle 0,45 µm, saavutettiin tavoitekonsentraatio. Urgun-Demirtas et al. (2014) mukaan kokeita tulee tehdä pilottimittakaavassa virtauksien huomioon ottamiseksi ja membraanien elohopean poistamisen varmistamiseksi syöttövirran muuttuessa.

### 6.7 Suolojen puhdistus jätevesistä

Ondrey (2019) mukaan teollisten suoloja sisältävien jätevesien puhdistus on vaikeaa. Haihdutustislausta ja käänteisosmoosisuodatusta voidaan käyttää suolojen poistomenetelmänä. Haihdutusprosessien käyttö kuluttaa usein intensiivisesti energiaa ja käänteisosmoosisuodatus ei ole aina käyttökelpoinen menetelmä hypersaliineissa vesissä, joissa suolojen pitoisuudet ovat erittäin korkeita eikä tällöin käänteisosmoosisuodatuksella opistytä käsittelemään näitä korkeita suolamääriä. (Ondreys 2019).

Ondreyn (2019) mukaan uudempi TSSE-menetelmä, joka tulee englannin sanoista ”temperature-swing solvent extraction”. TSSE-menetelmä on lämpötilavaihteluun perustuva liuotus-uuttomenetelmä, joka Ondreyn mukaan alentaa huomattavasti suolojen erotteluun kuluvaan energiamäärää. TSSE-menetelmä soveltuu myös hyvin korkean konsentraation suolapitoisiin vesiin. TSSE-menetelmässä suolapitoinen vesi yhdistetään liuotusseokseen, joka erottaa veden suoloista, mutta on sekoittumaton veden kanssa. Prosessissa käytetyn liuottimen kyky liuottaa vettä on lämpötilariippuvainen. Vesi voidaan vapauttaa nostamalla prosessin lämpötilaa, koska korkeammassa lämpötilassa prosessiliuotin sitoo heikommin vettä. Kun vesi on vapautettu, liuotin voidaan uudellenkäyttää prosessissa. Prosessissa ylijääneistä suolayhdisteistä voidaan jalostaa ja tuottaa kiinteitä suoloja. Teollisessa mittakaavassa prosessiin voitaisiin käyttää neste-nesteuuttokolonnia. (Ondreys 2019).

## **7 Case - Tiibet**

Huang et al. (2008) tutkivat Tiibetin ylängöillä virtaavien jokien vesinäytteistä pH-arvoja sekä suolojen ja raskasmetallien pitoisuuksia. Vesinäytteet olivat alkalisia ja niissä oli korkea puskurikapasiteetti. Vesinäytteistä löytyi mitättömän pieniä määriä kadmiumia, kromia, kuparia, elohopeaa, hopeaa, sinkkiä ja molybdeeniä. Viidestätoista tutkitusta alkuaineesta eniten löytyi magnesiumia, alumiinia ja rautaa. Yhden joen näytteistä ilmeni kohonnut lyijykonsentraatio 318 µg/L ja toisen joen sivuvirrasta löytyi nikkeliä konsentraatiolla 64,1 µg/L. (Huang et al. 2008). Huang et al. (2008) toteavat, että lisääntyneen kaivannaisteollisuuden takia, on tulevaisuudessa vedenlaatua tarkkailtava.

Denyer (2016) on haastattelut Tiibetin ylängön läpi virtaavan Liqi-joen varrella asuvia paikallisia, jotka kertovat joen ennen olleen täynnä kalaa, kunnes kiinalaiset kaivosyritykset alkoivat louhimaan Tiibetin ylängöillä. Nimettöminä pysyvät paikalliset kertovat, että perinteinen jakkikarjan kasvattaminen on kärsinyt kaivostoiminnan aloittamisen jälkeen. Heidän mukaansa satoja jakkeja on kuollut juotuaan Liqi-joen vettä. (Denyer 2016). Denyerin (2016) haastateltavien paikallisten mukaan vuonna 2009 Ganzizhou Rongdan litiumkaivokselta olisi päässyt ensimmäinen vuoto Liqi-jokeen, mikä olisi myrkyttänyt kalakannan ja tappanut heidän jakkikarjaansa.

