

Kemian tekniikan kandidaattiohjelma

Sementaation käyttö metallien talteen- otossa

Sofia Huida

Copyright ©2025 Sofia Huida

Tekijä Sofia Huida

Työn nimi Sementaation käyttö metallien talteenotossa

Koulutusohjelma Kemian tekniikan kandidaattiohjelma

Pääaine CHEM3050 Kemian tekniikka ja prosessit

Vastuupettaja/valvoja TkT Jari Aromaa

Työn ohjaaja TkT Jari Aromaa

Päivämäärä 7.4.2025

Sivumäärä 34

Kieli suomi

Tiivistelmä

Sementaatio on hydrometallurginen saostusmenetelmä, jossa hydratoitunutta tai kompleksoitunutta metallia saostetaan liuoksesta toisen epäjalomman kiinteän metallin avulla. Ilmiö perustuu metallien hapetus-pelkistysreaktioon. Sementaatiota on hyödynnetty jo vuosisatoja, ja nykypäivänä se on käytössä etenkin jalo- ja raskasmetallien talteenotossa sekä liuospuhdistuksessa.

Tämä tutkielma on laadittu kirjallisuuskatsauksena, johon on koottu yhteen sementaatioilmiön teoriaa sekä termodynamiikkaan ja kinetiikkaan vaikuttavia tekijöitä. Työssä tarkastellaan myös sementaation laitetekniikkaa ja kahta esimerkki-prosessia, kullin talteenottoa ja sinkkielektrolyytin liuospuhdistusta.

Sementaatio on spontaani sähkökemiallinen prosessi. Termodynamiikan keskiössä ovat metallien standardielektrodipotentiaalit. Epäjalompi metalli saostaa jalompaa metallia, kun systeemin kennojännite on positiivista. Systeemin todellinen kennojännite riippuu kuitenkin myös metallien pitoisuuksista, systeemin lämpötilasta sekä epäpuhtauksien läsnäolosta.

Kinetiikkaan eli reaktionopeuteen vaikuttavat kaksi polarisaatiotyyppiä, aktivaatiopolarisaatio sekä aineensiirtopolarisaatio. Aktivaatiopolarisaatio aiheutuu hitaasta sähkökemiallisesta reaktiosta ja aineensiirtopolarisaatio komponenttien rajallisesta diffuusionopeudesta. Sementaation reaktionopeuteen vaikuttavat muun muassa lämpötila, aktivaattorit, muodostuvan saostuman rakenne sekä sementoituvan metallin määrä ja partikkelikoko.

Teollisuudessa sementointi toteutetaan useimmiten reaktoreissa suhteellisen matalissa lämpötiloissa ilman lisättyä sähkövirtaa. Käytettäviä reaktoreita ovat muun muassa sekoitusreaktorit sekä petireaktorit. Petireaktoreista yleisimpiä ovat kiintopeti- tai leijupetireaktorit.

Avainsanat Sementaatio, termodynamiikka, kinetiikka, polarisaatio, kullin talteenotto, sinkkielektrolyytin liuospuhdistus

| | | |
|--------------------------|--|-----------------|
| Author | Sofia Huida | |
| Title of thesis | The Use of Cementation in Metals Recovery | |
| Programme | Bachelor's Programme in Chemical Engineering | |
| Major | CHEM3050 Chemical Engineering and Processes | |
| Thesis supervisor | D.Sc. Jari Aromaa | |
| Thesis advisor | D.Sc. Jari Aromaa | |
| Date | Number of pages | Language |
| 7.4.2025 | 34 | Finnish |

Abstract

Cementation is a hydrometallurgical precipitation method, in which dissolved noble metal is precipitated by less noble solid metal. This method is based on reduction-oxidation reaction. Cementation has been utilized over centuries, for example for precipitating copper from solution by iron. Nowadays cementation is used especially in noble metal recovery, electrolyte refining and wastewater purification.

This bachelor's thesis is a literature review that summarizes the theory, thermodynamics and kinetics of cementation. In addition, this thesis presents typical industrial equipment for cementation and introduces two common process examples: gold recovery and zinc electrolyte refining.

Cementation is a spontaneous electrochemical process. Standard electrode potentials play a pivotal role in the thermodynamics of cementation. A less noble metal precipitates a nobler metal when the cell potential of the system is positive. In practice, cementation processes do not usually occur in standard conditions. Therefore, cell potential depends particularly on metal concentrations, temperature and concentrations and properties of impurities.

Two main polarization types are affecting cementation kinetics. One of those is activation polarization, which is caused by a slow electrode reaction. Another type is mass transfer polarization, which is due to limited diffusion rate of the ions. Cementation reaction rate usually depends on temperature, activators, morphology of deposit and the quantity and particle size of the cementing metal.

In industry cementation is usually performed in reactors at relatively low temperatures without applied current. Mostly used reactor types are stirring reactors and bed reactors. Fixed and fluidized are common types of bed reactors.

Keywords Cementation, thermodynamics, kinetics, polarization, gold recovery, zinc electrolyte refining

Sisällys

| | |
|---|----|
| Symbolit..... | 6 |
| 1 Johdanto | 7 |
| 2 Sementaation teoriaa | 8 |
| 2.1 Yleistä..... | 8 |
| 2.2 Termodynamiikka..... | 9 |
| 2.2.1 Tavalliset suolaliuokset | 13 |
| 2.2.2 Kompleksiliuokset anionisella ligandityypillä..... | 13 |
| 2.2.3 Kompleksiliuokset neutraalilla ligandityypillä..... | 14 |
| 2.3 Kinetiikka..... | 15 |
| 2.3.1 Polarisaatio | 15 |
| 2.3.2 Varauksensiirron kinetiikkaa | 17 |
| 2.3.3 Aineensiirron kinetiikkaa | 19 |
| 2.3.4 Yhdistetty varauksensiirron ja aineensiirron kinetiikka | 19 |
| 3 Sementaation laitetekniikkaa..... | 21 |
| 4 Kullan talteenotto syanidiliuoksesta | 23 |
| 4.1 Syanidiliuoksen käsittely | 23 |
| 4.2 Prosessimuuttujien vaikutus termodynamiikkaan ja kinetiikkaan | 24 |
| 4.2.1 Liuennut happi | 24 |
| 4.2.2 pH | 25 |
| 4.2.3 Syanidikonsentraatio..... | 25 |
| 4.2.4 Aktivaattorit..... | 26 |
| 4.2.5 Epäpuhtaudet | 26 |
| 4.2.6 Sinkkijauheen määrä ja partikkelikoko | 26 |
| 5 Sinkkisulfaattiliuoksen käsittely | 27 |
| 5.1 Sinkkielektrolyytin puhdistus | 27 |
| 5.2 Prosessimuuttujien vaikutus termodynamiikkaan ja kinetiikkaan | 28 |
| 5.2.1 Lämpötila..... | 28 |
| 5.2.2 Sinkkijauheen määrä ja partikkelikoko | 28 |
| 5.2.3 Liuenneen hapen määrä | 29 |
| 5.2.4 pH | 29 |
| 5.2.5 Epäpuhtaudet | 29 |
| 5.2.6 Aktivaattorit..... | 29 |
| 6 Yhteenveto..... | 30 |
| Lähteet..... | 32 |

Symbolit

| | |
|-------------------|--|
| A | Pinta-ala [m^2] |
| D | Diffuusiokerroin [m^2/s] |
| E° | Standardielektrodipotentiaali [V] |
| E_A | Metallin A tasapainopotentiaali [V] |
| E_a | Aktivaatioenergia [J/mol] |
| E_B | Metallin B tasapainopotentiaali [V] |
| E_{cell} | Kennojännite [V] |
| E_{mix} | Sekapotentiaali [V] |
| F | Faradayn vakio, $F = 96\,485 \text{ A}\cdot\text{s}/\text{mol}$ |
| I | Sähkövirta [A] |
| i | Virrantiheys [A/m^2] |
| i_0 | Itseisvirrantiheys [A/m^2] |
| i_{lim} | Rajavirrantiheys [A/m^2] |
| K | Tasapainovakio |
| k | Reaktionopeusvakio |
| R | Yleinen kaasuvakio, $R = 8,3145 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ |
| T | Lämpötila [K] |
| z | Siirtyvien elektronien määrä atomia, ionia tai molekyyliä kohti |
| α_a | Anodinen varauksensiirtokerroin |
| α_c | Katodinen varauksensiirtokerroin |
| δ | Diffuusiokerroksen paksuus [m] |
| η | Ylipotentiaali [V] |

1 Johdanto

Sementaatio on spontaani sähkökemiallinen saostusprosessi, jossa liuoksessa olevaa liuennutta metallia saostetaan toisella metallilla, joka on kiinteässä muodossa. Sementaatio perustuu hapetus-pelkistysreaktioon, jossa jalompi metalli saostuu ja epäjalompi metalli liukenee. Reaktiossa hyödynnetään metallien elektrodipotentialien eroja, eikä prosessissa tarvita ulkoista virtalähdettä. Tässä tutkielmassa keskitytään erityisesti sementaatioon liuoksissa, jotka sisältävät helposti liukenevia hydratoituneita kationeja tai komplekseja.

Sementaatiota on käytetty jo vuosisatoja muun muassa kuparin saostukseen sekä kullan ja hopean puhdistukseen. Nykyään sementaatiota käytetään pääasiassa kolmessa eri sovelluskohteessa, joita ovat metallien talteenotto, liuospuhdistus sekä jätevesien käsittely (Hiskey, 2019). Nykyaikana sementaatiota käytetään erityisesti kulta- ja hopean talteenottoon sekä sinkkielektrolyytin puhdistukseen. Sementaatio on tehokas ja taloudellinen menetelmä laimeiden liuosten käsittelyyn. Väkevämmille liuoksille on usein taloudellisesti kannattavampaa käyttää elektrolyysiä ja se onkin laajemmin käytössä kuin sementaatio.

Metallien kysyntä on jatkuvassa kasvussa globaalisti. Primäärilähteiden malmien metallipitoisuudet jatkuvasti pienenevät, mikä tekee metallien kierrätyksestä ja talteenotosta sekundäärisistä lähteistä yhä tärkeämpää. Sementaatio on tärkeässä roolissa etenkin jalometallien talteenotossa, sillä jalometallipitoisuudet ovat usein pieniä. Jotta sementaatiota voidaan toteuttaa taloudellisesti ja tehokkaasti teollisessa mittakaavassa, on tärkeää ymmärtää ilmiön termodynamiikkaa ja kinetiikkaa. Prosessiolosuhteet tulee optimoida, jotta reaktiot saadaan etenemään riittävällä nopeudella, ja jotta tuotteista saadaan laatuvaatimusten mukaisia tehokkaasti ja kestävästi.

