(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 811172 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 811172

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C22B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.04.1981**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.04.1981**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.10.1981**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

16.04.1980 AT A_2060/80 12.12.1980 AT A_6053/80

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Voest- Alpine Aktiengesellschaft,** Friedrichstrasse 4, 1011 Wien, ITÄVALTA, (AT)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Hans, Walter,** TOWN UNKNOWN, ITÄVALTA, (AT)
2 • **Reiterer, Hans Detlef,** TOWN UNKNOWN, ITÄVALTA, (AT)
3 • **Eichberger, Ernst,** TOWN UNKNOWN, ITÄVALTA, (AT)
4 • **Lazar, Gerhard,** TOWN UNKNOWN, ITÄVALTA, (AT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä metallien talteenottamiseksi metallisuolaliuoksista.
Förfarande för tillvaratagande av metaller ur metallsaltlösningar.

Menetelmä metallien talteenottamiseksi metallisuolaliuoksista

Keksintö koskee menetelmää jaksollisen järjestelmän 1., 2., 4., 5., 6., 7. ja 8. alaryhmän metallien talteenottamiseksi niiden suolaliuoksista, erityisesti suolahappopitoisista liuoksista. Mainittujen alaryhmien metalleille ovat luonteenomaisia enemmän tai vähemmän liukenemattomat karbonaatit tai hydroksidit tai oksidihydraatit ja ne esiintyvät enemmän tai vähemmän suuressa lukumäärässä erilaisia valenssiasteita. Näiden metallien talteenottamiseksi näiden metallien syövytysliuoksista tai syövytyksestä, jollaisina näitä kertyy esimerkiksi piirilevyteollisuudessa, on jo ehdotettu joukko menetelmiä, jotka vaativat kauttaaltaan korkeaa teknistä tietämystä. Elektrolyyttinen talteenotto alussa mainituista metallisuolaliuoksista vaikeutuu enemmän tai vähemmän korkean kloridipitoisuuden vuoksi siinä määrin, että se osoittautuu mahdolliseksi vain käyttämällä kalliita teknologisia toimenpiteitä. Suolahappoliuosten läsnäollessa ei ole mahdollista alussa mainittujen metallien kohdalla saostaa kloridivapaita sakkoja. Tunnetuissa menetelmissä alussa mainittujen suolaliuosten käsittelemiseksi ne neutraloidaan käyttäen natriumhydroksidia, soodaa ja/tai poltettua kalkkia, minkä jälkeen muodostunut sakka erotetaan. Piirilevyjen ja elektroniikkateollisuuden kuparipitoisista liuoksista saatu sakka voi tällöin sisältää n. 50 % kuparia. Koska syövytysliuokset piirilevyteollisuudessa sisältävät säännöllisesti vetyperoksidia ja suolahappoa, sisältävät myös saostetut kuparisakat enemmän tai vähemmän suuria määriä klorideja.

Kuparisuolojen, erityisesti kuparikloridien käsittelemiseksi on jo tullut tunnetuksi eräs menetelmä, jolla kupari(II)suoloja pelkistetään kupari(I)suoloiksi

käyttäen SO_2:a. Tähän soveltuvat laitokset ovat kalliita eivätkä sovellu millään tavoin kvantitatiivisen muutoksen saavuttamiseen ottaen huomioon tieteelliset näkökohdat.

$$2\ CuCl_2 + SO_2 + 2\ H_2O = 2\ CuCl + H_2SO_4 + 2\ HCl \qquad (1)$$

Tällä tavoin muodostettua kupari(I)kloridia kuumennettiin erään tunnetun ehdotuksen mukaisesti seuraavaksi kalsiumkarbonaatin tai kalsiumoksidin ja hiilen tai koksin kanssa pitkähkö aika kupari(I):n pelkistämiseksi metalliseksi kupariksi.