Paikallisten mukaan toinen vuoto kaivokselta olisi tapahtunut vuonna 2013 ja tätä olisi seurannut paikallisten protesti, joka pysäytti laitoksen toiminnan väliaikaisesti. Tämän jälkeen viranomaiset olisivat tulleet kylään ja yrittäneet ympäripuhua kylän asukkaita.

Kertoman mukaan Kiinan viranomaiset olisivat vakuuttaneet, että laitostoimintaa ei jatketa kunnes saastuneet vesistöt ja saasteongelma olisi ratkaistu. Huhtikuussa 2013 kaivostoimintaa jatkettiin ja kalat alkoivat kuolla uudelleen. (Denyer 2016).

Denyerin mukaan ympäristöongelmien ja kaivostoiminnan yhteyttä ei ole todennettu. Youngy Co. Ltd. omistaa Ganzizhou Rongda Lithium -kaivosyrityksen. Youngyn edustaja kertoi, että viralliset tutkimukset ovat osoittaneet, että vuonna 2013 aiheutuneet kalakuolemat eivät johtuneet kaivostoiminnasta. (Denyer 2016).

Singhin ja Jacob-Phillipsin artikkelin (2019) mukaan kiinalainen Ganzizhou Rongda litium kaivos on avannut toimintansa uudelleen kesällä 2019. Tiedon vahvistaa artikkelissa nimettömänä esiintyvä viranomainen. Kaivos louhii litiumpitoista spodumeenia maaperästä. (Singh & Jacob-Phillips 2019).

Qu et al. (2019) tutkivat Tiibetin ylänköjen vesien puhtautta. Jokien ioni- ja alkuainepitoisuudet olivat lähellä maksimia, että vesi ei olisi enää ollut turvallista juoda. Näytteistä löytyvät ionit olivat  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ja  $HCO_3^-$ . Qu et al. (2019) tutkivat 20 eri alkuainetta vesinäytteistä. Tulosten perusteella vesiin vaikuttivat eniten kallioperästä lähtöisin olevien yhdisteiden päätyminen valuma-alueiden kautta Tiibetin ylängön jokiin. Tutkimuksen mukaan joidenkin jokien veden todettiin olevan juomakelvotonta johtuen luonnonmukaisista ilmiöistä, kuten arseenipitoisista lähteistä sekä kaivostoiminnasta ja kunnallisesta jätevesien käsittelystä. (Qu et al. 2019).

## **8 Tulevaisuuden näkymät**

Kun luonnonvarat alkavat loppumaan, todennäköisesti raaka-aineiden hankinta teollisuudessa tulee siirtymään yhä enemmän määrin raaka-aineiden louhinnasta jo olevien hyödykkeiden kierrättämiseen. Jo olevien kaivosten toiminta vaatii jätteiden käsittely- ja puhdistustekniikoita. Mahdollisesti myös ilmastonmuutos voi lisätä elohopean, syanidin ja muiden aineiden puhdistustarpeita.

Suuret litiumvarannot Etelä-Amerikassa todennäköisesti ylläpitävät kymmeniä vuosia litiumin kaivosteollisuutta. Sähköisten kulkuneuvojen, litium- ja litiumioniakkujen tarpeen arvellaan kasvavan tulevaisuudessa, mikä varmasti tulee lisäämään litiumin ja litiumkarbonaatin kysyntää. Ondreyn (2019) tutkimus lämpötilaan vaihteluun perustuva

liuotusuuttomenetelmä, TSSE-menetelmä, voi tulevaisuudessa olla tehokas tapa eristää litiumkarbonaatin tuotannosta aiheutuvia suoloja.

Erilaiset kokeelliset menetelmät syanidin poistoon vesistä saattavat yleistyä. Syanidin uudemmat biologiset menetelmät saattavat syrjäyttää aiemmat biologiset prosessit. Jos esimerkiksi White et al. (2000) sekvenssibiofilmireaktoriin perustuva menetelmä saadaan siirrettyä teolliseen mittakaavaan, voi olla siitä tulla kannattava biologinen syanidin puhdistusmenetelmä.