Tämän kirjallisuustutkielman tavoitteena on käsitellä ja koota yhteen sementaatioilmiön teoriaa. Työssä käsitellään ensin sementaatioilmiön termodynamiikkaan ja kinetiikkaan liittyviä keskeisimpiä yhtälöitä. Sen jälkeen käsitellään lyhyesti sementaatioissa yleisesti käytettäviä laitteistoja. Lopuksi käsitellään kahta esimerkkiprozessia, kulta- ja hopean talteenottoa ja sinkkielektrolyytin puhdistusta sekä erilaisten tekijöiden vaikutuksia näiden prosessien tasapainoihin ja reaktionopeuksiin.

2 Sementaation teoriaa

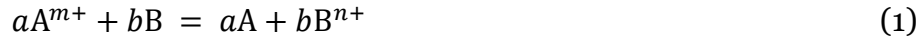
Tässä luvussa käsitellään tarkemmin sementaatioilmiön teoriaa. Teoriaa käsitellään yleisemmällä tasolla sekä termodynamiikan että kinetiikan näkökulmasta.

2.1 Yleistä

Yleisenä toimintaperiaatteena sementaatioissa on elektroninvaihto, joka tapahtuu, kun jalompi metalli-ioni koskettaa epäjalomman metallin kiinteää pintaa (Free, 2022). Reaktiossa hyödynnetään metallien elektrodipotentiaalien eroja, jolloin ulkoista virtalähdettä ei tarvita. Reaktiossa tapahtuu samanaikaisesti kaksi osareaktiota, katodinen ja anodinen osareaktio, missä elektronit siirtyvät anodilta katodille (Hiskey, 2019). Hapettuminen tapahtuu anodilla ja pelkistyminen katodilla, jolloin epäjalompi metalli toimii anodina ja jalompi metalli katodina.

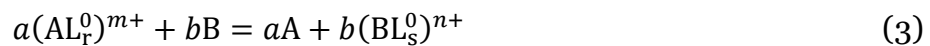
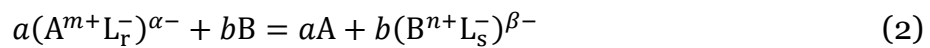
Vaikka sementaatiota on osattu hyödyntää jo vuosisatoja, on ymmärrys sementaation perustavanlaatuisista reaktioista ja sivureaktioista ollut rajallista (Hiskey, 2019). Hiskey (2019) kuvaa, että sementaatio on monimutkainen prosessi, jossa esiintyy monimutkaisia sähkökemiallisia vuorovaikutuksia ja kiteytymisvaiheita. Yleisimpiä sementaatioissa käytettäviä epäjalvoja metalleja ovat muun muassa sinkki ja rauta. Yleisimmät saostettavat jalot metallit ovat kupari, lyijy, elohopea, kadmium, koboltti, hopea ja kulta. Kompleksin muodostajina käytetään muun muassa syanidia ja ammoniakkaa. Tavalliset hydratoituneet kationit ja kompleksit vaikuttavat hieman eri tavalla sementaatioreaktion kulkuun ja muodostuviin reaktiotuotteisiin. Komplekseja sisältävien liuosten konsentraatioita on myös haastavampaa määrittää. Kompleksit ovat molekyyliä, jotka ovat muodostuneet keskusatomista ja sitä ympäröivistä ligandeista (Lawrance, 2010). Tyypillisesti keskusatomina toimii positiivisesti varautunut siirtymämetalli ja ligandeina toimii ionit, molekyylit tai atomit. Lawrance (2010) kuvaa ligandien olevan atomeja tai molekyyliä, joilla on vähintään yksi vapaa elektronipari, jotka ne luovuttavat keskusatomille käyttöön ja muodostavat koordinaatiosidoksen. Ligandit voivat olla vaukseltaan joko neutraaleja, negatiivisia tai positiivisia.

Sementaatioreaktion yleistä stoikiometriaa voidaan kuvata yhtälöllä (1) (Sędzimir, 2002)



missä A on saostuva metalli, B on liukeneva metalli, a on metallin A stoikiometrinen kerroin, b on metallin B stoikiometrinen kerroin, m on metallin A varaus liuoksessa, n on metallin B varaus liuoksessa ja $a \cdot m = b \cdot n$.

Komplekseja sisältävälle liuokselle stoikiometriaa voidaan kuvata yhtälöillä (2) ja (3) (Sędzimir, 2001). Yhtälö (2) kuvaa kompleksia, jonka muodostava ligandi on anionista tyyppiä L^- eli negatiivisesti varautunutta ja yhtälö (3) kuvaa kompleksia, jossa ligandi on neutraalia tyyppiä L^0 (Sędzimir, 2001).



missä $a \cdot \alpha = b \cdot \beta$; $\alpha = r - m$; $\beta = s - n$; $a \cdot m = b \cdot n$. Jos kompleksia muodostavaa ligandia ei lisätä ylimäärin, esimerkiksi Na- tai K-suolojen muodossa, tällöin $a \cdot r = b \cdot s$.

Systemin olosuhteilla ja prosessimuuttujilla on monenlaisia vaikutuksia sementaatioreaktion termodynamiikkaan, kinetiikkaan sekä muodostuvan saostuman rakenteeseen (Hiskey, 2019). Seuraavissa luvuissa käsitellään teoriasolla termodynamiikkaa ja kinetiikkaa sekä näihin vaikuttavia tekijöitä.

2.2 Termodynamiikka

Termodynamiikka määrittelee sen, mitkä reaktiot ovat mahdollisia. Sementaation termodynaaminen perusta on Gibbsin vapaassa energiassa ja standardielektrodipotentiaalissa. Sementaatioreaktiot ovat heterogeenisiä spontaaneja reaktioita. Reaktiot ovat spontaaneja, kun reaktion Gibbsin vapaa energia on negatiivinen ($\Delta G^\circ < 0$) ja standardielektrodipotentiaalien erotus on positiivinen ($\Delta E^\circ > 0$) (Noubactep, 2010). IUPAC määrittelee, että osareaktiot kirjoitetaan aina pelkistysreaktion suuntaan. Standardielektrodipotentiaalien arvot löytyvät kirjallisuudesta metallien jännitesarjasta, josta on esitetty esimerkki taulukossa 1. Jännitesarjassa on esitetty metallien standardielektrodipotentiaalit E° vedyn suhteen standardiolosuhteissa. IUPAC määrittelee standardiolosuhteissa paineeksi 1 atm, lämpötilaksi 298 K ja konsentraatioksi 1 M (Gold, 1987). Jännitesarjasta voidaan päätellä, että sementaatioreaktio on spontaani, kun sementoiva metalli on taulukossa 1 ylempänä kuin saostuva metalli.

Taulukko 1. Joidenkin sementaatiolle relevanttien metallien standardielektrodipotentialiaaleja (Noubactep, 2010; Lyons, Plisga & Lorenz, 2016).

| Elektrodi | Standardielektrodipotentialiaali E° [V] |
|-------------------------------|---|
| Al^{3+}/Al | -1,660 |
| Zn^{2+}/Zn | -0,763 |
| Fe^{2+}/Fe | -0,440 |
| Cd^{2+}/Cd | -0,403 |
| Ni^{2+}/Ni | -0,250 |
| Pb^{2+}/Pb | -0,126 |
| H^+/H | 0,000 |
| Cu^{2+}/Cu | 0,337 |
| Cu^+/Cu | 0,521 |
| Pb^{4+}/Pb | 0,700 |
| $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ | 0,788 |
| Ag^+/Ag | 0,799 |
| Hg^{2+}/Hg | 0,854 |
| Au^{3+}/Au | 1,498 |
| Au^+/Au | 1,691 |

Sementaatioreaktion ajava voima on potentiaaliero anodin ja katodin välillä. Standardielektrodipotentialien avulla voidaan laskea kennojännite yhtälöllä (4)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{katodi}}^\circ - E_{\text{anodi}}^\circ \quad (4)$$

missä E_{cell} on systeemin kennojännite, E_{katodi}° on jalomman metallin standardielektrodipotentialiaali ja E_{anodi}° on epäjalomman metallin standardielektrodipotentialiaali.

Kun laskettu kennojännite on positiivinen, sementaatio on spontaani kyseisillä metalleilla standardiolosuhteissa. Kun systeemin olosuhteet poikkeavat standardiolosuhteista, osareaktioiden tasapainopotentialit E_A ja E_B voidaan määrittää Nernstin yhtälöllä, joka on esitetty yhtälössä (5)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln(K) \quad (5)$$

missä E° on standardielektrodipotentialiaali, R on yleinen kaasuvakio, T on lämpötila, z on siirtyvien elektronien lukumäärä, F on Faradayn vakio ja K on reaktion tasapainovakio. Esimerkiksi metallille A tasapainovakio $K = \frac{a_A}{a_{A^{m+}}}$,

jossa a_A ja $a_{A^{m+}}$ ovat metallin aktiivisuudet. Puhtaan kiinteän metallin aktiivisuus a_A on tavallisesti yksi.

Systeemin standardioloista poikkeava kennojännite saadaan laskettua, kun yhtälöllä (5) lasketut tasapainopotentiaalit sijoitetaan yhtälöön (4). Jos kennojännite on edelleen positiivinen, systeemi toimii spontaanisti. Nernstin yhtälöstä (5) voidaan päätellä, että tasapainopotentiaalit riippuvat standardielektrodipotentiaaleista, lämpötilasta, osallistuvien metallien aktiivisuuksista tai pitoisuuksista sekä siirtyvien elektronien määrästä. Şęzimir (2001) esittää, että sementaatioreaktion edetessä jalomman metallin pitoisuus pienenee liuoksessa ja epäjalomman pitoisuus kasvaa, kun kyseessä on suljettu systeemi. Täten myös osareaktioiden potentiaalit muuttuvat. Shamsuddin (2021) esittää, että reaktion alkaessa kennojännite pienenee, ja systeemi saavuttaa tasapainon, kun anodisen ja katodisen reaktion potentiaalit ovat yhtä suuret. Tätä potentiaalia tasapainossa kutsutaan sekapotentialiksi E_{mix} . Tasapainotilaa voidaan kuvata yhtälöllä (6), jossa anodisen ja katodisen osareaktion potentiaalit ovat yhtä suuret (Free, 2022)

$$E_A^\circ - \frac{RT}{mF} \ln\left(\frac{a_A}{a_{A^{m+}}}\right) = E_B^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_B}{a_{B^{n+}}}\right) \quad (6)$$

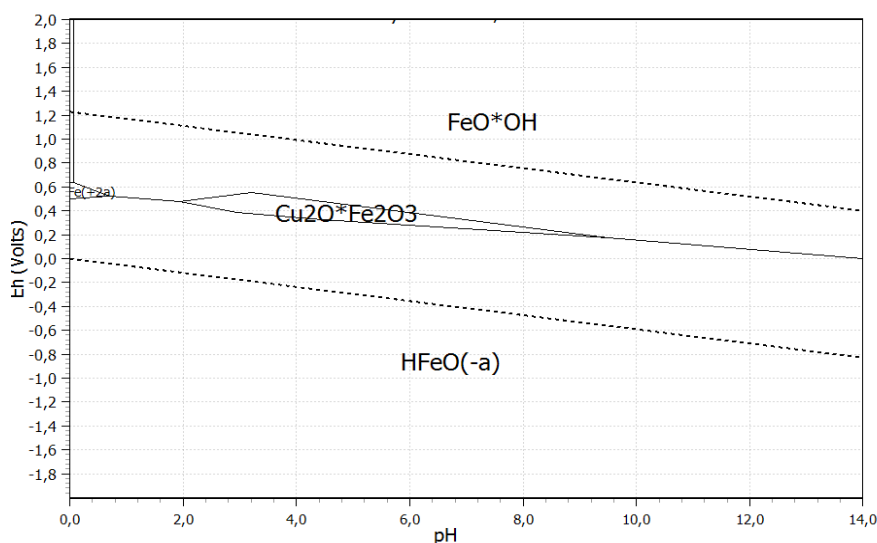
missä E_A° ja E_B° ovat metallien A ja B standardielektrodipotentiaalit.