$$2\ CuCl + CaO + C = 2\ Cu + CaCl_2 + CO \qquad (2)$$

$$2\ CuCl + CaCO_3 + C = 2\ Cu + CaCl_2 + CO_2 + CO \qquad (3)$$

Keksintö pyrkii nyt saamaan aikaan menetelmän alussa mainittujen metalliliuosten käsittelemiseksi, joka menetelmä on yksinkertaisempia ja nopeammin toteutettavissa. Tämän tehtävän ratkaisemiseksi on keksinnölle pääasiallisesti luonteenomaista, että happamat metallisuolaliuokset neutraloidaan metallien saostamiseksi hydroksidina tai karbonaattina, että tämän jälkeen sakan kuiviin pusertamisen jälkeen lisätään hienojakoista, kulloinkin suolana esiintyvää metallia yhdessä jätetuotteista saadun hiilikantoaineen kanssa, erityisesti jauhettujen kertamuovien, kuten fenolihartsien, amiiniformaldehydihartsien, epoksihartsien, polyestereiden muodossa, ja $CaCO_3$:n kanssa, jolloin kaikki tämän seoksen aineosat panostetaan hienojakoisina, mieluummin 0,5 mm:n maksimi hiukkaskokoon materiaaleina, ja että tämä seos saatetaan mekaanisesti liikkeeseen ja suolana esiintyvän metallin pelkistämiseksi kuumennetaan lämpötilaan, joka on kulloisenkin metallin sulamispisteen yläpuolella. Keksinnön menetelmän oleellisena tunnusmerkkinä on tällöin, että välittömästi sen hapetusvaiheen

jälkeen, jossa metalli neutraloinnilla saostetaan karbonaattina tai oksidihydraattina tai hydroksidina, hienojakoisen, pelkistetyn metallin läsnäollessa, joka aikaansaa autokatalyyttisen vaikutuksen hapetus-pelkistys-tasapainon kannalta, se pelkistetään metalliksi vain yhdessä menettelyvaiheessa. Tällöin säädetään seoksen pelkistykseen alistettavat kiintoaineet hienojakoisiksi, edullisesti 0,5 mm:n maksimi hiukkaskokoon, erityisesti 0,1-0,2 mm:n maksimihiukkakokoon, jolloin kiintoainereaktion reaktionopeus kasvaa oleellisesti.

On edullista suorittaa piirilevysyövyttämöstä tulevan kuparisuolaliuoksen neutralointi ainoastaan kalsiumkarbonaatilla, jonka maksimihiukkaskoko on 0,5 mm, ja jatkaa sitä korkeintaan pH-arvoon 6. Reaktiotasapainot voidaan tällöin muotoilla seuraavasti:

$$3\ CuCl_2 + H_2O + 3\ CaCO_3 \longrightarrow$$
$$CuCl_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3 \cdot xH_2O + 2CaCl_2 + CO_2 \qquad (4)$$

Tällä tavoin aikaansaatu sakka sisältää vaihtelevien kloridimäärien lisäksi myös käyttämätöntä kalkkia. Seuraavaksi on edullista menetellä siten, että lisätään metallista kuparia samoin kuin hiilikantoainetta hienoksi jauhettujen piirilevyleikkuujätteiden muodossa, mieluummin 10-30 paino-%:n määrä pelkistettävässä seoksesta ja kuumennetaan kuparin pelkistämiseksi n. 1100°C:n lämpötilaan. Piirilevyleikkuujätteen mukana tulee lisätyksi metallista kuparia, joka voi reagoida kupari(II):n kanssa seuraavasti:

$$Cu(II) + Cu = 2\ Cu(I) \qquad (5)$$

Piirilevyt sisältävät yleensä n. 10 % kuparia niiden painosta laskettuna. Loput 90 % muodostuu muoveista, kuten fenolihartsilla kyllästetyistä papereista, poly-

estereitä tms. Käytetyt muovit ovat kertamuoveja ja tekevät mahdolliseksi jauhaa piirilevyleikkuujätteet hienoiksi. Piirilevyjätteitä jauhettaessa on samanaikaisesti mahdollista saattaa näihin piirilevyihin sitoutuneet kuparikerrokset äärimmäisen hienojakoisiksi, jolloin kuparin autokatalyyttinen vaikutus voi perästä päästä paremmin vaikuttamaan. Piirilevyjen orgaaninen osa voidaan hiiltämisen jälkeen käyttää hyväksi hiilikantoaineena, jolloin käsiteltävä neutralointisakka sekoitettuna perusteellisesti jauhettuun piirilevyjätteeseen ja kalkkiin, saatetaan peitetyssä upokkaassa hehkutusuuniin n. 1100°C:n lämpötilaan, jolloin prosessi jatkuu samanaikaisesti yhtälöiden (2), (3) ja (5) mukaisesti. Metallinen kupari kerääntyy upokkaan pohjalle ja voidaan hyvin erottaa kuonasta. Tätä varten on edullista ylläpitää CO- ja CO_2-pitoista pelkistävää atmosfääriä kuumennuksen aikana pitäen samanaikaisesti seosta mekaanisesti liikkeessä, esimerkiksi kiertoputkiuunissa.