Minamata Convention -sopimuksen myötä voi toivoa, että pienen mittakaavan artisanikaivostoiminta vähenee. On otettava huomioon, että on vaikea estää yksittäistä elinkeinoharjoittajaa käyttämästä elohopeaa kullanjalostusprosesseissaan, jos viranomainen ei valvo toimintaa. Vaikka Minamata Convention -sopimuksen on allekirjoittanut 119 YK:n jäsenmaata, ei elohopean käyttö artisanikullankaivajien keskuudessa ole hävinnyt. Elohopean suodatus membraanitekniikalla ja nanoteknologian hyödyntäminen voivat olla tulevaisuudessa edullisia tapoja, mitä voidaan tarjota pienen mittakaavan vesien käsittelyyn. Myös valistus ja koulutuksen lisääminen maailmanlaajuisesti voivat vaikuttaa ympäristölle haitallisen elohopean käytön lopettamiseen, kun elohopean terveysriskeistä opetetaan. Lainsäädännön yhtenäistäminen globaalisti ja yhteisten pitoisuusrajojen noudattaminen voisi tulevaisuudessa olla myös ratkaisu.

Tiibet – Case osoittaa, että kaivosteollisuuden tulee tulevaisuudessa pyrkiä mahdollisimman avoimeen viestintään lähiympäristössä asuvien yhteisöjen kanssa. Kestävä kaivostoiminta huomioi toimintaympäristönsä ja kaivostoiminnan sosiaaliset vaikutukset. Kaivosyrityksen ja lähiasukkaiden asettuminen vastakkain vain lisää ongelmia. Kun ihmiset antavat haastatteluja nimettömästi on hyvä kyseenalaistaa heidän puheensa totuudenmukaisuus. Toisaalta on myös kyseenalaistettava valtion viranomaisten toiminta, jos se aiheuttaa kansalaisille pelkoa puhua julkisesti omalla nimellään asioista. Denyerin (2016) haastattelema litiumkaivosyrityksen edustaja kielsi kalakuolemien johtumisen kaivostoiminnasta vuonna 2013. Kaivosyrityksen edustajan lausunto on ristiriidassa sen kanssa, että Qu et al. (2019) löysivät Tiibetin ylänköjen vesinäytteistä viitteitä kaivostoiminnan vaikutuksista vedenlaatuun. Kun kaivoksen jätehuolto järjestetään mahdollisimman vastuullisesti ja turvallisesti, riskit onnettomuuksille pienenevät. Kun

yrittäjä julkisesti myös myöntää tehneensä virheen ja korjaa tilanteen parhaalla mahdollisella tavalla, saavutetaan usein paras mahdollinen lopputulos.

## **9 Johtopäätökset**

Kandidaatin työssä haluttiin tutkia millaisia jätteitä litiumin ja kullin kaivannaisteollisuus aiheuttavat ja selvittää millaisia puhdistusmenetelmiä muodostuneille jätteille voidaan käyttää. Tutkimustyö tehtiin kirjallisuuskatsauksena, jolloin tutkittu tieto oli täysin käytettyjen lähteiden varassa. Tiedonhausta huomattiin, että litiumin louhinnasta ja jäteprosesseista oli vaikeampi löytää tietoa verrattuna kullin louhintaan.

Kullin kaivosteollisuudessa nousivat jätteiksi prosessikemikaaleina käytettyjen syanidi- ja elohopeayhdisteet. Molempien aineiden tiedettiin olevan vaarallisia ihmiselle ja ympäristölle, minkä takia puhdistusprosessien tutkimista pidettiin tärkeänä. Syanidin jatkokäsittelylle löydettiin jo käytössä oleviksi teknisiksi ratkaisuksi biologiset- ja kuparikatalyyttiset prosessit. Elohopean toimivista voimassaolevista poistotekniikoista käsiteltiin saostusta, ioninvaihtoa ja adsorptiota.