Todellisissa sementaatioprosesseissa reaktiot eivät kuitenkaan saavuta teoreettista tasapainoa. Esimerkiksi kuparin ja raudan välisessä sementaatioreaktiossa standardiolosuhteissa kennojännite on +0,78 V. Yhtälön (6) avulla voidaan laskea kuparin ja raudan konsentraatioiden suhde tasapainossa potentiaalissa E_{mix} , jossa $E_A = E_B$. Konsentraatioiden suhteeksi saadaan noin 10^{-26} . Tällaista lukuarvoa on käytännössä mahdotonta saavuttaa. Hiskeyn (2019) mukaan todellisissa systeemeissä sementaation avulla alkuperäinen konsentraatio saadaan laskettua vain noin tuhannesosaan. Käytännön prosesseissa tasapainon saavuttamiseen vaikuttavat muun muassa liuoksessa olevat epäpuhtaudet, muodostuvan saostuman ominaisuudet ja reaktioaika.

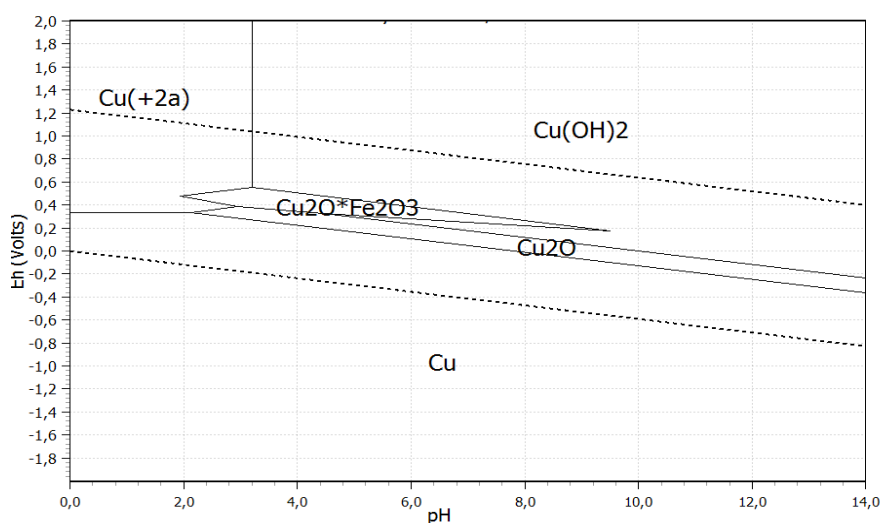
Sementaation selektiivisyys ja tehokkuus riippuu liuoksessa olevista epäpuhtauksista. Shamsuddin (2021) kuvaa, että liuoksessa olevat epäpuhtaudet eli esimerkiksi muut metallit vaikuttavat kennojännitteeseen ja täten saostuvan metallin puhtauteen. Jos esimerkiksi kuparia saostetaan liuoksesta sinkillä, kaikki kuparia jalommat metallit saostuvat ennen kuparia.

Liuoksen ja systeemin olosuhteet vaikuttavat siihen, missä muodossa metalli-ioni esiintyy liuoksessa. Metallioni voi esiintyä liuoksissa kationina, kompleksina tai niukkaliukoisena yhdisteenä. Liuoksen pH vaikuttaa siihen, mitkä yhdisteet ovat stabiileja systeemin olosuhteissa. Näitä yhdisteiden

stabiilisuuksia voidaan tarkastella E–pH-diagrammin avulla. Kuvassa 1 on esitetty E–pH-diagrammi raudalle standardiolosuhteissa kuparin läsnä ollessa liuoksessa. Diagrammista nähdään esimerkiksi se, millaisena yhdisteenä rauta on liuoksessa tietyllä pH:n ja potentiaalın arvolla. Kuvassa 2 on esitetty diagrammi kuparille samassa rauta–kupari-systeemissä. Diagrammeista 1 ja 2 nähdään muun muassa se, että sementoidessa kuparia raudalla liuoksen tulee olla hapanta, jotta kupari ei muodostaisi kupari- tai rautaoksideja. Rautaoksidit voivat muun muassa saostua raudan pinnalle ja estää raudan liukenemisen.



Kuva 1. E–pH-diagrammi Fe–Cu-systeemille standardiolosuhteissa ($[Fe] = [Cu] = 1 \text{ M}$, $p = 1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Luotu ohjelmalla Outotec® HSC Chemistry® 10, moduulilla EpH (versio 10.5.7.3).



Kuva 2. E–pH-diagrammi Cu–Fe-systeemille standardiolosuhteissa ($[Fe] = [Cu] = 1 \text{ M}$, $p = 1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Luotu ohjelmalla Outotec® HSC Chemistry® 10, moduulilla EpH (versio 10.5.7.3).

2.2.1 Tavalliset suolaliuokset

Tavallisissa suolaliuoksissa metalli-ionit esiintyvät liuoksessa hydratoituneina kationeina. Sementaatiota käytetään usein laimeille liuoksille. Laimeat liuokset käyttäytyvät usein ideaaliliuosten tapaan, jolloin aineiden aktiivisuudet ovat suoraan verrannollisia niiden konsentraatioihin (Free, 2022). Tästä syystä sementaation termodynamiikkaan liittyvissä laskuissa voidaan olettaa, että metallien aktiivisuudet ovat yhtä suuret kuin niiden konsentraatit (Şeđzimir, 2001). Tällä oletuksella yhtälön (6) tasapainoehdosta saadaan yhtälö (7), jolla voidaan laskea tasapainokonsentraatit lämpötilassa 298 K (Hiskey, 2019)

$$c_B = \frac{n}{m}(c_A^0 - c_A) \quad (7)$$

missä c_A ja c_B ovat metallien A ja B tasapainokonsentraatioita, c_A^0 on jalomman metallin A alkukonsentraatio.

2.2.2 Kompleksiliuokset anionisella ligandityypillä

L^- -tyyppin ligandi, eli anioninen ligandi on negatiivisesti varautunut ioni tai molekyyli, joka muodostaa kompleksisidoksen keskusatomien kanssa. Tyypillisiä anionisia ligandeja ovat syanidi-ioni (CN^-) ja kloridi-ioni (Cl^-).

Anionisia ligandeja sisältävien kompleksiliuosten tasapainokonsentraatioiden esitetään riippuvan muun muassa ligandien pitoisuuksista (Şeđzimir, 2001). Kompleksiliuoksissa metallia esiintyy sekä komplekseihin sitoutuneena että hydratoituneina kationeina. Tasapainokonsentraatioita ei voida laskea kompleksien tapauksessa samalla tavalla kuin tavallisilla suolaliuoksilla, sillä laskennallinen metallipitoisuus poikkeaa huomattavasti analyytisesti määritetystä konsentraatiosta. Analysoitu konsentraatio sisältää sekä vapaiden ionien että komplekseissa olevien ionien pitoisuuden (Şeđzimir, 2001).

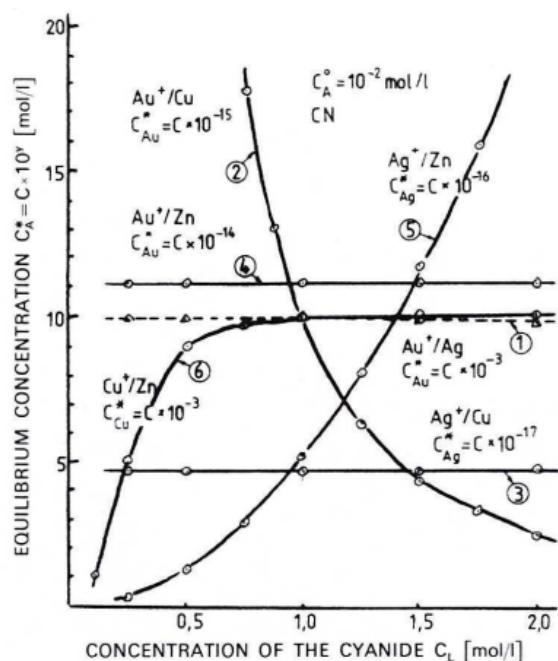
Kompleksien tasapainovakioita lämpötilassa 298 K voidaan kuvata yhtälöillä (8) ja (9) (Şeđzimir, 2001)

$$K_A = \frac{[A^{m+}L_r^-]^{\alpha-}}{[A^{m+}][L^-]^r} = \frac{c_A - [A^{m+}]}{[A^{m+}][L^-]^r} \quad (8)$$

$$K_B = \frac{[B^{n+}L_s^-]^{\beta-}}{[B^{n+}][L^-]^s} = \frac{c_B - [B^{n+}]}{[B^{n+}][L^-]^s} \quad (9)$$

missä c_A ja c_B ovat metallien A ja B analysoituja tasapainokonsentraatioita.