Keksinnön mukaisesti lisätään pelkistettävään seokseen edullisella tavalla kalsiumkarbonaattia 10-30 paino-%:n määrät seoksesta laskettuna.

Jotta varmistettaisiin erityisesti piirilevyjen kohdalla muovien muodossa esiintyvän hiilikantoaineen hiiltyminen, suoritetaan kuumennus mieluummin kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisessä vaiheessa lämpötila nostetaan mieluummin 10-20°C/min nopeudella 400-500°C:en ja välittömästi seuraavassa toisessa vaiheessa lämpötila nostetaan suuremmalla nopeudella, mieluummin 20-30°C/min pelkistettävän metallin sulamispisteeseen. Ensimmäisessä vaiheessa varmistetaan muovin hajaantumiseen vaadittava aika hitaammalla lämmityksellä. Kuparisuolojen tapauksessa käy koko kupari(I)kloridin valmistus tarpeetto-

maksi ja tällöin säästyy tämä kallis energia ja energiaa kuluttava menetelmän osa. Osa pelkistykseen tarvittavasta energiasta hankitaan tällöin piirilevyjätteiden hiiltämisellä. Menetelmän kustannuksia lasketaan voimakkaasti lisäämällä kalkkia sen ollessa joka tapauksessa välttämätön pelkistysprosessille.

Koska suolaliuokset eivät esiinny vain happamina suolaliuoksina, vaan pikemminkin esimerkiksi piirilevyteollisuudessa ovat myös ammoniakkipitoisina suolaliuoksina, voidaan keksinnön mukaisesti happamiin suolaliuoksiin ennen niiden neutralointia $CaCO_3$:lla lisätä saman metallin alkalisia, erityisesti ammoniakkipitoisia suolaliuoksia aina korkeintaan pH-arvon 3,5 saavuttamiseen saakka. Tällä tavoin voidaan happamia ja alkalisia suolaliuoksia käsitellä samanaikaisesti.

Joillakin alussa mainituista metalleista ei neutralointi pH-arvoon 6 riitä saostukseen. Tämän vuoksi asetetaan esimerkiksi nikkelin saostamiseksi liittyen neutralointiin $CaCO_3$:lla pH-arvo yli arvon 7, erityisesti arvoon 7,5.

Metallien talteenottoon soveltuvat ensisijassa metallien Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ja Zn happamat peittausliuokset mahdollisesti alkalisten tai ammoniakkipitoisten peittausliuosten lisäyksen jälkeen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä syntyy pelkistysvyöhykkeessä CO-, CO_2- ja vesihöyrypitoisia poistokaasuja, joiden lämpötila on 1200-1500^{o}C. Nämä poistokaasut sisältävät myös kaasumaisia, hiilikantoaineena esimerkiksi muovijätteiden epätäydellisestä poltosta peräisin olevia yhdisteitä, jotka ovat osittain syövyttäviä ja osittain ympäristölle haitallisia.

Uunin poistokaasujen lämpösisällön paremmaksi hyödyntämiseksi sekä haitallisten aineiden poistamiseksi poistokaasusta, joka tulee laskea puhdistettuna ulkoilmaan, ja erityisesti tarkoituksessa johtaa pelkistyspoistokaasuista talteensaatu lämpö takaisin prosessiin sen käyttämiseksi siis prosessikaasuna, suoritetaan keksinnön mukainen menetelmä mieluummin niin, että pelkistysvyöhykkeessä muodostuneet CO- ja CO_2-pitoiset poistokaasut jälkipoltetaan ja käytetään peräänliitetyssä, kuivaksi puserretun metallisakan kuivaukseen tarkoitetussa kuivausvyöhykkeessä, minkä jälkeen kuivausvyöhykkeestä poisjohdetut poistokaasut puhdistetaan pesuvyöhykkeessä ja pesuvyöhykkeestä tuleva pesuvesi käytetään mahdollisesti neutraloitavan metallisuolaliuoksen lämmittämiseen. Happamien metallisuolaliuosten lämmitys noin 50°C:en on erityisesti kalkilla tapahtuvassa neutraloinnissa eduksi neutralointiajan oleelliseksi lyhentämiseksi.