Litiumin louhintaprosessit jaettiin kahdeksi erilliseksi tavaksi louhia litiumia. Toinen perustui litiumpitoisten malmien ja toinen sisämannerten litiumpitoisten suolavesialueiden louhintaan. Litiumpitoisten malmien louhinnan huomattiin muodostavan paljon kivijätettä. Suolavesialueiden litiumin louhinnan sivuvirrat sisälsivät kalsiumin, natriumin, kaliumin ja magnesiumin suoloja.

Työssä tarkasteltiin pintapuolisesti myös uusia kokeellisia menetelmiä jäteveden käsittelylle. Työssä huomattiin, että kokeellisia tutkimuksia voisi tulevaisuudessa mahdollisesti hyödyntää teollisessa mittakaavassa. Olisi tarpeellista perehtyä syvällisemmin kokeellisiin menetelmiin. Simuloimalla kokeellisia menetelmiä teollisessa mittakaavassa, voitaisiin selvittää menetelmien kustannustehokkuutta ja toimivuutta tehdasympäristössä. Käytössä olevista puhdistusmenetelmistä todennäköisesti biologisiin teknologioihin perustuvat vedenpuhdistusprosessit tulevat kehittymään ja säilymään kaivannaisteollisuudessa niiden monipuolisuuden ja alhaisten kustannusten ansiosta. Uusista menetelmistä todennäköisesti nanopartikkelien ja membraanien käyttö tulee kasvamaan kaivannaisteollisuudessa, koska niitä voidaan soveltaa erilaisiin tilanteisiin sopiviksi.

## Lähdeluettelo

- Ambastha, R.D., Sillanpää, M. (2010) Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.180, s.38-49 [Viitattu 25.1.2020] Saatavilla: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0304389410005510>
- Aizenman, J., Inoue, K. (2013) Central banks and gold puzzles. *Journal of The Japanese and International Economies*. Vol.28 s.69-90 [Viitattu 16.2.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jjie.2013.02.001>
- Akcil, A., Mudder, T. (2003) Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: process review. *Biotechnology Letters*. Vol.25, s.445-450. [Viitattu 2.4.2020] Saatavilla: <https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/article/10.1023/A:1022608213814>
- Baby, R., Bullo, S., Hussein, M.Z. (2019) Carbon Nanomaterials for Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Research Letters*. Vol.14(1), s.1-17 [Viitattu 15.2.2020] Saatavilla: <https://search-proquest-com.ezproxy.cc.lut.fi/docview/2313482686>
- Baspineiro, C., Franco, J., Flexer, V. (2020) Potential water recovery during lithium mining from high salinity brines. *Science of The Total Environment*. Vol.720(10) [Viitattu 22.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137523>
- Botz, M., Mudder, T., Akcil A. (2016) Chapter 35 – Cyanide Treatment: Physical, Chemical, and Biological Processes. *Gold Ore Processing (2<sup>nd</sup> edition) Project Development and Operations*. s.619-.645 [Viitattu 2.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00035-9>
- Bradley, D.C., McCauley, A.D. & Stillings, L.L. (2017) Mineral-deposit model for lithium-cesium-tantalum pegmatites: Chapter O in Mineral Deposit Models for Resources Assessment. *Scientific Investigations Report 2010. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey*. [Viitattu 13.2.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.3133/sir201050700>
- Brandt, F. & Haus, R. (2010) New concepts for lithium minerals processing. *Minerals Engineering*. Vol.23 s.659-661 [Viitattu 9.2.2020] Saatavilla: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0892687510000920?via%3Dihub>
- Brüger, A., Fafilek, G., Restrepo B., O.J., Rojas-Mendoza, L. (2018) On the volatilisation and decomposition of cyanide contaminations from gold mining. *Science of The Total Environment*. Vol 627, s.1167-1173 [Viitattu 2.4.2020] Saatavilla <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.320>
- Carter, R. (2013) Mine Water Management: No Simple Recipe. *Engineering and Mining Journal*. Vol.214(5) s.42-44,46,70-71 [Viitattu 10.2.2020] Saatavilla: <https://search-proquest-com.ezproxy.cc.lut.fi/docview/1400166238>