L^- -tyyppisten kompleksiliuosten tasapainoon vaikuttavia tekijöitä ovat saostettavan metallin alkukonsentraatio, standardielektrodipotentiaalit, kompleksoivan ligandin konsentraatio sekä prosessiin osallistuvien kompleksien tasapainovakiot (Sędzimir, 2001). Kompleksoivan ligandin konsentraatio vaikuttaa eri tavoin eri metallien tasapainokonsentraatioon. Esimerkiksi syanidia sisältävissä liuoksissa syanidikonsentraation kasvu voi joko kasvattaa tai pienentää metallin tasapainokonsentraatiota, tai pitää sen muuttumattomana (Sędzimir, 2001). Kuvassa 3 on esitetty Sędzimirin (2001) laatima kuvaaja tasapainokonsentraatiosta syanidikonsentraation funktiona.



Kuva 3. Tasapainokonsentraation riippuvuus syanidikonsentraatiosta eri metalleilla (Sędzimir, 2001).

2.2.3 Kompleksiliuokset neutraalilla ligandityypillä

Ligandityyppi L^0 tarkoittaa varaukseltaan neutraalia ionia tai molekyyliä, joka muodostaa keskusatomien kanssa kompleksi-ionin. Neutraaleja ligandeja ovat muun muassa ammoniakki (NH_3) ja vesi (H_2O). Neutraalien ligandien tapauksessa kompleksien tasapainovakiot lämpötilassa 298 K voidaan myös laskea yhtälöillä (8) ja (9), kuten anionisten ligandien tapauksessa.

Sędzimir (2001) esittää, että ammoniakkia sisältävissä kompleksiliuoksissa tasapainokonsentraatio riippuu saostuvan metallin alkukonsentraatiosta, mutta ei ammoniakkin konsentraatiosta.

2.3 Kinetiikka

Tässä kappaleessa käsitellään sementaation kinetiikkaa eli reaktionopeutta ja siihen liittyviä keskeisimpiä yhtälöitä. Sementaatioprosessi koostuu useasta eri vaiheesta ja jokaisella vaiheella on erilainen vaikutus reaktionopeuteen. Sementaatioprosessin yleisiä vaiheita on kolme: ensimmäisessä vaiheessa liuoksessa olevat metalli-ionit kulkeutuvat diffuusiokerroksen läpi kiinteään metallin reaktiorajapinnalle. Toisena vaiheena on sähkökemiallinen reaktio, jossa valenssielektronit siirtyvät ja jalompi metalli pelkistyy ja epäjalompi metalli hapettuu. Kolmannessa vaiheessa hapettuneet metalli-ionit kulkeutuvat reaktiorajapinnalta bulkkiliuokseen. Saostuneen metallin rakenne vaikuttaa eri tavoin reaktion kinetiikkaan. Muodostuva rakenne voi olla esimerkiksi huokoinen, tiivis ja yhtenäinen tai dendriittinen. Aineensiirto huokoisessa rakenteesta on nopeampaa kuin tiiviissä ja yhtenäisessä rakenteesta. Tiivis rakenne voi hidastaa reaktion etenemistä tai jopa estää sen (Shamsuddin, 2021).

2.3.1 Polarisaatio

Yleisiä sähkökemian liittyviä polarisaatiotyyppisiä on kolme: aineensiirtopolarisaatio, aktivaatiopolarisaatio sekä ohminen polarisaatio (McCafferty, 2010). McCafferty (2010) kuvaa, että polarisaatio tarkoittaa sähkövirran aiheuttamaa muutosta elektrodin potentiaalissa, eli elektrodin poikkeutusta tasapainopotentiaalistaan. Sementaatiossa tärkeimmät kinetiikkaan vaikuttavat polarisaatiotyyppit ovat aineensiirtopolarisaatio ja aktivaatiopolarisaatio. Sementaatioprosessin hitain vaihe määrittää prosessin kokonaisnopeuden, eli hitain vaihe on se, joka kontrolloi reaktionopeutta (Şeđzimir, 2002). Nämä hitaimmat vaiheet ovat useimmiten joko aineensiirto tai varauksen siirto.

Aineensiirtopolarisaatio

Sementaatiossa esiintyvää aineensiirtoa on kolmea tyyppiä: diffuusio, migraatio ja konvektio (Shamsuddin, 2021). Diffuusion ajavana voimana on konsentraatiogradientti, migraatiossa sähkökentän voimakkuus ja konvektiossa fluidin virtauksen aiheuttama konsentraatiogradientti. Sementaation kannalta merkittävin aineensiirtomekanismi on kuitenkin diffuusio, joten tulevissa kappaleissa keskitytään sen vaikutukseen sementaation reaktionopeuteen. Aineensiirtopolarisaation voi aiheuttaa muun muassa pitoisuusero bulkkiliuoksen ja elektrodin pinnan välillä.

Aktivaatiopolarisaatio

Varauksensiirrossa reaktionopeuteen vaikuttava tekijä on aktivaatiopolarisaatio. Aktivaatiopolarisaatio aiheutuu hitaasta elektrodireaktiosta, joka aiheuttaa poikkeuksen tasapainopotentiaalista (McCafferty, 2010). Tähän elektrodireaktioon liittyy useita vaiheita, ja polarisoituminen aiheutuu siitä, että jokin näistä reaktiovaiheista on hitain, jolloin se kontrolloi reaktionopeutta (McCafferty, 2010). Esimerkiksi raudan hapettumisreaktiossa aktivaatiopolarisaatio kasvattaa elektrodin potentiaalia silloin, kun rauta luovuttaa elektroneja nopeammin kuin rauta-atomi poistuu matriisista. Tällöin metallin rajapinnalle muodostuu positiivinen varaus, jolloin rauta polarisoi-tuu anodiseen suuntaan.

Ylipotentiaali

Edellä kuvattuja elektrodin poikkeuksia tasapainopotentiaalista voidaan kuvata termillä yli potentiaali η . Negatiivinen yli potentiaali kuvaa pienempää potentiaalia kuin tasapainopotentiaali ja positiivinen taas vastaavasti suurempaa potentiaalia kuin tasapainopotentiaali (Free, 2022). Negatiivinen yli potentiaali aiheuttaa katodisen nettoreaktion ja positiivinen yli potentiaali anodisen. Sementaatioilmiössä liuoksesta saostuvan metallin reaktio polarisoi-tuu katodiseen suuntaan ja kiinteään liukenevan metallin reaktio anodiseen suuntaan. Yli potentiaali on esitetty yhtälössä (10)

$$\eta = E - E_{eq} \quad (10)$$

missä E kuvaa systeemin vallitsevaa potentiaalia ja E_{eq} kuvaa osareaktion tai elektrodin tasapainopotentiaalia. Esimerkiksi metallille A voidaan merkitä $E_{eq} = E_A$.

Aktivaatioenergia ja reaktionopeus

Free (2022) mukaan aktivaatioenergian suuruuden perusteella voidaan arvioida systeemin reaktionopeutta kontrolloivaa mekanismia. Diffuusion kontrolloimissa systeemeissä aktivaatioenergiat ovat usein matalia, yleensä alle 15 kJ/mol (Free, 2022). Varauksensiirtoreaktion kontrolloidessa aktivaatioenergiat ovat paljon suurempia. Mitä suurempi on aktivaatioenergia, sitä voimakkaammin reaktionopeus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Kuitenkin diffuusion kontrolloimissa systeemeissä lämpötilan nousu ei vaikuta reaktionopeuden kasvuun yhtä paljon kuin varauksensiirron kontrolloimissa (Free, 2022).

Kemiallisen reaktion reaktionopeutta voidaan arvioida Arrheniuksen yhtälön avulla, joka on esitetty yhtälössä (11) (Laubertová ym., 2021)

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (11)$$

missä k on reaktionopeusvakio, A on frekvenssitekijä ja E_a on aktivaatioenergia.

Sędzimirin (2002) mukaan kosketuksissa olevilla metalleilla on sama potentiaali. Kun jalompi metalli saostuu kiinteän epäjalomman metallin pinnalle, niin metalleilla on sama potentiaali. Saostunut metalli johtaa sähköä, jolloin pelkistyminen voi tapahtua myös saostuman pinnalla ja täten saostuman kasvaessa reaktiopinta-ala kasvaa. Reaktiopinta-alan kasvun myötä reaktionopeus aluksi kasvaa ja reaktion edetessä alkaa hidastumaan jalomman metallin konsentraation pienentyessä. Koska sementaatioreaktio tapahtuu ilman ulkoista virtalähdettä, anodinen ja katodinen osareaktio etenevät samaa nopeutta. Sementaatioreaktiot noudattavat useimmiten ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusyhtälöitä (Hiskey, 2019).

Seuraavissa kappaleissa käsitellään varauksensiirron ja aineensiirron vaikutuksia reaktionopeuteen sekä lisäksi näiden mekanismien yhteisvaikutusta siihen.

2.3.2 Varauksensiirron kinetiikkaa

Aktivaatiopolarisaatiota on sekä anodista että katodista. Polarisaatio aiheutuu molemmissa tapauksissa elektronien määrän muutoksesta elektrodin pinnalla, jolloin potentiaali joko kasvaa tai pienenee. Varauksensiirron kinetiikkaa voidaan tarkastella muun muassa virrantiheyksien ja yli potentiaalien avulla.

Itseisvirrantiheys

Dynaamisessa tasapainotilassa olevan systeemin reaktionopeutta kuvaa itseisvirrantiheys i_0 . Tasapainossa virrantiheydet ovat yhtä suuria anodiselle ja katodiselle osareaktiolle, mutta ne ovat vastakkaismerkkisiä (Free, 2022). Esimerkiksi tasapainotilassa kuparin hapettuminen ja pelkistyminen tapahtuvat samalla nopeudella, eli samalla itseisvirrantiheydellä. Itseisvirrantiheys on konsentraation, lämpötilan ja reaktionopeusvakion funktio, joka on esitetty yhtälössä (12) (Free, 2022)

$$i_0 = z \cdot F \cdot k \cdot c_B^{\alpha_a} \cdot c_A^{\alpha_c} \quad (12)$$

missä α_a on anodinen varauksensiirtokerroin ja α_c on katodinen varauksensiirtokerroin.

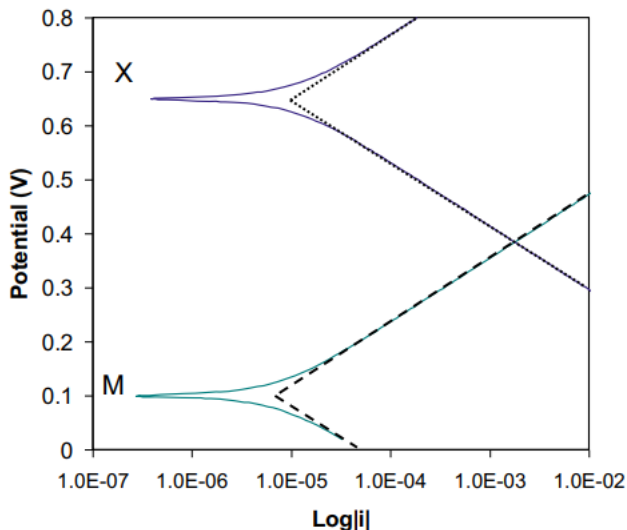
Tafelin yhtälö

Varauksensiirron kontrolloidessa reaktionopeutta yli potentiaalia voidaan tarkastella Tafelin yhtälön avulla, joka on esitetty yhtälössä (13). Yhtälöllä voidaan laskea sekä anodisen että katodisen osareaktion yli potentiaalit. Tafelin yhtälö osoittaa, että yli potentiaali on suoraan verrannollinen virrantiheyden logaritmiin (Free, 2022).