Keksintöä valaistaan lähemmin seuraavassa toteutusesimerkein samoin kuin piirroksessa esitetyn juoksukaavion avulla.

Reaktioseos (neutralointisakka, jauhettu piirilevyjäte < 1,5 mm, kalkki) asetettiin kansilla varustetuissa keraamisissa upokkaissa hehkutusuuniin 1100°C:n lämpötilaan, jolloin lämpötila nostettiin hitaasti piirilevyjätteen (fenolihartsilla kyllästetty kartonki) täydelliseen hiiltymiseen asti. Kun oli saavutettu n. 500°C:n lämpötila, se saatettiin nopeasti 1100°C:en. Seuraava yhteenveto esittää kokeiden tuloksia eri sekoitussuhteilla ja käsittelylämpötiloilla.

Esimerkki n:o	Painoosaa sakkaa		Piirilevyjätteitä		Kalkkia	Lämpötila (°C)	Tulos
1.)	2	:	1	:	2	750	Cu-oksidien muodostumista, ei sakan pelkistymistä
2.)	2	:	1	:	1	750	Sama tulos, kuin esimerkissä 1
3.)	4	:	1	:	1	750	Cu-hiukkasten ja Cu-oksidien seos
4.)	2	:	1	:	1	1100	Parempi tulos kuin esimerkissä 3
5.)	4	:	1	:	1	1100	Suurten Cu-pallosten muodostumista

Yllä olevista kokeista käy ilmi, että vasta työskenneltäessä niukasti kuparin sulamispisteen yläpuolella, voidaan saavuttaa tyydyttävät tulokset. Seuraavissa lisätoteutusesimerkeissä vaihdeltiin seoksen kolmen komponentin määriä ja määritettiin kulloinenkin metallin saanto.

Esimerkki 6

Panoksena käytettiin seosta, jossa oli

10,0 g sakkaa
3,01 g piirilevyjätettä
3,08 g kalkkia, 98 %

Käsittelyn jälkeen 1100°C:n lämpötilassa (1 tunti) punnittiin 3,99 g:n kuparimäärä. Se vastaa n. 75-80 %:n saantoa.

Esimerkki 7

Panoksena käytettiin seosta, jossa oli

6,0 g sakkaa
3,02 g piirilevyjätettä
3,01 g kalkkia, 98 %

Käsittelyn jälkeen 1100°C:n lämpötilassa (1 tunti) pun-

nittiin 2,51 g:n kuparimäärä. Se vastaa n. 70 %:n saantoa.

Esimerkki 8

Panoksena käytettiin seosta, jossa oli:

5,0 g sakkaa
3,98 g piirilevyjätettä
2,0 g kalkkia, 98 %

Käsittelyn jälkeen 1100°C:n lämpötilassa (1 tunti) punnittiin 0,57 g:n kuparimäärä. Se vastaa n. 20 %:n saantoa.

Esimerkki 9

Panoksena käytettiin seosta, jossa oli

3,14 g sakkaa
0,67 g piirilevyjätettä
1,09 g kalkkia, 98 %

Käsittelyn jälkeen 110°C:n lämpötilassa (1 tunti) punnittiin 0,87 g:n kuparimäärä. Se vastaa n. 55 %:n saantoa.

Piirroksessa esitetyssä juoksukaaviossa on numerolla 1 merkitty neutralointireaktoria, johon happamat metallisuolaliuokset ja neutralointiaine johdetaan putkia 2 ja 3 pitkin. Neutralointireaktoria pidetään n. 50°C:n lämpötilassa. Saostetut metalliyhdisteet puserretaan kammiosuotopuristimessa 4 kuivaksi ja suotokakku johdetaan putkea 5 pitkin kuivuriin 6, joka voi olla toteutettu rumpukuivurina. Kuivatut metalliyhdisteet johdetaan erottimen 7 kautta siipisekoittimella varustettuun sekoitusastiaan 8, johon sekoitusastiaan johdetaan putkea 9 pitkin hienojakoista metallia, esim. kuparia ja putken 10 kautta hiilikantoainetta ja haluttaessa juoksutetta, kuten SiO_2:a tai CaF_2:a. Seos tulee putken 11