Carvajal-Flórez, E. & Cardona-Gallo, S. (2019) Technologies applicable to the removal of heavy metals from landfill leachate. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol.26(16). s.15725-15753 [Viitattu 15.2.2020] Saatavilla: <https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/article/10.1007/s11356-019-04888-7>

Crosby, J.S., Lucas, D., Koshland, C.P. (2013) Fiber optic based evanescent wave sensor for the detection of elemental mercury utilizing gold nanorods. *Sensors & Actuators: B. Chemical*. Vol.181 s.938-942 [Viitattu 16.2.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.037>

Dash, R., Gaur, A., Balomajumder, C. (2009) Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.163(1), s.1-11 [Viitattu 9.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.051>

Denyer, S. (2016) Tibetans in anguish as Chinese mines pollute their sacred grasslands, *The Washington Post*. [Viitattu 14.3.2020] Saatavilla: [https://www.washingtonpost.com/world/asia\\_pacific/tibetans-in-anguish-as-chinese-mines-pollute-their-sacred-grasslands/2016/12/25/bb6aad06-63bc-11e6-b4d8-33e931b5a26d\\_story.html](https://www.washingtonpost.com/world/asia_pacific/tibetans-in-anguish-as-chinese-mines-pollute-their-sacred-grasslands/2016/12/25/bb6aad06-63bc-11e6-b4d8-33e931b5a26d_story.html)

EPA. Environmental Protection Agency. Yhdysvallat. pdf-asiakirja, s. 482 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2010-title40-vol21/pdf/CFR-2010-title40-vol21-sec131-36.pdf>

Esdale, L.J., Chalker, J.M. (2018) The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. *Chemistry: A European Journal*. Vol.24(27) s.6905-6916 [Viitattu 16.2.2020] Saatavilla: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.cc.lut.fi/doi/pdfdirect/10.1002/chem.201704840>

Fair Congo (2020) What is Artisanal & Small-Scale Mining (ASM)? *I am Origins*. [Viitattu 3.5.2020] Saatavilla: <http://faircongo.com/2017/08/23/artisanal-small-scale-mining-asm/>

Flexer, V., Baspinero, C.F., Galli, C.I. (2018) Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of the Total Environment*. Vol.639 s.1188-1204

Fulbright, H., Leaphart, M., VanBrunt, V. (1997) Extraction and precipitation chemistry for mercury recovery from aqueous wastes. *SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY*. Vol.32(1-4), s.373-386 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <http://apps.webofknowledge.com.ezproxy.cc.lut.fi/InboundService.do?customersID=ExLibris&mode=FullRecord&IsProductCode=Yes&product=WOS&Init=Yes&Func=Frame&DestFail=http%3A%2F%2Fwww.webofknowledge.com&action=retrieve&SrcApp=Primo1&SrcAuth=ExLibris&SID=F4MggVIvmEAPoqpjzQ9&UT=WOS%3AA1997XE60700022>

- Grad, P. (2014) SPOTLIGHT ON LITHIUM. *Chemical Engineering*. New York. Vol.121(8) s.17-21 [Viitattu 19.4.2020] Saatavilla: <https://search-proquest-com.ezproxy.cc.lut.fi/docview/1552464311?pq-origsite=primo>
- Heidel, B., Rogge, T., Scheffknecht, G. (2016) Controlled desorption of mercury in wet FGD waste water treatment. *Applied Energy*. Vol.162. s.1211-1217 [Viitattu 16.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.016>
- Huang, X., Sillänpää, M., Duo, B., Gjessing, E. (2008) Water quality in the Tibetan Plateau: Metal contents of four selected rivers. *Environmental Pollution*. Vol.156(2), s.270-277 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.014>
- Humphreys, D. (2015) Introduction. In: *The Remaking of the Mining Industry*. Palgrave Macmillan, London. s.256
- Izquiero, A.E., Grau, H.R., Carilla, J., Casanranda, E. (2015) Side effects of green technologies: the potential environmental costs of Lithium mining on high elevation Andean wetlands in the context of climate change. *Global Land Project*. [Viitattu 9.2.2020] Saatavilla: <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/12578>
- Kaiva (2020) Kaivostoiminta. Kaiva. [Viitattu 30.1.2020] Saatavilla: <https://kaiva.fi/kaivannaisala/kaivostoiminta/>
- Matlock, M., Howerton, B., Atwood, D. (2001) Irreversible precipitation of mercury and lead. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.84(1), s.73-82 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00190-X)
- Maulin P.S. & Borasiya, H. (2017) Industrial Waste Water Treatment. *Journal of Microbiology and Biochemistry*. Vol.1s.1-3 [Viitattu 13.2.2020] Saatavilla: <http://www.imed-pub.com/articles/industrial-waste-water-treatment.pdf>
- Meshram, P., Pandley B.D., Mankhand, T.R. (2014) Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*. Vol 150. s.192-208 [Viitattu 5.2.2020] Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X14002278?via%3Dihub>
- Minamata Convention on Mercury (2020) Text and annexes. (www-sivut) [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <http://www.mercuryconvention.org/Convention/Text/tabid/3426/language/en-US/Default.aspx>
- Nedved, M., Jansz, J. (2006) Waste water pollution control in the Australian mining industry. *Journal of Cleaner Production*. Vol.14(12), s.1118-1120 [Viitattu 9.2.2020] Saatavilla: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0959652605000582>
- Oehmen, A., Vergel, D., Fradinho, J., Reis, M., Crespo, J., Velizarov, S. (2014) Mercury removal from water streams through the ion exchange membrane bioreactor concept.

*Journal of Hazardous Materials*. Vol.264, s.65-70 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.067>

Ondreys, G. (2019) A solvent-extraction approach for desalination of high-salinity brines. *Chemical Engineering*. Vol.126(8) [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://search-proquest-com.ezproxy.cc.lut.fi/docview/2276727854/?pq-origsite=primo>

Ordiales, M., Fernández, D., Verdeja, L.F., Sancho, J. (2015) Potassium Permanganate as an Alternative for Gold Mining Wastewater Treatment. *JOM*. Vol.67(9). s.1975-1985. [Viitattu 15.2.2020] Saatavilla: <https://search-proquest-com.ezproxy.cc.lut.fi/docview/1707632859>

Páez-Hernández, M., Aguilar-Arteaga, K., Galán-Vidal, C., Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Ramírez-Silva, M. (2005) Mercury Ions Removal from Aqueous Solution Using an Activated Composite Membrane. *Environmental science & technology*. Vol.39(19) s.7667-7670 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1021/es0505705>

Padak, B., Wilcox, J. (2009) Understanding mercury binding on activated carbon. *Carbon*. Vol. 47(12), s.2855-2864 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.029>

Peltosaari, O., Tanskanen, P., Heikkinen, E., Fabritius, T. (2015)  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Minerals Engineering*. Vol.82, s.54-60 [Viitattu 3.5.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.012>

Qu, B., Zhang, Y., Kang, S., Sillanpää, M. (2019) Water quality in the Tibetan Plateau: Major ions and trace elements in rivers of the “Water Tower of Asia”. *Science of The Total Environment*. Vol.649, s.571-581 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.316>

Shawky, H., El-Aassar, A., Abo-Zeid, D. (2012) Chitosan/carbon nanotube composite beads: Preparation, characterization, and cost evaluation for mercury removal from wastewater of some industrial cities in Egypt. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.125(1), s.93-101 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.cc.lut.fi/doi/epdf/10.1002/app.35628>

Silva, V., Passos, F., Domingos, L., Faria, R. Castilhos, Z., Silva, F. (2017) Technological Characterization of Waste Gold Mining Dam. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2017*. The Minerals, Metals & Materials Series. s.269-278 [Viitattu 15.4.2020] Saatavilla: <https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/book/10.1007%2F978-3-319-51382-9>

Singh, S., Jacob-Phillips, S. (2019) China's Ganzizhou Rongda Lithium restarts spodumene mine after five years. Reuters. [Viitattu 13.4.2020] Saatavilla:

<https://www.reuters.com/article/us-china-metals-lithium/chinas-ganzizhou-rongda-lithium-restarts-spodumene-mine-after-five-years-idUSKCN1TE1ES>

Statista (2020a) Lithium mine production worldwide from 2010 to 2019. [Viitattu 4.5.2020] Saatavilla: <https://www.statista.com/statistics/606684/world-production-of-lithium/>

Statista (2020b) Gold mine production worldwide from 2005 to 2019. [Viitattu 4.5.2020] Saatavilla: <https://www.statista.com/statistics/238414/global-gold-production-since-2005/>

Sterba, J., Krezemién, A., Riesgo Fernández, P., Escanciano García-Miranda, C., Fidalgo Valverde, G. (2019) Lithium mining: Accelerating the transition to sustainable energy. *Resources Policy*. Vol.62, s.416-426 [Viitattu 16.2.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.05.002>

Talens Peiró, L., Villalba Méndez, G., Ayres, R.U. (2013) Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *JOM* 65, 986–996. [Viitattu 3.5.2020] Saatavilla: <https://doi.org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/s11837-013-0666-4>

Unicef (2019) Joka kolmas ihminen elää ilman puhdasta vettä – ylipuolella ei ole kunnollista vessaa. Unicef www-sivut [Viitattu 13.12.2019] Saatavilla: <https://www.unicef.fi/tiedotus/uutisarkisto/2019/joka-kolmas-ihminen-maailmassa-elaa-ilman-puhdasta-vetta-yli-puolella-ei-ole-kunnollista-vessaa/>

Urgun-Demirtas, M., Benda, P., Gillenwater, P., Negri, C., Xiong, H., Snyder, S. (2012) Achieving very low mercury levels in refinery wastewater by membrane filtration. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.215-216, s.98-107 [Viitattu 22.04.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.040>

Vernon, J., Bonzongo, J. (2014) Volatilization and sorption of dissolved mercury by metallic iron of different particle sizes: Implications for treatment of mercury contaminated water effluents. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.276, s.408-414. [Viitattu 20.4.2020] Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.054>

Väyrynen, A., Salminen, J. (2012) Lithium ion battery production. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol.46. s.80-85 [Viitattu 9.2.2020] Saatavilla: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0021961411003090?via%3Dihub>

Wako, T. (2012) Industrial Wastewater Management in Japan. *Water Environment Division. Environment Management Bureau, Ministry of the Environment, Japan*. [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://www.env.go.jp/en/focus/docs/files/20120801-51.pdf>

WEPA (2020) Partner Countries. Water Environment Partnership in Asia. [Viitattu 10.2.2020] Saatavilla: <http://wepa-db.net/en/index.html>

White, D., Pilon, T., Woolard, C. (2000) Biological treatment of cyanide containing wastewater. *Water Research*. Vol.34(7), s.2015-2109 [Viitattu 4.4.2020] Saatavilla: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00362-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00362-0)

World Health Organization (2017) Mercury and health. [www-sivut](http://www.who.int). [Viitattu 20.4.2020] Saatavilla: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>

Yu, J., Yue, B., Wu, X., Liu, Q., Jiao, F., Jiang, X., Chen, X. (2015) Removal of mercury by adsorption: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol.23, s.5056–5076 [Viitattu 23.4.2020] Saatavilla: <https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/article/10.1007%2Fs11356-015-5880-x>

Yusupov, T.S., Isupov, V.P., Vladimirov, A.G., Zagorsky, V.E., Kirillova, E.A., Shumkaya L.G., Shatskaya, S.S., Lyakhov, N.Z. (2014) Analysis of Material Composition and Dissociation Potential of Minerals in Mine Waste to Assess Productivity of Lithium Concentrates. *Journal of Mining Science*. Vol.51, s.1242-1247 [Viitattu 1.4.2020] Saatavilla: <https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/content/pdf/10.1134/S106273911506054X.pdf>