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (13)$$

missä anodille: $a = -\frac{2,303 RT}{\alpha_a z F} \log(i_0)$ ja $b = \frac{2,303 RT}{\alpha_a z F}$
katodille: $a = \frac{2,303 RT}{\alpha_c z F} \log(i_0)$ ja $b = -\frac{2,303 RT}{\alpha_c z F}$

Osareaktioiden potentiaaleja virrantiheyden funktiona kuvataan polarisaatiokäyrillä. Kuvassa 4 on esitetty esimerkki E vs. $\log(i)$ -kuvaajasta kahdelle metallille X ja M (Free, 2022). Kuvaajassa kasvavat käyrät kuvaavat anodisia käyriä ja laskevat käyrät katodisia käyriä. Tafelin yhtälön mukaiset käyrät on kuvattu tässä kuvaajassa katkoviivoilla. Kuten kuvaajasta nähdään, anodisen käyrän kulmakerroin saa positiivisia arvoja ja katodisen kulmakerroin negatiivisia.



Kuva 4. E vs. $\log(i)$ -kuvaaja (Free, 2022). Katkoviivat esittävät Tafelin yhtälön mukaisia käyriä.

2.3.3 Aineensiirron kinetiikkaa

Diffuusion ajavana voimana on ionien konsentraatioero bulkkiliuoksen ja reaktiorajapinnan välillä. Sementaatiossa diffuusiota tapahtuu bulkkiliuoksessa, diffuusiokerroksessa sekä muodostuvassa kiinteässä metallikerroksessa. Diffuusiokerros tarkoittaa aluetta kiinteän pinnan läheisyydessä, missä ioneihin ei vaikuta bulkkiliuoksessa tapahtuva konvektio. Konvektio bulkkiliuoksessa vaikuttaa kuitenkin tämän diffuusiokerroksen paksuuteen. (Sędzimir, 2002). Reaktion edetessä reaktio hidastuu, koska reaktiotuotekerroksen paksuus kasvaa, jolloin epäjalomman metalli-ionin matka bulkkiliuokseen pitenee. Liunneen epäjalomman metallin pitoisuus kasvaa reaktiorajapinnalla, jolloin ionit alkavat siirtymään bulkkiliuokseen konsentraatioeron avulla.

Diffuusio liuoksessa

Diffuusionopeuteen liuoksessa vaikuttaa rajavirrantiheys i_{lim} . Se on suurin virrantiheys, eli suurin nopeus, jonka reaktio voi saavuttaa. Kun systeemin virrantiheys alkaa lähestyä rajavirrantiheyttä, aineensiirtopolarisaatio alkaa vaikuttamaan reaktionopeuteen voimakkaammin. Tällöin koko systeemin reaktionopeutta kontrolloi ionien diffuusio liuoksessa. Rajavirrantiheys on esitetty yhtälössä (14) (Free, 2022)

$$i_{lim} = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot c}{\delta} \quad (14)$$

missä D on diffuusiokerroin, c on liunneen aineen konsentraatio ja δ on diffuusiokerroksen paksuus.

Diffuusio huokoisen kerroksen läpi

Diffuusio huokoisen metallikerroksen läpi oletetaan olevan hitaampaa kuin diffuusio bulkkiliuoksessa, koska kiinteän metallin rakenne hidastaa ionien kulkua rakenteessa. Laskettaessa diffuusion suuruutta metallikerroksen läpi voidaan olettaa pienempi diffuusio kertoimen arvo tai suurempi diffuusiokerroksen paksuus.

2.3.4 Yhdistetty varauksensiirron ja aineensiirron kinetiikka

Useimmissa sementaatioreaktioissa reaktionopeus ei ole puhtaasti aineensiirron tai varauksensiirron kontrolloimaa, vaan näillä molemmilla mekanismeilla on vaikutusta. Edellisissä kappaleissa käsitellyt aktivaatio- ja aineensiirtopolarisaatioiden yhtälöt voidaan yhdistää yhtälöksi (15), jolla voidaan laskea systeemin ylipotentiaali.

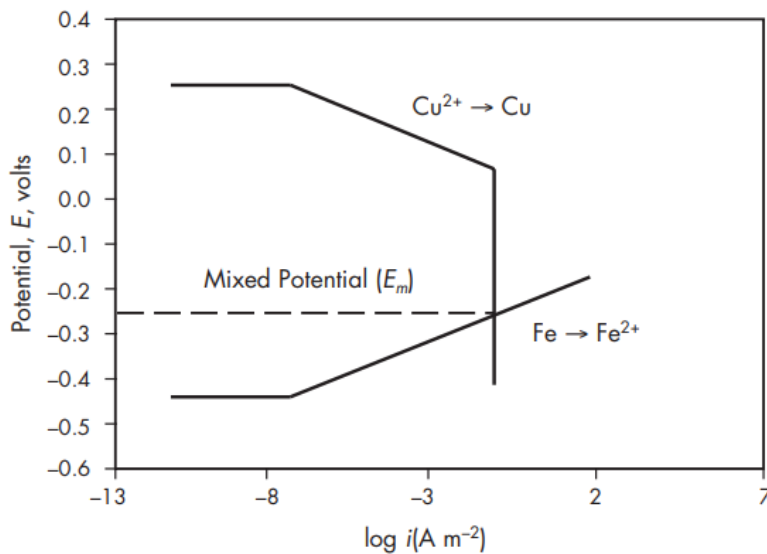
$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \cdot \left[\ln \left(\frac{i}{i_0} \right) + \ln \left(\frac{i_{lim}}{i_{lim} - i} \right) \right] \quad (15)$$

Myös virrantiheyden laskemiseen voidaan käyttää yhdistettyä yhtälöä, joka on esitetty yhtälössä (16)

$$i = \frac{i_0 \cdot 10^{\eta/b} \cdot i_{lim}}{i_0 \cdot 10^{\eta/b} + i_{lim}} \quad (16)$$

Jos systeemin rajavirrantiheys on pieni, niin diffuusiolla on suurempi vaikutus reaktiokinetiikkaan. Jos taas rajavirrantiheys on suuri, sen vaikutus jää pienemmäksi, jolloin reaktiota kontrolloi varauksensiirto.

Kun sementaatioreaktio saavuttaa tasapainon, anodinen ja katodinen reaktio saavuttavat saman virrantiheyden i ja sekapotentiaalin E_{mix} . Tämä vastaa E vs. $\log(i)$ -kuvaajassa kohtaa, jossa katodinen ja anodinen käyrä leikkaavat. Kuvassa 5 on esitetty E vs. $\log(i)$ -kuvaaja raudan ja kuparin välisestä hapeutus–pelkistys-reaktiosta (Hiskey, 2019). Kuvaajassa kuparin katodisen käyrän pystysuora osuus kuvaa rajavirrantiheyttä.



Kuva 5. Evans diagrammi Cu–Fe-systeemille, jossa $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ M (Hiskey, 2019).

3 Sementaation laitetekniikkaa

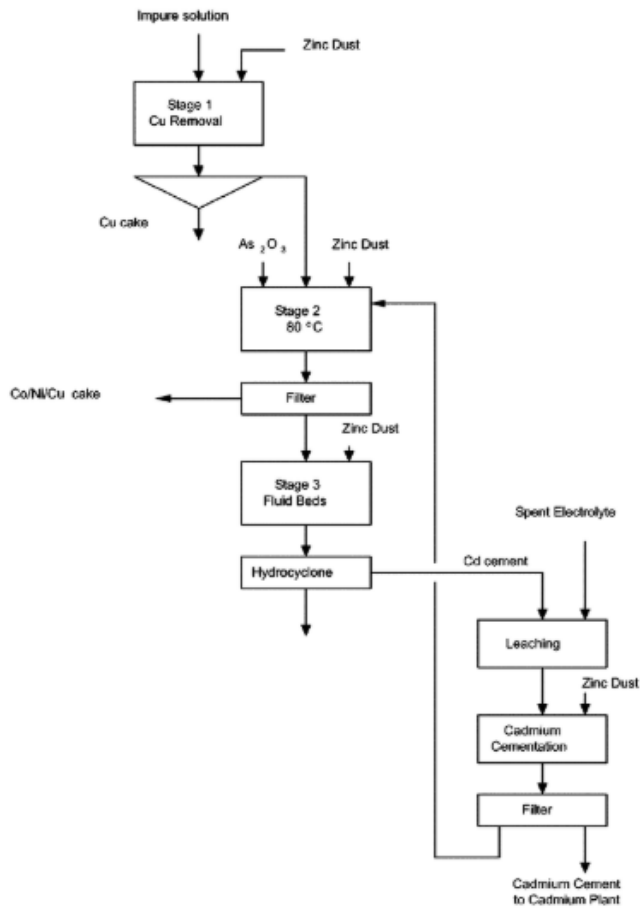
Tässä kappaleessa käsitellään lyhyesti sementaatiossa käytettyjä laitteistoja ja sementaation toteutusta teollisessa mittakaavassa. Sementaatio toteutetaan yleensä erilaisissa reaktoreissa. Yleisimpiä käytettäviä reaktoreita ovat sekoitusreaktorit ja petireaktorit. Ne voivat olla joko jatkuvatoimisia tai panosreaktoreita. Sementointi tapahtuu usein niin, että sementoivaa metallia lisätään liuokseen tai ajetaan puhdistettava liuos metallipatjan läpi (Shamsuddin, 2021). Reaktoreissa voidaan käyttää sekoitusta muun muassa parantamaan reaktionopeutta, sillä sekoitus vaikuttaa diffuusiokerroksen paksuuteen. Myös kaasusumutusta voidaan käyttää parantamaan reaktionopeutta ja sen on todettu olevan jopa tehokkaampi ja taloudellisempi tapa kuin mekaanisen sekoituksen (Nosier & Sallam, 2000).