kautta pelkistysreaktoriin 12, joka voi olla toteutettu upokasuunin muodossa. Lämpöä syötettäessä tapahtuu reaktorissa 12 pelkistyminen, jolloin kuumat uunin poistokaasut kerääntyvät kupuun 13 ja johdetaan putken 14 kautta polttokammioon 15, jossa ne jälkipoltetaan. Polttokammioon 15 voidaan johtaa lisälämpöä polttamalla varastosäiliöstä 16 saatavaa polttoainetta. Korkealle kuumennetut, polttokammiosta tulevat kaasut johdetaan nyt kuivuriin 6 kuivausväliaineena kuivaksi puserrettua metallisakkaa varten, jolloin kuivausvaiheen aikana poistokaasut jäähtyvät 200-300^{o}C:en. Nämä kuivauspoistokaasut johdetaan putken 17 kautta pesuriin 18, joka voi olla muodostettu venturi-pesurin muotoon. Puhdistettu poistokaasu virtaa putken 19 kautta savupiippuun 20 samalla, kun lämmin pesuvesi johdetaan putken 21 kautta neutralointireaktoriin, jolloin se käytetään neutraloitavien metallisuolaliuosten lämmitykseen, esimerkiksi lämmönvaihtimen välityksellä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä jaksollisen järjestelmän ryhmien 1., 2., 4., 5., 6., 7. ja 8. metallien talteenottamiseksi niiden suolaliuoksista, erityisesti suolahappopitoisista liuoksista, t u n n e t t u siitä, että happamat metallisuolaliuokset neutraloidaan metallien saostamiseksi hydroksidina tai karbonaattina, että sen jälkeen kun sakka on puserrettu kuivaksi, lisätään sen metallin hienojakoista metallia, joka esiintyy suolana, yhdessä jätetuotteista saadun hiilikantoaineen kanssa, joka on erityisesti jauhettujen kertamuovien, kuten fenolihartsien, amiini-formaldehydihartsien, epoksihartsien, polyestereiden muodossa, ja $CaCO_3$:n kanssa, jolloin kaikki tämän seoksen aineosat panostetaan hienojakoisina, mieluummin hiukkaskooltaan korkeintaan 0,5 mm:n kokoisina, ja että tämä seos saatetaan mekaanisesti liikkeeseen ja suolana esiintyvän metallin pelkistämiseksi kuumennetaan lämpötilaan, joka on kulloisenkin metallin sulamispisteen yläpuolella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neutralointi erityisesti esimerkiksi piirilevyteollisuuden happamista syövytysliuoksista saatavien kuparisuolaliuosten saostamisesti suoritetaan kalsiumkarbonaatilla, jonka hiukkaskoko on korkeintaan 0,5 mm, ja viedään läpi korkeintaan pH-arvoon 6.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään metallista kuparia samoin kuin hiilikantoainetta hienoksi jauhettujen piirilevyleikkuujätteiden muodossa mieluummin 10-30 paino-%:n määrät pelkistettävästä seoksesta ja että kuparin pelkistämiseksi seos kuumennetaan n. 1100°C:n lämpötilaan.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen mene-

telmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennuksen aikana pidettäessä seosta samanaikaisesti mekaanisesti liikkeessä, esimerkiksi kiertoputkiuunissa ylläpidetään CO- ja CO_2-pitoista pelkistävää atmosfääriä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistettävään seokseen lisätään kalsiumkarbonaattia 10-30 paino-%:n määrät seoksesta laskettuna.