Metallien talteenotto

Sementaatiolla voidaan ottaa jaloja metalleja talteen liuoksista esimerkiksi sinkki- tai alumiinijauheen avulla. Jaloja metalleja saadaan primäärisistä tai sekundäärisistä lähteistä, kuten kierrätetyistä metalliromuista. Esimerkiksi kuparia voidaan sementoida liuoksesta rautajauheen avulla. Kuparin sementointi suoritetaan usein kiintopeti- tai leijupetireaktorissa (Gros, Baup & Arousseau, 2008).

Liuospuhdistus

Liuospuhdistusta tehdään esimerkiksi sinkkielektrolyytille ennen elektrolyysiprosessia. Sementointi tapahtuu usein kolmessa vaiheessa, jossa on kolme erillistä sekoitusreaktoria sarjassa (Nelson, Wang, Demopoulos & Houlachi, 2000). Reaktoreihin lisätään sinkkijauhetta sekä mahdollisia aktivaattoreita parantamaan reaktionopeutta ja saostumista (Raghavan, Mohanan & Verma, 1999). Reaktoreissa voidaan käyttää myös inerttejä kaasuja, kuten typpeä tai argonia ehkäisemään hapen reaktioita prosessin aikana. Reaktoreita ajetaan eri lämpötiloissa, sillä sopiva reaktorin lämpötila riippuu saostettavasta metallista. Prosessissa käytetään myös erilaisia suodattimia ja hydrosykloneja erottelemaan liuoksesta saostetut metallit. Kuvassa 6 on esitetty yleinen prosessikaavio Outokumpu Oyj:n sementaatioprosessista (Sinclair, 2005).



Kuva 6. Yleinen Outokumpu Oyj:n sinkkielektrolyytin puhdistusprosessi (Sinclair, 2005).

Jäteveden puhdistus

Teollisuudessa käytetään paljon raskasmetalleja eri sovelluksissa, jolloin osa raskasmetalleista päätyy myös prosessien jätevesiin. Raskasmetallit aiheuttavat monia ongelmia ympäristölle (Nosier & Sallam, 2000). Sementaatiolla voidaan puhdistaa näitä prosessivesiä ja ottaa talteen myös arvokkaita metalleja. Yksi laajasti käytetty raskasmetalli on lyijy, jota voidaan ottaa talteen raudan avulla esimerkiksi kiintopetireaktorissa (Nosier & Sallam, 2000).

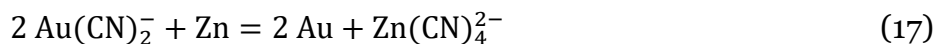
4 Kullan talteenotto syanidiliuoksesta

Tässä kappaleessa esitellään kullan talteenottoprosessia sekä erilaisten prosessimuuttujien vaikutuksia systeemin tasapainoon ja kinetiikkaan. Kullan talteenotto hydrometallurgisilla keinoilla kattaa yli 90 % kullan kokonaistuotannosta maailmanlaajuisesti (Kim, J., Kim, R. & Han, K., 2024). Kultaa tuotetaan vuodessa noin 3100 tonnia ja jatkuva kysynnän kasvu tekee tehokkaasta kullan talteenotosta entistä tärkeämpää (Kim ym., 2024). Kultaa on jalostettu jo muinaisista ajoista lähtien ja sitä on aiemmin otettu talteen muun muassa kulta-amalgaamina elohopean avulla. Nykyään kultaa saadaan primäärituotannon lisäksi esimerkiksi perusmetallien tuotannon sivuvirroista, sähkö- ja elektroniikkaromusta sekä erilaisista jätevirroista (Kim ym., 2024).

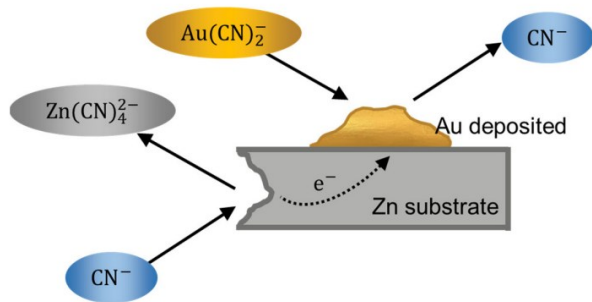
4.1 Syanidiliuoksen käsittely

Nykyisin kullan talteenotossa yhtenä menetelmänä käytetään Merrill–Crowe-prosessia, joka on kehitetty 1900-luvun alussa (Chi, Fuerstenau & Marsden, 1997). Kyseinen prosessi on paranneltu versio alkuperäisestä menetelmästä, joka on 1800-luvulla keksitty MacArthur–Forrest-prosessi. Merrill–Crowe-menetelmässä otetaan kulta talteen laimeasta syanidia sisältävästä alkaliliuoksesta käyttämällä sinkkijauhetta pelkistämiseen ja tyhjää ilman poistoon. Tätä prosessia käytetään yleensä jauhatus- tai liuotusprosessien jälkeisiin neste–kiinteä-erotuksen tuottamiin liuoksiin tai kasaliuotuksesta saatuihin liuoksiin (Mpinga, Bradshaw, Akdogan, Snyders & Eksteen, 2014). Yleisin pelkistimenä käytetty metalli on sinkki, mutta myös esimerkiksi alumiinia ja kuparia voidaan käyttää.

Prosessissa tapahtuvaa reaktiota voidaan kuvata yhtälöllä (17) (Shamsuddin, 2021)



Syanidiliuoksessa kulta ja sinkki esiintyvät pääasiassa kompleksimuodossa. Puhdas kulta saostuu kiinteiden sinkkipartikkelien pinnalle ja liuokseen vapautuu sinkki- ja syanidi-ioneja muodostaen kompleksi-ioneja. Kuvassa 7 on esitetty yksinkertaistettu kuvaus Merrill–Crowe-prosessin reaktiosta.



Kuva 7. Merrill–Crowe-prosessin kuvaus (Kim ym., 2024).

Merrill–Crowe-prosessin hyötyjä ovat muun muassa sen yksinkertaisuus sekä helppo ohjattavuus ja säädeltävyys (Mpinga ym., 2014). Sementaatio ei myöskään vaadi ulkoista virtalähdettä ja prosessi suoritetaan usein alhaisissa lämpötiloissa ja ilmanpaineessa. Prosessissa huonoja puolia ovat muun muassa syanidin käyttö. Syanidi on reaktiivinen aine ja muodostaa helposti erilaisia yhdisteitä, jotka ovat myrkyllisiä ihmisille ja ympäristölle. Vaihtoehtoisia turvallisempia aineita on tutkittu paljon, muun muassa tiosulfaattia ja tioureaa (Kim ym., 2024).

4.2 Prosessimuuttujien vaikutus termodynamiikkaan ja kineetiikkaan

Kullan talteenottoa on tutkittu paljon. Tutkimusten ja erilaisten kokeiden avulla on tunnistettu liuosolosuhteista tekijöitä, jotka vaikuttavat merkittävästi prosessin tasapainoon ja reaktionopeuteen. Näitä tekijöitä ovat muun muassa liuennut happi, pH, syanidikonsentraatio, aktivaattorit, epäpuhtaudet sekä sinkkijauheen määrä ja partikkelikoko. Näitä prosessimuuttujia säätelemällä ja oikeat olosuhteet valitsemalla pystytään vaikuttamaan prosessin tehokkuuteen ja saantoon.

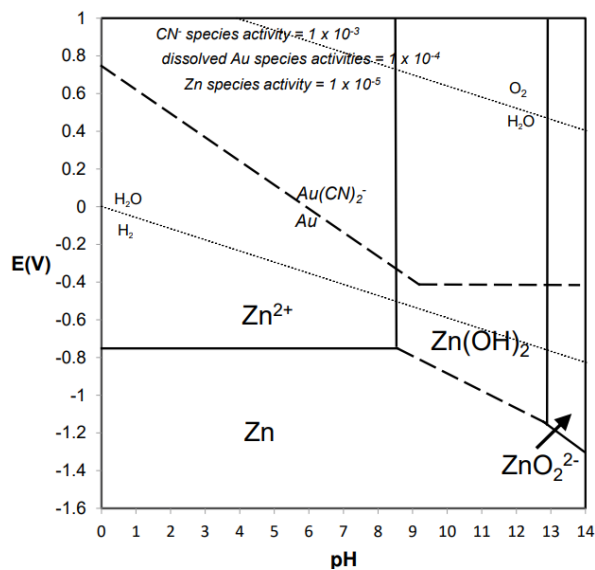
4.2.1 Liuennut happi

Tehokkaan sementaation saavuttamiseksi pitäisi pyrkiä poistamaan happi liuoksesta (Shamsuddin, 2021). Hapella on korkea hapetuspotentiaali happamissa liuoksissa, mikä estää tai hidastaa haluttujen metallien saostumista. Happi muodostaa systeemiin toisen katodireaktion, joka on kilpaileva reaktio kullan saostumisen kanssa. Happi voi liuottaa sinkkiä ja itse pelkistyä, jolloin kulta ei saostu liuoksesta. Epätoivotut sivureaktiot nostavat myös turhaan sinkin kulutusta, mikä pienentää prosessin taloudellista tehokkuutta.

Merrill–Crowe-prosessissa käytetään tyhjää hapenpoistoon. Kim ym. (2024) kertoo, että liuoksen happipitoisuuden tulisi olla alle 0,5 ppm tehokkaan sementaation saavuttamiseksi.

4.2.2 pH

Kullan talteenotossa yhtenä prosessimuuttujana on liuoksen pH. Kuvassa 8 on esitetty Freen (2022) laatima E–pH-diagrammi, josta voidaan nähdä yhdisteiden stabiilisuusalueet. Diagrammista nähdään, että sinkkihydroksidi on stabiilimpaa korkeammassa pH:ssa, kun aineiden aktiivisuudet ovat seuraavat: $a_{\text{CN}^-} = 10^{-3}$, $a_{\text{Au}} = 10^{-4}$ ja $a_{\text{Zn}} = 10^{-5}$.



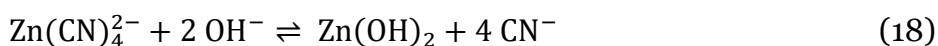
Kuva 8. E–pH-diagrammi sinkille, syanidille ja kullalle, kun $T = 25 \text{ °C}$ (Free, 2022).

Huomattavan happamassa liuoksessa vedynkehitys voi olla myös kilpaileva katodinen reaktio (Shamsuddin, 2021). Koska liuoksessa on syanidia, happamissa olosuhteissa voi muodostua myrkyllistä syaanivetyä HCN. Tästä syystä pH:n tulee olla riittävän korkea, jotta syaanivetyä ei muodostuisi. Merrill–Crowe-prosessissa säädellään pH:ta esim. natriumhydroksidilla, sillä liuottimena toimii usein natriumsyanidi NaCN.

4.2.3 Syanidikonsentraatio

Sędzimir (2001) esittää, että syanidikonsentraatiolla ei ole vaikutusta kullan tasapainokonsentraatioon, kuten on esitetty kuvassa 3. Syanidikonsentraatiolla on kuitenkin huomattava vaikutus kullan talteenotto-prosessissa. Korkeampi syanidikonsentraatio vähentää sinkkihydroksidin Zn(OH)_2 muodostumista (Chi ym., 1997). Sinkkihydroksidi on niukkaliukoinen yhdiste, joka voi muodostaa eristävän kerroksen sinkkianodin pinnalle ja estää tai hidastaa kullan saostumista. Sinkkihydroksidin muodostuminen myös kasvattaa sinkin kulutusta, joka pienentää prosessin tehokkuutta. Syanidikonsentraation

kasvaessa pH-alue sinkkihydroksidin muodostumiselle pienenee (Chi ym., 1997). Kuitenkin Chi ym. (1997) esittää, että liian suuri syanidikonsentraatio laskee sinkin liukenemistehokkuutta, koska sinkin kulutus kasvaa. Tarkastelemalla tasapainoyhtälöä (18) nähdään, että syanidikonsentraation kasvaessa sinkki muodostaa enemmän syanidin kanssa komplekseja, jolloin muodostuu vähemmän sinkkihydroksidia (Mpinga ym., 2014).



4.2.4 Aktivaattorit

Prosessiin voidaan lisätä erilaisia hyvin liukenevia lyijysuoloja prosessin tehostamiseksi. Lyijy kasvattaa sinkin liukenemistä ja estää myös sinkkihydroksidin muodostumista alhaisemmillä syanidikonsentraatioilla (Chi ym., 1997). Chin ym. (1997) mukaan lyijyionit nostavat sinkin passiivialueen virrantiheyttä. Lyijyionit pelkistyvät sinkkianodin pinnalle, jolloin saostunut lyijy lokalisoi kultasaostuman muodostumista. Tällöin saostuma ei peitä kokonaan sinkin pintaa (Chi ym., 1997).

Usein prosessiin lisätään lyijyä suhteessa 1:20 tai 1:10 suhteessa sinkkiin (Marsden & House, 2006). Lyijyllä on myös suuri ylienergia vedyn kehittymiselle, jolloin se vähentää vedyn kehittymistä (Mpinga ym., 2014). Tämä parantaa tehokkuutta, koska tällöin vedynkehitys ei toimi kilpailevana kato-direaktiona.

4.2.5 Epäpuhtaudet

Tehokkaan sementaation saavuttamiseksi kiinteät partikkelit tulee poistaa liuoksesta niin, että niiden pitoisuus on alle 1 ppm (Mpinga ym., 2014). Epäpuhtauksista etenkin sulfidi-ionit sekä arseenin ja antimonin liukenevat yhdisteet aiheuttavat pienilläkin pitoisuuksilla haittaa kullan sementaatioprosessille (Mpinga ym., 2014).

4.2.6 Sinkkijauheen määrä ja partikkelikoko

Sinkkijauhetta tulee lisätä prosessiin ylimäärin, sillä sinkkiä kuluu prosessissa muihinkin reaktioihin kuin vain kullan pelkistämiseen. Suurempi sinkkijauheen määrä kasvattaa myös reaktionopeutta. Jauhetta lisätään usein 5–30 kertaisesti stoikiometriseen määrään verrattuna (Marsden & House, 2006).

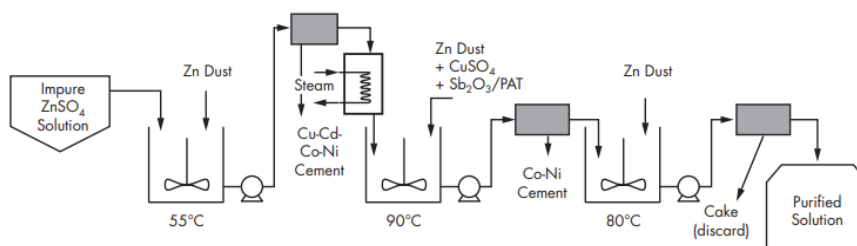
Partikkelikoko on myös tärkeä reaktionopeuteen vaikuttava tekijä, sillä pienentämällä partikkelikokoa saadaan suurempi reaktiopinta-ala, jolloin reaktiot voivat edetä nopeammin.

5 Sinkkisulfaattiliuoksen käsittely

Sementaatio on tärkeä prosessivaihe sinkin jalostuksessa. Sinkkirikasteen liuotuksen jälkeen puhdistetaan liuoksen epäpuhtaudet ennen sinkin talteenottoelektrolyysiä. Sinkkisulfaattiliuoksesta tulee poistaa suurin osa epäpuhtauksista, eli muista metalleista. Sementaatiolla poistetaan liuoksesta muun muassa kupari, nikkeli, koboltti ja kadmium. Nämä metallit ovat sinkkiä jalompia metalleja, joten ne aiheuttavat ongelmia elektrolyysiprosessissa ja tuotteen laadussa. Sementaation avulla epäpuhtaudet saadaan poistettua elektrolyytistä tehokkaasti. Liuospuhdistuksessa lisätään liuokseen puhdasta sinkkijauhetta, joka saostaa liuoksesta jalommat metallit pois spontaanisti ilman ulkoista virtalähdettä.

5.1 Sinkkielektrolyytin puhdistus

Suurin osa maailman sinkistä tuotetaan elektrolyysin avulla sinkkisulfaattiliuoksesta. Sinkkielektrolyytin puhdistus onkin erittäin tärkeä vaihe, jotta elektrolyysi voidaan toteuttaa mahdollisimman energiatehokkaasti ja korkealla tuotteen laadulla. Sinkkielektrolyytin puhdistus toteutetaan yleensä muutamassa vaiheessa. Yksi käytössä oleva menetelmä on niin sanottu kylmä—kuuma-menetelmä, jonka kaavio on esitetty kuvassa 9 (Raghavan ym., 1999). Tässä menetelmässä liuoksesta poistetaan ensin alhaisemmissa lämpötiloissa jaloimmat metallit, kuten hopea ja kupari. Seuraavassa vaiheessa poistetaan korkeammassa lämpötilassa muun muassa nikkeli ja koboltti ja viimeisessä vaiheessa alhaisemmassa lämpötilassa kadmium (Hiskey, 2019).



Kuva 9. Sinkkielektrolyytin kylmä—kuuma-puhdistusmenetelmä (Hiskey, 2019; Raghavan ym., 1999).

Prosessissa tapahtuvaa reaktiota voidaan kuvata yleisellä yhtälöllä (19) (Rao, Meshram, Verma, Singh & Mankhand, 2020)



missä M on liuoksessa epäpuhtautena oleva metalli, kuten Cu, Ni, Co tai Cd.

Liuospuhdistusmenetelmän etuja ovat muun muassa prosessin yksinkertaisuus ja se, että liuoksen epäpuhtaudet eivät lisäänty, koska sinne lisätään puhdasta sinkkijauhetta. Prosessi suoritetaan myös suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, mikä alentaa energiankulutusta. Prosessin huono puoli on muun muassa se, että menetelmä voi vaatia suuria määriä sinkkijauhetta, mikä kasvattaa prosessin kustannuksia. Prosessissa voi myös muodostua vetykaasua, mikä voi aiheuttaa vaaratilanteita.

5.2 Prosessimuuttujien vaikutus termodynamiikkaan ja kinetiikkaan

Tässä kappaleessa tarkastellaan eräitä prosessimuuttujia, joita säätelämällä voidaan vaikuttaa liuospuhdistuksen reaktionopeuteen, tehokkuuteen ja tuotteen laatuun. Näitä muuttujia ovat muun muassa lämpötila, sinkkijauheen määrä ja partikkelikoko, liuoksen hapen määrä, pH, epäpuhtaudet ja aktivaattorit.

5.2.1 Lämpötila

Lämpötila vaikuttaa lähes kaikkien systeemien reaktionopeuksiin. Sementaatioprosesseissa korkeammassa lämpötiloissa reaktiot etenevät nopeammin. Lämpötilan kasvaessa vedynkehityksen reaktionopeus kasvaa nopeammin kuin metallien saostumisnopeus (Nelson ym., 2000). Tällöin liian korkea lämpötila laskee prosessin tehokkuutta, sillä epätoivottujen reaktioiden nopeudet kasvavat.

Nelsonin ym. (2000) mukaan sinkkiliuoksen sisältämän koboltin saostumisreaktio on varauksensiirtoreaktion kontrolloima. Täten lämpötilan nostolla on selkeä vaikutus reaktionopeuteen, koska lämpötilan nosto pienentää aktivaatiopolarisaatiota. Raghavanin ym. (1999) mukaan koboltin sementoituminen on tehokkainta 80–100 °C lämpötilassa, kun taas kuparin, nikkelin ja kadmiumin sementointi on tehokkainta 50–60 °C lämpötilassa.

5.2.2 Sinkkijauheen määrä ja partikkelikoko

Liuospuhdistuksessa sinkkiä on lisättävä ylimäärin, sillä prosessissa tapahtuu useita reaktioita, joihin sinkki osallistuu. Sinkki toimii reaktiossa anodina ja liukenee liuokseen, kun taas katodina voi toimia liuoksessa oleva happi, vesi tai muut metallit. Sinkkiä lisätään usein suurissa erissä panoksittain (Casaroli, Cohen, Tong, Linkson & Petrie, 2005). Suurella sinkin ylimäärällä saadaan hidastettua vedyn muodostumisreaktiota, mikä mahdollistaa tehokkaamman liuospuhdistuksen (Casaroli ym., 2005). Kuitenkin suurempi määrä sinkkijauhetta tarkoittaa suurempia prosessikustannuksia.

Suurempi jauheen määrä kasvattaa myös reaktionopeutta. Sementoinnissa käytetään sinkkijauhetta, sillä jauheella ja pienellä partikkelikoolla saadaan maksimoitua reaktiopinta-ala. Suurempi reaktiopinta-ala myös kasvattaa reaktionopeutta (van der Pas & Dreisinger, 1996).

5.2.3 Liuenneen hapen määrä

Liuenut happi voi aiheuttaa ongelmia sementaatioprosessille. Liuenneen hapen pitoisuus riippuu liuoksen lämpötilasta ja tietyllä pH-alueella se voi toimia kilpailevana katodireaktiona hidastaen metallien saostumista. Happi voi muodostaa sinkin kanssa hydroksideja tai se voi liuottaa saostuneet epäpuhtaudet uudelleen (Nelson ym., 2000).

5.2.4 pH

Liuoksen pH vaikuttaa muun muassa vedyn kehitykseen sekä erilaisten liukenemattomien metallisuolojen muodostumiseen. Riittävän alhaisessa pH:ssa vedynkehityksestä voi muodostua kilpaileva katodireaktio, joten optimaalinen pH liuospuhdistuksessa olisi noin 5 (Raghavan ym., 1999). Liian korkeassa pH:ssa liuokseen voi muodostua esimerkiksi sinkkihydroksidia tai sinkkisulfaattia, jotka voivat muodostaa passivoivan kerroksen sinkkipartikkelien päälle ja täten hidastaa prosessin etenemistä (Nelson ym., 2000).

5.2.5 Epäpuhtaudet

Casarolin ym. (2005) mukaan sinkkielektrolyytin epäpuhtauksien pitoisuuksien tulisi olla alle 1 ppm, jotta sinkkielektrolyysi voidaan toteuttaa tehokkaasti sekä tuote olisi laadukasta. Pienetkin epäpuhtaudet heikentävät elektrolyysin virtahyötysuhdetta ja tuotteen laatua. Epäpuhtaudet voivat toimia katalyyttinä vedyn muodostumiselle, tai ne voivat saostua elektrolyysissä sinkin kanssa huonontaa tuotteen laatua (Nelson ym., 2000). Epäpuhtauksista etenkin koboltti on haastava. Termodynamiikan näkökulmasta sinkin pitäisi saostaa koboltti pois liuoksesta, mutta käytännössä kinetiikka rajoittaa saostumista. Koboltin saostuminen on hidasta ilman aktivaattoreita (Nelson ym., 2000).

5.2.6 Aktivaattorit

Liuospuhdistuksessa käytetään aktivaattoreita sementaatioreaktion nopeuttamiseksi. Etenkin koboltin tehokas sementointi vaatii aktivaattoreita ja usein aktivaattorina käytetäänkin kuparin ja antimonin yhdisteitä (van der Pas & Dreisinger, 1996). Myös arseenia on käytetty reaktion nopeuttamiseen (Raghavan ym., 1999). Antimoni ja arseeni voivat myös toimia aktivaattoreina oksidimuodossa (Hiskey, 2019).

6 Yhteenveto

Tämän tutkielman tavoitteena oli koota yhteen sementaatioilmiön teoriaa ja keskeisimpiä yhtälöitä. Työssä tarkasteltiin sementaation termodynamiikkaa, kinetiikkaa, laitetekniikkaa sekä esimerkkiprosesseja.

Termodynamiikan näkökulmasta keskeistä on käytettävien metallien elektrodipotentiaalit. Kennojännitteen tulee olla positiivista, jotta reaktio voi edetä spontaanisti. Osareaktioiden potentiaaleja voidaankin tarkastella Nernstin yhtälön avulla. Systemin tasapainoon vaikuttaa muun muassa lämpötila, liuoksen pH ja metallien pitoisuudet. pH vaikuttaa muun muassa siihen, missä muodossa saostettava metalli ja muut epäpuhtaudet esiintyvät liuoksessa. Liian korkeassa pH:ssa voi muodostua niukkaliukoisia oksideja, jotka voivat pienentää metallin saantoa ja hidastaa reaktion etenemistä. Liian matalassa pH:ssa vedynkehitys voi muodostua kilpailevaksi katodireaktioksi, mikä myös osaltaan vaikuttaa metallin saantoon.

Kinetiikkaan vaikuttaa polarisaatio. Sementaation kannalta tärkeimmät polarisaatiotyypit ovat aktivaatiopolarisaatio sekä aineensiirtopolarisaatio. Vaurausensiirtoreaktion nopeutta voidaan tarkastella virrantiheyden ja ylipotentiaalin avulla hyödyntämällä itseisvirrantiheyttä ja Tafelin yhtälöä. Reaktionopeuteen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa lämpötila, partikkelikoko, aktivaattorit ja lisättävän jauheen määrä. Lämpötilan kasvu nopeuttaa reaktioita ja pienentää aktivaatioenergiaa. Aktivaattoreita käytetään nopeuttamaan reaktiota, sillä ne voivat toimia katalyyttinä reaktiossa tai ne voivat ehkäistä epätoivottujen yhdisteiden muodostumista. Aineensiirron vaikutusta reaktionopeuteen voidaan tarkastella rajavirrantiheyden avulla. Se riippuu muun muassa diffuusiokerroksen paksuudesta, diffuusiokertoimesta ja konsentraatiosta. Diffuusionopeuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi sekoittamalla liuosta, sillä sekoitus pienentää diffuusiokerroksen paksuutta. Diffuusionopeuteen vaikuttaa myös muodostuvan saostuman rakenne. Huokoisessa rakenteessa diffuusio on nopeampaa kuin tiiviissä ja yhtenäisessä rakenteessa.

Teollisuudessa sementaatiossa käytetään yleensä reaktoreita suhteellisen matalissa lämpötiloissa. Yleisimpiä käytössä olevia reaktoreita ovat sekoitusreaktorit ja petireaktorit. Sementaatio toteutetaan usein lisäämällä sementoivaa metallia jauheena reaktoriin tai ajamalla puhdistettava liuos metallipatjan läpi.

Sementaatioprosesseja tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti. Se onkin yksi tärkeä menetelmä metallien kierrätyksessä, sillä se toimii tehokkaasti laimeille liuoksille. Metallien saatavuus primäärilähteistä vaikeutuu ja jalostettavien metallien pitoisuudet pienenevät sekä primääri- että sekundäärilähteissä.

Metallien tarve kuitenkin jatkuvasti kasvaa muun muassa elintason nousun ja vihreän siirtymän ja teknologian kehityksen vuoksi. Hydrometallurgisissa prosesseissa, kuten sementaatioissa, veden ja erilaisten kemikaalien kulutus on suurta. Prosesseissa syntyy myös erilaisia sakkoja, jotka vaativat jatkokäyttelyä. Sementaatioprosesseja pyritäänkin jatkuvasti tehostamaan ja kehittämään, jotta prosessien käyttöhyödykkeiden kulutusta saataisiin pienennettyä, ja kehitettyä ihmisille ja ympäristölle turvallisempia kemikaaleja.

Lähteet

- Casaroli, S. J. G., Cohen, B., Tong, A. R., Linkson, P. & Petrie, J. G. (2005). Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals engineering*, 18(13), 1282-1288. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.05.017>
- Chi, G., Fuerstenau, M. C. & Marsden, J. O. (1997). Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution. *International journal of mineral processing*, 49(3), 171-183. [https://doi.org/10.1016/s0301-7516\(96\)00043-9](https://doi.org/10.1016/s0301-7516(96)00043-9)
- Free, M. L. (2022). *Hydrometallurgy : fundamentals and applications* (2. ed.). Cham, Switzerland: Springer. ISBN 978-3-030-88087-3.
- Gold, V. (1987). *Compendium of chemical terminology : IUPAC recommendations*. Blackwell. ISBN 0-632-01767-8.
- Gros, F., Baup, S., & Aurousseau, M. (2008). Intensified recovery of copper in solution: Cementation onto iron in fixed or fluidized bed under electromagnetic field. *Chemical engineering and processing.*, 47(3), 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.01.002>
- Hiskey, J. B. (2019). Cementation. Julkaisussa: Dunne, R.C., Kawatra, S. K. & Young, C. A. *SME mineral processing and extractive metallurgy handbook*. Englewood, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy & Exploration. ISBN 978-1-5231-2153-3.
- Kim, J., Kim, R. & Han, K. N. (2024). Advances in Hydrometallurgical Gold Recovery through Cementation, Adsorption, Ion Exchange and Solvent Extraction. *Minerals (Basel)*, 14(6), 607. <https://doi.org/10.3390/min14060607>
- Laubertová, M., Kollová, A., Trpčevská, J., Plešingerová, B. & Briančin, J. (2021). Hydrometallurgical Treatment of Converter Dust from Secondary Copper Production: A Study of the Lead Cementation from Acetate Solution. *Minerals*, 11(12), 1326. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min11121326>
- Lawrance, G. A. (2010). *Introduction to coordination chemistry* (1 ed.). Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd. ISBN 978-0-470-68713-0.
- Lyons, W. C., Plisga, G. J. & Lorenz, M. D. (2016). *Standard handbook of petroleum and natural gas engineering* (3. ed.). Waltham, MA, USA: Gulf Professional Publishing. ISBN 978-0-12-383847-6

- Marsden, J. O. & House, C. I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction, Second Edition*. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Incorporated. ISBN 0-87335-274-2.
- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science* (1 ed.). New York, NY, USA: Springer. ISBN 978-1-4419-0455-3.
- Mpinga, C. N., Bradshaw, S. M., Akdogan, G., Snyders, C. A. & Eksteen, J. J. (2014). Evaluation of the Merrill–Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions. *Hydrometallurgy*, *142*, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.004>
- Nelson, A., Wang, W., Demopoulos, G. P. & Houlachi, G. (2000). The Removal of Cobalt from Zinc Electrolyte by Cementation: A Critical Review. *Mineral processing and extractive metallurgy review*, *20*(4-6), 325-356. <https://doi.org/10.1080/08827500008547436>
- Nosier, S. A. & Sallam, S. A. (2000). Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder. *Separation and purification technology*, *18*(2), 93-101. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00052-0)
- Noubactep, C. (2010). Elemental metals for environmental remediation: Learning from cementation process. *Journal of hazardous materials*, *181*(1-3), 1170-1174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.085>
- Raghavan, R., Mohanan, P. K. & Verma, S. K. (1999). Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy*, *51*(2), 187-206. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00076-0)
- Rao, M. D., Meshram, A., Verma, H. R., Singh, K. K. & Mankhand, T. R. (2020). Study to enhance cementation of impurities from zinc leach liquor by modifying the shape and size of zinc dust. *Hydrometallurgy*, *195*, 105352. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105352>
- Sędzimir, J. A. (2001). Precipitation of Metals by Metals (Cementation) Equilibria in Absence or in Presence of Complexes in the Solution. *Archives of Metallurgy and Materials*, *46*(1), 3-12.
- Sędzimir, J. A. (2002). Precipitation of metals by metals (cementation)—kinetics, equilibria. *Hydrometallurgy*, *64*(3), 161-167. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00033-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00033-6)

Shamsuddin, M. (2021). *Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Second Edition*. Cham, Switzerland: Springer. ISBN 978-3-030-58069-8.

Sinclair, R. J. (2005). *Extractive Metallurgy of Zinc*. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy (The AusIMM). ISBN 978-1-920806-34-7

van der Pas, V. D. & Dreisinger, D. B. (1996). A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*, 43(1), 187-205.
[https://doi.org/10.1016/0304-386x\(95\)00107-r](https://doi.org/10.1016/0304-386x(95)00107-r)