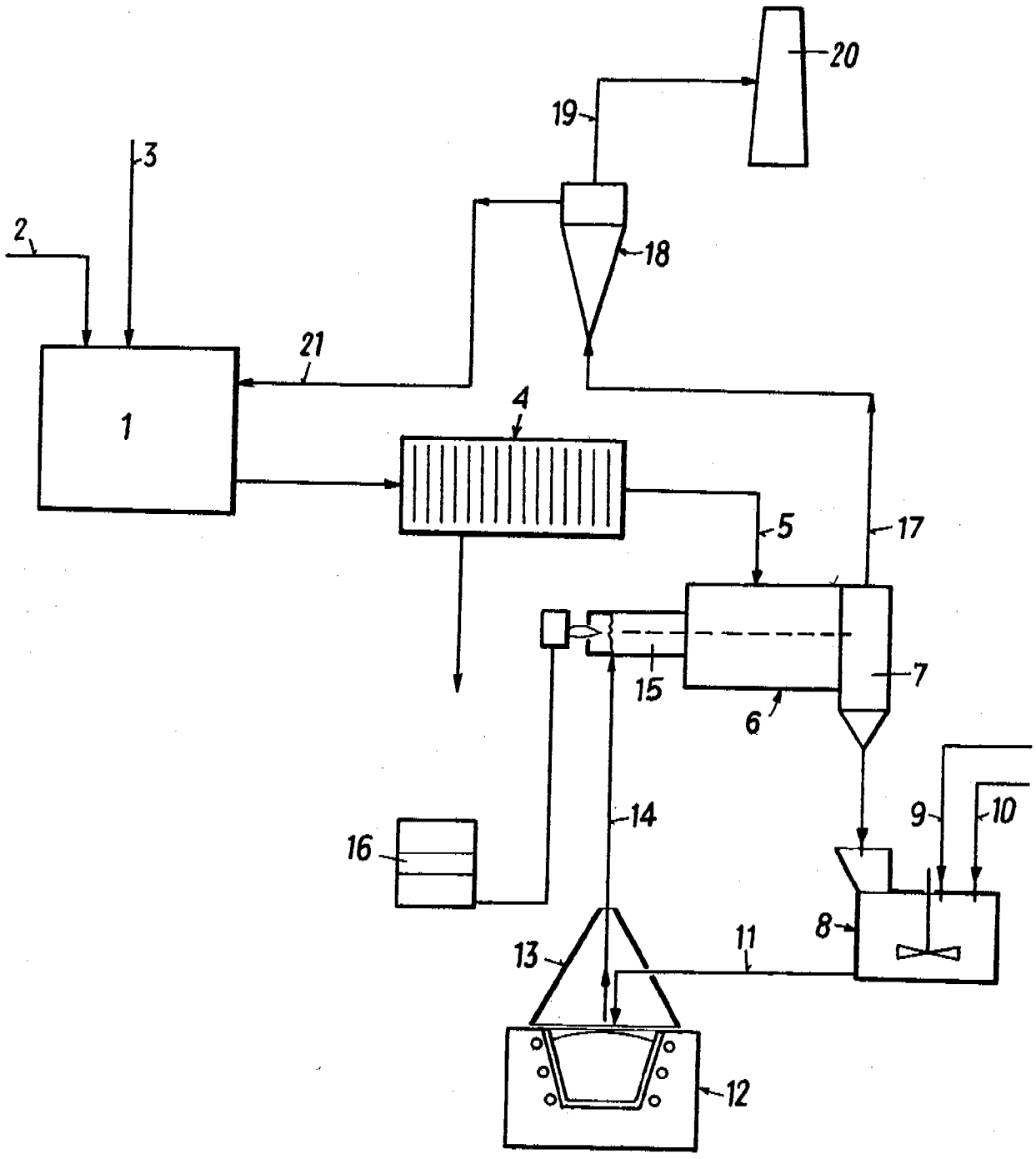
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennus suoritetaan kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisessä vaiheessa lämpötila nostetaan mieluummin nopeudella 10-20°C/min 400-500°C:en ja välittömästi siihen liittyvässä toisessa vaiheessa lämpötila nostetaan suuremmalla nopeudella, mieluummin 20-30°C/min pelkistävän metallin sulamispisteeseen.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happamiin suolaliuoksiin ennen niiden neutralointia $CaCO_3$:lla lisätään saman metallin alkalisia, erityisesti ammoniakaalisia suolaliuoksia, kunnes on saavutettu korkeintaan pH-arvo 3,5.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 5-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nikkelin saostamiseksi liittyen neutralointiin $CaCO_3$:lla pH-arvo säädetään arvoon yli 7, erityisesti arvoon 7,5.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happamat peittausliuokset, mahdollisesti metallien Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ja Zn alkalisten tai ammoniakkipitoisten peittausliuosten lisäksen jälkeen, saatetaan talteenottoon.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistysvyöhykkeessä muodostuneet CO- ja CO_2-pitoiset poistokaasut jälkipoltetaan ja käytetään perään liitetyssä kuivausvyöhykkeessä kuivaksi puserretun metallisakan kuivaukseen, minkä jälkeen kuivausvyöhykkeestä poislasketut poistokaasut puhdistetaan pesuvyöhykkeessä ja pesuvyöhykkeestä tuleva pesuvesi käytetään mahdollisesti neutraloitavien metallisuolaliuosten lämmitykseen.


20
19
3
2
18
21
1
4
5
17
15
7
6
16
14
9
10
8
11
13
12

Hak.n:o 811/72

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE K 1127597 (40a-31/60)

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus