

Platinan, palladiumin ja rodiumin selektiivinen talteenotto

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Janne Frimodig

18. elokuuta 2019

Tiivistelmä

Tämän Pro Gradu -tutkielman tarkoituksena oli perehtyä platinaryhmän metalleihin ja selvittää erilaisia tapoja hyödyntää erilaisista raaka-ainevirroista saatavia resursseja. Työn kirjallisessa osassa tutustuttiin platinaryhmän metallien esiintyvyyttä, jalostusta ja talteenottoa käsitteleviin aihepiireihin.

Kokeellisessa osassa tutkittiin platinan, palladiumin ja rodiumin selektiivistä talteenottoa runsaasti nikkeliä ja kobolttia sisältävistä liuoksista. Tarkoituksena oli löytää näiden jalometallien erottamiseen yksinkertaisia ja kustannustehokkaita toimintamalleja. Tutkimuksissa hyödynnettiin useita erilaisia reagensseja aina puhtaista reagensseista funktionalisoituihin hartseihin. Käytetystä synteettisestä liuoksesta kyettiin tehokkaasti erottamaan palladium ja platina, jonka jälkeen liuokseen jäävä rodium voidaan erottaa liuoksesta esimerkiksi saostamalla.

Esipuhe

Tämä Pro gradu -tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopistolla vuoden 2019 alussa analyttisen ja epäorgaanisen kemian osastolla. Haluaisin kiittää professori Matti Haukkaa työni ohjaamisesta ja kannustavista puheista. Lisäksi osa kiitoksista kuuluu tohtorikoulutettava Elmeri Lahtiselle, jonka ohjauksen ja kommenttien avulla tutkielma valmistui nopeasti. Haluaisin myös kiittää puolisoani Marleenaa, työkavereitani ja muita opiskelujeni aikana tapaamiani ihmisiä hyvästä ryhmähengestä ja mielenkiintoisesta juttuseurasta.

Jyväskylässä 18. elokuuta 2019

Janne Frimodig

Sisältö

KIRJALLINEN OSA

1	Johdanto	1
2	Jalometallit	3
2.1	Yleiskatsaus	3
2.2	Jalometallit	5
2.2.1	Palladium	5
2.2.2	Platina	6
2.2.3	Rodium	7
2.2.4	Rutenium	7
2.2.5	Osmium	8
2.2.6	Iridium	9
2.2.7	Hopea	9
2.2.8	Kulta	10
2.3	Käyttökohteet	10
2.4	Jalometallien ominaisuudet	13
2.4.1	Sitoutumisen ennustaminen	15
3	Jalometallien käsittely	18
3.1	Rikastustekniikat ja esikäsittely	18
3.2	Hydrometallurgia	19
3.2.1	Yleistä	19
3.2.2	Syanidi	23
3.2.3	Tiosulfaatti	25
3.2.4	Tiourea	26
3.2.5	Kuningasvesi	27
3.2.6	Biologinen liuotus	28
3.3	Pyrometallurgia	30
3.3.1	Sulattaminen	30

3.3.2	Klooraus	32
3.3.3	Sintraus	33
4	Erotustekniikat	34
4.1	Liutinerotus	34
4.2	Ioninvaihtohartsit	37
4.3	Saostusmenetelmät	39
4.4	Tislaus	41
4.5	Ioniset liuokset	41
4.6	Eletrolyysi	42
5	ICP-OES	43
KOKEELLINEN OSA		
6	Näytteet ja reagenssit	49
7	Käytetyt laitteet	52
8	Suoritetut kokeet	54
8.1	Alustavat testit	54
8.2	Liuosten hapetus	59
8.3	Happamuuden vaikutus	62
8.4	Palladiumin erottaminen	64
8.5	Platinan erottaminen	67
8.6	Rodiumin erottaminen	69
9	Yhteenveto	72
10	Kirjallisuus	75

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Jalometalleihin kuuluvat kulta ja hopea sekä platinaryhmän metallit rutenium, rodium, palladiun, osmium, iridium ja platina ovat kasvavassa määrin yhä tärkeämmässä osassa jokapäiväistä elämäämme.¹ Niitä käytetään runsaasti puhtaina metalleina tai seoksina tilanteissa, joissa jalometallien hyvä sähkönjohtavuus, korroosionkesto ja kemiallinen inerttiys ovat eduksi.^{2,3}

Jalometallien harvinaisuuden ja taloudellisen merkittävyyden vuoksi Euroopan unioni sekä Yhdysvallat ovat listanneet platinaryhmän metallit kriittisiksi metalleiksi, joiden saatavuushäiriöt voivat heijastua voimakkaasti talouden toimintakykyyn.^{1,4} Tämän vuoksi viime vuosina onkin panostettu jalometallien kierrätyksen ja talteenoton tutkimukseen, sillä tehottoman kierrätyksen johdosta menetetään suuria määriä jalometalleja.^{5,6}

Maailmanlaajuinen kysynnän kasvu on johtanut tarpeeseen etsiä vaihtoehtoisia keinoja näiden arvokkaiden jalometallien talteenottoon.^{3,7} Luonnollisten lähteiden ongelmia ovat muun muassa niiden sijainti, käyttämättömien malmivarantojen laatuero sekä resurssien, kuten osaavan työvoiman ja sähköverkoston saatavuus.⁷ Korkealaatuisen ja helposti käsiteltävien malmivarantojen ehtyessä olemassaolevilta kaivoksilta voidaan joutua turvautumaan toissijaisiin malmivarantoihin. Jalometallien erottaminen näistä varannoista voi olla haasteellista erilaisen rakenteen, minerologian tai esimerkiksi kovuuden eron vuoksi.⁷

Kaivannaisteollisuuteen vahvasti sidoksissa olevien teollisuuden primääristen raaka-ainelähteiden lisäksi jalometallien tuotantoon on kehitetty erilaisia sekundaarisia raaka-ainevirtoja. Sekundaariset raaka-ainevirrat ovat lähtökohteisesti kierrätyksen avulla takaisin kiertoon otettuja metalleja.⁶ Sekundaari-
lähteiden tutkimus on keskittynyt teollisuuden jätteiden käsittelyyn tilanteissa, joissa jätteiden metallipitoisuudet ovat korkealla tasolla ja taustan matriisi on tunnettu. Metallien talteenottoa hankalista matriiseista ja pienistä pitoisuuksista on kuitenkin tutkittu viime aikoina erityisesti platinaryhmän metallien kriittisyyden ja riittävyyden turvaamisen vuoksi.^{3,6,7}

Tämän Pro Gradu -tutkielman kirjallisessa osassa perehdytään jalometallien valmistukseen ja niiden talteenottoon erilaisista teollisuudessa tavattavista liuoksista. Tarkoituksena on tutustua erityisesti platinaryhmän metallien talteenoton tutkimukseen ja sen nykytilanteeseen.

2 Jalometallit

2.1 Yleiskatsaus

Luonnossa esiintyy useita erilaisia mineraaliesiintymiä, joita on syntynyt miljoonien vuosien aikana maapallon kuoren liikkeiden seurauksena. Uuden kiviaineksen syntyessä mannerlaattojen laajentumisvyöhykkeellä sulan magman sisältämät metallit siirtyvät maan kuoreen. Miljoonien vuosien saatossa kiviaines liikkuu mannerlaatan lähenemisvyöhykkeelle, joita ovat esimerkiksi Pohjois- ja Etelä-Amerikan läntisellä puolella sijaitsevat vulkaaniset alueet. Eroosion tai vulkaanisen toiminnan seurauksena kiviainekseen sitoutuneet metallit voivat vapautua ja muodostaa mittavia esiintymiä.⁸

Jalometalleja esiintyy pieninä pitoisuuksina maan kuoressa ympäri maailmaa, mutta taloudellisesti hyödynnettäviä pitoisuuksia on löydetty vain muutamista paikoista. Platinaryhmän metallit esiintyvät usein arsenideinä, sulfideina tai mafisissa mineraaleissa, eli rautaa ja magnesiumia sisältävissä kiviaineksissa.⁹ Platinaryhmän metallien samankaltaisuuden vuoksi ryhmän metalleja voi esiintyä pieninä pitoisuuksina muiden platinaryhmän metallien yhteydessä.¹⁰

Maailman suurimmat platinaryhmän metallireservit löytyvät Etelä-Afrikasta Bushveldin kompleksista.^{4,9} Bushveldistä löydetty esiintymä on kerrosintaruusio, josta suoritettut mittaukset ovat osoittaneet alueen platinaryhmän metallien konsentraatioiden olevan maailmanlaajuisessa mittakaavassa erittäin suuret. Alueen platinaryhmän metallien esiintymät ovat painottuneet

Merensky Reef intruusioon sekä sen alapuolella sijaitsevaan Upper Group Chromitite No. 2. (UG-2) kerrostumaan.⁹

Venäjällä sijaitseva Norilsk-Talnakh kompleksi on yksi maailman suurimpia nikkelin, kuparin ja palladiumin yhteisesiintymiä, jossa platinaryhmän metalleja tuotetaan nikkeliteollisuuden sivutuotteina. Alueelta löydetyt jalometallit ovat yleensä sitoutuneita sulfidimineraaleihin.² Sivutuotteiden tehokas talteenotto nikkelitehtaan tuotannossa mahdollistaa hieman harvinaisempien ja taloudellisesti vähemmän hyödynnettyjen jalometallien tuotannon. Erityisesti rodiumin, iridiumin ja osmiumin tuotanto maailmanmarkkinoille tapahtuukin suurelta osin nikkelitehtaiden avulla.¹⁰ Muita merkittäviä platinaryhmän metallien tuottajia ovat Stillwater kompleksi Yhdysvalloissa ja Thunder Bayn alue Kanadassa.⁴

Kulta- ja hopeaesintymät ovat usein syntyneet vulkaanisten ja hydrotermisten prosessien seurauksena, jonka vuoksi niitä esiintyy runsaasti muun muassa Andeilla, Meksikossa ja Kanadassa.⁸ Kulta esiintyy usein kupari- ja sulfidipitoisten esiintymien yhteydessä vapaana metallisena kultana tai sitoutuneina erilaisiin mineraaleihin, kuten kvartseihin tai pyriitteihin.^{8,10} Hopeaa esiintyy rikki- ja klooripohjaisissa malmeissa sekä lyijyä, kuparia, kultaa, sinkkiä ja kupari-nikkeliä sisältävissä malmeissa vapaana metallina tai erilaisina yhdisteinä.^{8,10}

Sekundäärilähteitä, kuten elektroniikkajätettä, erilaisten teollisuuden sivuvirtoja tai katalyyttejä voidaan hyödyntää raaka-aineiden kierrättämiseen takaisin teollisuuden ja kuluttajien tarpeisiin. Tällä tavoin synnytyt raaka-

ainevirrat vähentävät teollisuuden riippuvuutta muutamista tuottajista ja maailmanpoliittisen tilanteen muutoksista.⁶ Platinaryhmän metallit ovat myös tärkeässä osassa ekologisten tekniikoiden kehittämistä ja niiden kierrättäminen tukee hyvin kiertotalouden periaatteita.¹¹

Platinaryhmän metallien sekundäärilähteitä ovat muun muassa käytetyt autojen katalysaattorit, teollisuudessa käytetyt katalyytit, elektroniikkajäte, sotilaskalusto sekä jalometalleja sisältävät rikastushiekat kaivannaisteollisuuden tuotantolaitoksista.¹² Sekundäärilähteiden kierrätyksen ongelmia ovat usein käytettyjen menetelmien heikko talteenottotehokkuus, materiaalin hankala matriisi, jalometallien pienet pitoisuudet sekä niiden tehokkaan erottamisen taloudellinen kannattamattomuus.⁶

Uusia jalometallilähteitä on etsitty muun muassa ydinvoimaloiden käytetystä polttoaineesta. Käytetty ydinpolttoaine sisältää huomattavia määriä jalometalleja, jotka ovat syntyneet fission seurauksena. Rodiumin ja palladiumin erottamista näistä lähteistä on yritetty uusien raaka-ainelähteiden luomiseksi.^{12,13}

2.2 Jalometallit

2.2.1 Palladium

Palladium on kohtalaisen pehmeä ja kiiltävä metalli, josta saadaan lämpökäsittelyllä helposti muovattavaa.¹⁰ Palladiumia tavataan neljällä erilaisella hapetusasteella, joista hapetusasteet +2 ja +4 ovat yleisimmät.^{10,14} Palladiumin liuottamiseen voidaan käyttää useita erilaisia happoja huoneenläm-

pötilassa, joista yleisimpiä ovat muun muassa typpihappo, vetybromidi- ja vetyjodidihappo sekä kuningasvesi. Sulat hydroksidisuolat eivät sovellu palladiumin tehokkaaseen liuottamiseen.¹⁴

Palladiumin sulamispiste on 1554 °C, joka on platinaryhmän metalleista matalin. Palladiumin tiheys huoneenlämmössä on 12,02 g/cm³, joka myös on ryhmän pienin. Palladiumin ja platinan on havaittu imevän yli 900 kertaa oman tilavuutensa verran vetykaasua huoneenlämpötilaisesta ilmamassasta. Vetykaasu voidaan vapauttaa metallista tämän jälkeen kuumennuksen avulla.¹⁰

2.2.2 Platina

Platina on taipuisa ja muokattavissa oleva hopeanvalkoinen metalli, jonka neljästä hapetusasteesta sitä useimmiten tavataan hapetusasteilla +2 ja +4.^{10,14} Platina on kohtalaisen inertti, sillä se ei hapetu ilman vaikutuksesta missään lämpötilassa, mutta syöpyy halogeenien, syanidien, rikin ja syövyttävien emästen toimesta. Platina ei liukene typpihappoon tai vetykloridihappoon, mutta liukenee näistä hapoista valmistettuun kuningasveteen. Platinaa voidaan myös liuottaa käyttämällä sulaa kaliumsyanidisuolaa, johon se liukenee huomattavasti paremmin kuin natriumsyanidisuolaan.¹⁴

Platina ja palladium ovat pehmeimpiä platinaryhmän metalleja, jonka vuoksi niistä valmistetaan usein erilaisia lejeerinkejä. Niistä syntyvillä lejeeringeillä voi olla mielenkiintoisia taipumuksia. Esimerkiksi platinasta ja koboltista valmistetulla lejeeringillä on havaittu olevan magneettisia ominaisuuksia.¹⁰

2.2.3 Rodium

Rodium on hopeisen valkoinen metalli, jolla havaituista 8 hapetusasteesta hapetusaste $+3$ on ainoa luonnossa esiintyvä.^{10,14} Rodium on niukkaliukoinen ja se liukenee hyvin vain halogeeneja sisältäviin happoihin, kuten vetybromidihappoon ja suliiin natriumsyanidisuoloihin. Rodiumin liuottamiseen voidaan hyödyntää kloorausta. Tällöin 500-600 °C lämpötilassa kloorattu rodium pelkistetään hydratsiinilla ja syntynyt rodiumyhdiste liuotetaan vetykloridihappoon.¹⁴

Lämmitettäessä rodiumia rauhallisesti hapen läsnäollessa muodostuu rodium(III)oksidia, josta rodium voidaan palauttaa metalliseen muotoon jatkamalla lämmitystä hyvin korkeisiin lämpötiloihin. Rodiumilla on hyvä sähkönjohtavuus ja korroosionkestävyys sekä platinaa korkeampi sulamispiste. Rodium toimii hyvänä seosmetallina esimerkiksi platinalle ja palladiumille, joiden kovuutta voidaan parantaa rodiumlisäyksellä.¹⁰

2.2.4 Rutenium

Rutenium on valkoinen ja kova metalli, jolta löydetty 9 hapetusastetta. Näistä yleisimmät ovat $+2$, $+3$ ja $+4$.¹⁰ Se ei liukene happoihin, kuten kuningasveiteen tai rikkihappoon, mutta liukenee hyvin natriumhypokloriittiin ja suliiin hydroksidisuoloihin, kuten kalium- ja natriumhydroksideihin. Tämän lisäksi sulan natriumperoksidin on havaittu toimivan hyvänä liuottimena.¹⁴

Rutenium reagoi muun muassa halogeenien ja hydroksidien kanssa muodostaen muun muassa ruteniumkloridia ja ruteniumfluoridia.¹⁰ Rutenium muo-

dostaa emäksisessä liuoksessa kaliumpersulfaatin kanssa rutenaatteja.¹⁴ Kaliumklooraatin vaikutuksesta rutenium hapettuu räjähdysmäisesti. Ruteniumin on myös havaittu hapettuvan ilman vaikutuksesta yli 800 °C lämpötilassa.¹⁰

2.2.5 Osmium

Jalometallien kuudennen jakson ensimmäinen alkuaine on osmium, joka on jaksollisessa järjestelmässä ruteniumin alapuolella.¹⁰ Samassa ryhmässä olevilla alkuaineilla on yleensä samankaltaiset ominaisuudet, jonka vuoksi osmium ja rutenium ovat kemiallisesti samankaltaisia.¹⁴ Osmium on kiiltävä ja sinertävän valkoinen metalli, jota pidetään tiheimpänä tunnettuna metallina. Osmiumin tiheys (22,59 g/cm³) ja sulamispiste (3045 °C) ovat lähes kaksinkertaisia palladiumiin verrattuna ollen samalla myös platinaryhmän korkeimpia.¹⁰ Osmiumilla on 9 hapetusastetta, joista yleisin on hapetusaste +4.¹⁴

Metallinen osmium on erittäin kovaa ja haurasta jopa korkeissa lämpötiloissa, jonka vuoksi sen koneistaminen ja mekaaninen käsittely on hankalaa. Huoneenlämpötilassa jauhemainen ja huokoinen osmium voi muodostaa hapen kanssa osmiumtetraoksidia, joka on voimakas hapetin ja hyvin myrkyllinen yhdiste. Jauhemainen osmium voidaan sintteröidä vetyatmosfäärissä 2000 °C lämpötilassa, jolloin se saadaan inertimpään ja täten myös turvallisempaan muotoon.¹⁰ Osmium liukenee muun muassa kuningasveteen, suliiin hydroksidisuoloihin sekä 100 °C lämpötilassa typpihappoon ja fosforihappoon.¹⁴

2.2.6 Iridium

Iridium on hieman kellertävä, valkoinen metalli, joka on hyvin kovaa ja haurasta. Iridiumia tavataan 8 erilaista hapetusastetta, joista +4 on yleisin.¹⁴ Iridium kestää tunnetuista metalleista parhaiten korroosiota ja sen tiheys on hyvin lähellä osmiumin tiheyttä.¹⁰

Hyvästä korroosionkestävyydestä johtuen iridiumin liuottaminen on hankalaa. Iridium ei liukene happoihin tai kuningasveteen, mutta sen on havaittu liukenevan heikosti suliiin natrium- ja kalsiumsyanidisuoloihin.^{10,14} Iridiumin liuottamiseen voidaan hyödyntää myös natrium- tai bariumperoksidia, jolloin syntyvä iridaatti liukenee happamiin liuoksiin.¹⁴ Jauhemainen iridium voidaan kloorata 500-600 °C lämpötilassa, jolloin syntyvät iridiumkloridit voidaan pelkistää sekä liuottaa happoihin matalammissa lämpötiloissa.¹⁴

2.2.7 Hopea

Hopea on kiiltävänvalkoinen metalli, joka on hyvin muovattavissa ja työstettävissä. Hopeaa voidaan löytää hapetusasteilla +1 ja +2. Hopeaa esiintyy puhtaana metallina ja erilaisten malmien yhteydessä ympäri maailmaa. Hopean mielenkiintoiset kemialliset ominaisuudet ovat johtaneet sen käyttöön monissa erilaisissa käyttökohteissa aina valokuvauksesta piirilevyihin ja paristoihin. Puhtaan hopean on esimerkiksi havaittu johtavan tunnetuista metalleista parhaiten lämpöä ja sähköä. Hopea hapettuu otsonin, vetysulfidin ja rikin vaikutuksesta.¹⁰ Hopean on havaittu liukenevan hyvin esimerkiksi typpihappoon ja vetykloridihappoon.¹⁴

2.2.8 Kulta

Kulta on hieman kellertävä metalli, joka voi myös esiintyä mustana, purppurana tai rubiininpunaisena partikkelikoon pienentyessä. Kulta esiintyy yleensä hapetusasteilla +1 tai +3. Kulta on yksi parhaiten työstettävissä olevia metalleja, jonka lisäksi se johtaa hyvin sähköä ja lämpöä.¹⁰ Kulta on kemiallisesti stabiili, jonka vuoksi se ei liukene herkästi happoihin.⁸ Tästä huolimatta se liukenee kuitenkin hyvin kuningasveteen. Kulta on puhtaana metallina hyvin pehmeä, jonka vuoksi sen kestävyyttä parannetaan usein muita seosmetalleja lisäämällä.¹⁰

2.3 Käyttökohteet

Jalometallien mielenkiintoisten ominaisuuksien vuoksi niillä on useita käyttökohteita niin teollisuuden kuin kuluttajien parissa. Platinaryhmän metallit kestävät hyvin kulutusta, korroosiota ja korkeita lämpötiloja sekä johtavat hyvin sähköä.^{2,3} Kulta ja hopea poikkeavat näistä jalometalleista hieman matalamman sulamispisteen ja pehmeiden osalta.¹⁰

Platinaryhmän metalleilla on katalyyttisiä ominaisuuksia, jonka vuoksi ne voivat alentaa reaktion käynnistymiseen tarvittavaa aktivointienergiaa muuttamatta reaktioyhtälöä. Tällä tavoin käynnistynyttä reaktiota kutsutaan katalyysireaktioksi. Katalyysireaktiot voivat olla luonteeltaan homo- tai heterogeenisiä. Samassa faasissa tapahtuvassa katalyysissa, eli homogeenisessä katalyysireaktiossa, katalyytti voi reagoida tehokkaasti hyödyntäen suurta käytettävissä olevaa pinta-alaa ja vähäistä steeristä estettä. Eräs tärkeim-

mistä homogeenisista katalyysireaktioista on silikonin vulkanointi platinan avulla.¹⁴

Heterogeenisissä katalyyteissä reaktiot tapahtuvat eri faasissa olevan katalyytin pinnan aktiivisissa kohdissa, jonka vuoksi pinta-alan ja sidosmateriaalin huokoisuuden kasvatuksella voidaan parantaa katalyytin tehokkuutta. Heterogeenisiä katalyyttejä käytetään runsaasti öljyteollisuudessa ja katalysaattoreissa, kun halutaan estää katalyytin kulkeutuminen prosessin mukana.¹⁴

Platinan, palladiumin ja rodiumin katalyyttisiä ominaisuuksia hyödynnetään autojen katalysaattoreissa sekä kemiallisten prosessien tehostimina erilaisissa teollisuuden kohteissa.^{2,3,6,13} Esimerkiksi polttomoottoreiden palamiskaa-suissa on ympäristölle haitallisia yhdisteitä, joita pyritään vähentämään katalysaattoreiden avulla. Katalysaattoreissa hyödynnetään platinaa hiilimonoksidin ja hiilivetyjen hapetusreaktiossa ja rodiumia typpioksidien pelkistysreaktiossa, jolloin syntyvät hiilidioksidit sekä kaasumaiset happi- ja typpimolekyylit kuormittavat ympäristöä vähemmän.¹⁴ Palladiumin hyvien katalyyttisten ominaisuuksien vuoksi se on osittain korvannut platinaa autoteollisuuden katalysaattoreissa. Palladiumia sisältävät katalysaattorit soveltuvat kuitenkin huonosti lyijyä ja rikkiä sisältäville polttoaineille, sillä nämä alkuaineet deaktivoivat palladiumia sitoutumalla irreversiibelisti palladiumin aktiivisille alueille.¹⁰

Öljyteollisuudessa jalometalleja käytetään pitkäketjuisten hiilyhdisteiden hydrogenaatioissa, dehydrogenaatioissa ja krakkauksessa. Platinaryhmän metalleista tähän käytetään erityisesti platinaa ja palladiumia. Platinaa käytetään

myös muun muassa rikkihapon valmistuksessa ja ruteniumia vetysulfidin katalyyttiseen pilkkomiseen valon avulla.¹⁰

Platinaryhmän metallien hyvän sähkönjohtavuuden, lämmönsietokyvyn ja kemiallisen stabiilisuuden vuoksi muun muassa platinaa ja palladiumia käytetään releissä, kytkimissä, kovalevyissä, vastuksissa ja antureissa.^{6,11} Palladiumia käytetään muun muassa prosessoreissa, monikerroskondensaattoreissa ja piirilevyjen valmistuksessa.^{6,11,13} Tämän lisäksi kultaa käytetään usein hyvää sähkönjohtavuutta ja inerttiyttä vaativissa liittimissä ja johtimissa.⁸ Platinan, rodiumin, iridiumin ja niiden seosten korkeaa lämmönsietokykyä hyödynnetään usein lasiteollisuuden tarpeissa ja korkeiden lämpötilojen upokkaiden valmistuksessa. Tämän lisäksi niistä valmistetaan lejeerinkejä kynien kärkiin ja kompasseihin. Osmiumia, iridiumia, rodiumia ja ruteniumia käytetään muun muassa platinan, palladiumin tai titaanin seoksissa, jolloin muodostuvat lejeeringit ovat alkuperäisiä metalleja kovempia.^{10,14} Alle prosentin ruteniumlisäys titaanilejeeringin valmistuksessa kasvattaa satakertaisesti lejeeringin korroosionkestävyyttä. Metalliosia voidaan myös päällystää rodiumilla, jolloin syntyy optisissa instrumenteissa käytettävä hyvin kova ja heijastava pinnoite.¹⁰

Teollisuuden käyttökohteiden lisäksi platinaryhmän metalleja käytetään koruteollisuudessa hyvin kulutusta kestävien ja esteettisten tuotteiden valmistuksessa.³ Koruteollisuuden metallit ovat usein lejeerinkejä, sillä esimerkiksi valkokulta on palladiumin ja kullan seos.¹⁰ Tämän lisäksi valkokultakoruissa voidaan käyttää rodiumia parantamassa korujen kirkkautta.¹⁴ Muita hieman pienempiä käyttökohteita ovat palladiumin ja kullan käyttö hammasteollisuu-

den paikkamateriaalina sekä antimikrobisen hopean käyttö lääketieteellisyydessä.^{3,4,8}

2.4 Jalometallien ominaisuudet

Jalometalleilla on mielenkiintoisia ominaisuuksia, jotka liittyvät niiden sijaintiin jaksollisessa järjestelmässä. Ne kuuluvat siirtymämetalleiksi luokitellun ryhmän 8, 9, 10 ja 11 jaksoille 5 ja 6, jonka vuoksi niiden uloimman elektronikuoren d -orbitaalit ovat vajaasti täytettyjä palladiumia, hopeaa ja kultaa lukuunottamatta.¹⁴

Atomien rakentumista voidaan kuvata aufbau-periaatteen avulla, jonka mukaan elektronit täyttävät atomin orbitaalit matalimmasta energiatasosta lähtien. Platinaryhmän metallit poikkeavat tästä periaatteesta taulukossa 1 esitetyllä tavalla, jossa nähdään elektronikonfiguraation muutos elektronien lukumäärän kasvaessa.^{10,14}

Taulukko 1: Jalometallien elektronikonfiguraatio

Alkuaine	Järjestysluku	Elektronikonfiguraatio
Rutenium	44	[Kr] $4d^7 5s^1$
Rodium	45	[Kr] $4d^8 5s^1$
Palladium	46	[Kr] $4d^{10}$
Hopea	47	[Kr] $4d^{10} 5s^1$
Osmium	76	[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$
Iridium	77	[Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$
Platina	78	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$
Kulta	79	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

4*d*- ja 5*s*-orbitaalien sekä 5*d*- ja 6*s*-orbitaalien samankaltainen energiataso johtaa aufbau-periaatteesta poikkeavaan käytökseen, jossa elektronikuoret eivät täyty järjestyksessä. Platinaryhmän toisen ja kolmannen rivin alkuaineiden sekä kullan ja hopean atomien koon samankaltaisuutta voidaan selittää 4*f*¹⁴-kuoren täyttymisellä sekä suhteellisen vaikutuksen (relativistic effect) avulla.¹⁴

Raskaiden atomien kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin vaikuttaa niin kutsuttu suhteellinen vaikutus, jonka avulla esimerkiksi kulta saa värinsä. Ilmiössä raskaiden alkuaineiden sisäkuorilla olevat elektronit liikkuvat hyvin suurella nopeudella, joka johtaa elektronien massan kasvuun ja täten myös pienempään Bohrin säteeseen. Tällöin monielektronisten atomien kaikki *s*-orbitaalit sekä useimmat *p*-orbitaalit stabiloituvat.¹⁵

Pienentyneiden *s*- ja *p*-kuorien vuoksi alkuaineen ydin kokee voimakkaampaa vetovoimaa ja täten myös voimakkaampaa elektroneja varjostavaa ilmiötä. Tällöin valenssielektronien coulombinen vetovoima heikkenee ja ulkokuorella olevien *d*- ja *f*-kuoren elektronien varjostus myös vastaavasti heikkenee. Tämä johtaa *d*- ja *f*-kuorten destabiloitumiseen, jolloin niiden elektronit voivat muodostaa erilaisia konfiguraatioita.¹⁵

Valenssikuoren energiatasojen pienten erojen vuoksi platinaryhmän metalleilla on havaittu useita hapetuslukuja.¹⁴ Niillä on myös hapetusasteesta riippuen useita erilaisia koordinaatiolukuja, jotka kuvaavat keskusatomiin sitoutuneiden ligandien lukumäärää.

Platinaryhmän metallien energiatasojen samankaltaisuus selittää osittain siir-

tymämetalleille tyypillisiä ominaisuuksia, jotka perustuvat helposti muuttuvaan elektronikonfiguraatioon. Platinaryhmän metallien katalyyttista aktiivisuutta voidaan myös selittää metallien hapetusasteen muutosherkkyyden avulla. Siirtymämetallit muodostavat herkästi välituotteita ja komplekseja erilaisten reagenssien kanssa, jolloin niiden kemialliset ominaisuudet muuttuvat. Sitoutumisen selektiivisyydestä riippuen tätä voidaan hyödyntää metallien erottamisessa.¹⁴

2.4.1 Sitoutumisen ennustaminen

Alkuaineiden ja yhdisteiden sitoutumiseen vaikuttavia tekijöitä on tutkittu pitkään. Eräs yhdisteiden sitoutumista ennustava teoria on niin kutsuttu Pearsonin kovista ja pehmeistä hapoista ja emäksistä kertova teoria (HSAB, hard and soft acids and bases). Tämän empiirisisesti todetun luokittelun mukaan pehmeät Lewis-hapot sitoutuvat voimakkaasti pehmeisiin Lewis-emäksiin ja vastaavasti kovat Lewis-hapot sitoutuvat voimakkaasti koviin Lewis-emäksiin. Luokittelun mukaiseen pehmeeyteen vaikuttavat yhdisteen koko ja hapetusaste sekä siihen kiinnittyneet ryhmät ja yhdisteeseen muodostuva sähköinen rakenne.¹⁶

Pehmeitä, ryhmään B kuuluvia, happoja ovat heikommin elektropositiiviset metallit, joita esimerkiksi platinaryhmän metallit ovat. Nämä raskaat ja heikosti varautuneet hapot suosivat raskaampia *p*-lohkon emäksiä, kuten fosforia, rikkiä ja jodia. Pehmeät hapot ovat potentiaalisia *d*- tai *p*-orbitaalien elektronien luovuttajia π -sidosten avulla ja ne sitoutuvat emäksiin kovalenttisin sidoksin. Pehmeiden happojen uloimmat elektronit ovat kovien happo-

jen vastaaviin elektroneihin verrattuna löyhemmin sitoutuneina metalliatomiin.¹⁶

Kovia happoja ovat kevyet elektroniposiitiiviset metallit, joilla on korkea varaus ja pieni koko. Niitä kutsutaan myös ryhmän A hapoiksi. Tällaisia ovat muun muassa Mg^{2+} , Ti^{4+} ja Eu^{3+} , jotka kuuluvat jaksollisen järjestelmän *s*-, *d*- ja *f*-lohkoihin. Nämä koviin happoihin kuuluvat metallit sitoutuvat ensisijaisesti ionisilla sidoksilla kevyisiin *p*-lohkon emäksiin, kuten typpeen, happeen ja fluoriin. Kovat hapot ovat potentiaalisia π -sidosten vastaanottajia ja niiden muodostamien sidosten stabiilisuus kasvaa hapon elektronegatiivisuuden kasvaessa.¹⁶

Keskusatomille elektronitiheyttä siirtävät ryhmät kasvattavat keskusatomin pehmeille metalleille tyypillisiä ominaisuuksia, sillä tapahtuma voidaan nähdä hapetusasteen pienenemisenä. Tällöin esimerkiksi sulfidi- ja hydroksidi-ionit toimivat hyvinä pelkistiminä niiden ollessa negatiivisesti varautuneita pehmeitä emäksiä.¹⁶ Tämän teorian mukaan platinaryhmään kuuluvat metallit muodostavat siis herkästi muun muassa sulfidihdisteitä.

Rajaryhmän metallien kohdalla jako koviin ja pehmeisiin happoihin tai emäksiin ei ole yksinkertaista. Esimerkiksi korkeasta ionisoitumispotentialista huolimatta Tl^{3+} voidaan nähdä toimivana elektroninluovuttajana.¹⁶ Tämän lisäksi useat metallit, kuten rauta, koboltti, nikkeli ja rodium, muodostavat oman vaikeasti kategorisoitavan rajaryhmänsä.^{16,17} Tällaisten metallien määrittelyä vaikeuttaa vielä hapetusasteen vaikutus niiden kategorisointiin, sillä hapetusasteesta riippuen osa metalleista voidaan luokitella pehmeiksi tai

koviksi.¹⁶ Esimerkiksi Ni(0) kuuluu pehmeisiin, Ni(IV) koviin ja Ni(II) rajaryhmän happoihin.¹⁷ Neutraaleille emäksille liuottimen luonteella tai sen puutteella ei vaikuta olevan vaikutusta metallien käyttäytymiseen.¹⁶

Happojen ja emästen pehmeydellä voidaan tarkoittaa myös niiden kokemaa sitovaa vuorovaikutusta. Atomien sitoutumiseksi niiden on voitettava yhdistyvien atomien repulsiivinen vuorovaikutus. Pehmeiden metallien heikko repulsiivinen vuorovaikutus mahdollistaa pienemmän atomien välisen sidosvälin kovalenttisissä sidoksissa. Tämän lisäksi tyypillisen pehmeän metalli-ionin muodostaman kompleksin stabiilisuuden on havaittu heikkenevän ligandi-atomien elektronegatiivisuuden kasvaessa. Pehmeiden metalli-ionien on kuitenkin havaittu sitoutuvan kaikkiin pehmeisiin emäksiin riippumatta niiden laadusta emäksenä.¹⁶ Voimakkaan sidoksen muodostumiseksi pehmeän hapon on kuitenkin muodostettava sidos antimonin tai fosforin kaltaisten elektronegatiivisuudeltaan pienten atomien kanssa.

Vahvan kovalenttisen sidoksen muodostumiseksi on sidokseen osallistuvien atomien elektronegatiivisuuden oltava keskenään samankaltaisia. Tämän vuoksi kovat hapot suosivat kovia emäksiä ionisidosten muodossa huomattavasta kovalenttisestä vuorovaikutuksesta huolimatta. Pehmeiden emästen suuren koon tai pienen varauksen vuoksi kovalenttinen tai ioninen sitoutuminen on heikkoa.¹⁶ Tällöin platinaryhmän metallit sitoutuvat kovalenttisiin sidoksiin samankaltaisiin heikkoihin emäksiin.

3 Jalometallien käsittely

3.1 Rikastustekniikat ja esikäsittely

Kaivosteollisuus syntyy usein rikkaiden malmilähteiden läheisyyteen. Malmin rikkaus on kuitenkin suhteellista, sillä esimerkiksi platinan ja palladiumin pitoisuus rikkaissa malmiesiintymissä voi olla 3-8 g/t tasolla.¹⁸ Tämän vuoksi louhitun malmin pitoisuutta kasvatetaan rikastuksen avulla. Ehkä ensimmäisiä rikastustekniikoita oli ominaispainoon perustuva rikastus kullan rikastuksessa, jolloin muuta kiviainesta raskaampi kulta painuu sivukiveä nopeammin vaskoolin pohjalle. Tätä on kehitetty sittemmin kattamaan erilaisia tärypöytiä, rännejä ja rumpuja. Teollisessa mittakaavassa suoritetuissa erotuksissa väliaineena käytetään veden lisäksi piirautalietettä.¹⁹

Rikastukseen voidaan myös käyttää magneettista rikastusta, joka toimii ferro- ja paramagneettisen materiaalien erottamiseen. Menetelmää pidetään tehokkaana esikäsittelyvaiheena erityisesti rautapitoisen malmin, kuten magnetiitti- ja hematitimalmin, käsittelyssä ja erotustehoa voidaan parantaa esimerkiksi lämpökäsittelyn avulla.²⁰ Magneettinen rikastus soveltuu myös sekundäärisien raaka-ainelähteiden sisältämien metallien, kuten koboltin, raudan ja neodyymin, erotukseen murskatusta materiaalista leijupedissä suoritettun polton jälkeen.²¹ Magneettisessa rikastuksessa voidaan käyttää kuiva- ja märkäerotimia, joista kuivaerottimia käytetään usein osana malmin esikäsittelyä.¹⁹

Hienojakoisen metallipitoisen materiaalin tehokkaimpia rikastusmenetelmiä on vaahdotus, jossa kemiallisella käsittelyllä haluttujen mineraalien ja yhdis-

teiden pinnalle saadaan tarttumaan kellutusreagensseja.²² Materiaaliin muodostuvien hydrofobisten ominaisuuksien vuoksi kellutettava materiaali tarttuu tällöin ilmakupliin, joita johdetaan astian pohjassa olevien sekoittimien kautta vaahdotusprosessiin. Tämän seurauksena vain haluttu materiaali nousee nesteen pinnalle, josta se kerätään jatkokäsittelyä varten.^{19,22} Vaahdotuksella voidaan myös erottaa alkuainemuodossa esiintyviä metalleja sivukivestä. Kellumaton sivukivi kulkeutuu tällöin lietteenä poistoon.²² Vaahdotuksen avulla voidaan malmin sisältämien platinaryhmän metallien pitoisuutta kasvattaa tasolta 0,1 - 1 g/t jopa tasolle 100 g/t.²³

Varsinaista liuotusta edeltää usein esikäsittely, jonka avulla poistetaan mahdolliset orgaaniset jäämät ja muut helposti irrotettavat taustan metallit. Malmin tai elektroniikkajätteen käsittelyssä mekaanisella hienontamisella parannetaan liuotuksen tehokkuutta kasvattamalla reagoitavissa olevan pinta-alan suuruutta. Metallien reaktiivisuutta voidaan parantaa esikäsittelyvaiheessa myös paahtamalla materiaalia korkeassa lämpötilassa, pelkistämällä tai suorittamalla materiaalille korkeapaineinen liuotus.²

3.2 Hydrometallurgia

3.2.1 Yleistä

Hydrometallurgia tarkoittaa nimensä mukaisesti nesteessä tapahtuvaa metallurgiaa, jota voidaan hyödyntää muun muassa jalometallien kemialliseen erottamiseen.³ Tässä yhteydessä voidaan käyttää termiä jalous, jolla tarkoitetaan metallin korkeaa inerttiyttä liuoksessa, jotka liuottavat lähes kaikkia

taustan metalleja. Metallien jaloutta käytetään hyväksi selektiivisissä liuotuksissa, joissa tarkoitus on liuottaa tiettyjä metalleja tai taustamateriaalia. Platinaryhmän metallien samankaltaisista ominaisuuksista huolimatta niiden liukoisuudessa on huomattavia eroja, joka on johtanut karkeaan erotteluun liukeneviin ja liukenemattomiin platinaryhmän metalleihin. Iridiumia, ruteniumia ja osmiumia kutsutaan liukenemattomiksi platinaryhmän metalleiksi, vaikkakin täydellisen liukenemattomuuden sijaan ryhmän metallien on vain todettu liukenevan platinaa ja palladiumia hitaammin vastaavissa olosuhteissa.²⁴

Hydrometallurgiset tekniikat ovat teollisessa mittakaavassa usein käytettyjä tekniikoita, joiden etuina tunnetussa matriisissa ovat niiden tarkkuus ja yksinkertaisuus. Tekniikoiden haittoja ovat ympäristölle haitallisten ja hankalasti käsiteltävien yhdisteiden muodostuminen prosessin aikana, kuten esimerkiksi liuokseen liunneen alumiinin poistaminen tai syanidipohjaisten yhdisteiden käsittely.^{3,25}

Hydrometallurgisia uuttoja voidaan suorittaa erinäisissä emäksisissä tai happamissa olosuhteissa. Platinaryhmän metallien liuotukseen voidaan käyttää kuningasvettä ja erilaisia happoja, kuten vetykloridihappoa, typpihappoa, rikkihappoa sekä näiden seoksia.^{2,26} Myös erilaisten kuningasvettä heikompien ja edullisempien happojen yhteisvaikutusta on tutkittu ja hyödynnetty runsaasti teollisuuden käyttökohteissa. Rikkihappo on yksi tällaisista hapoista, jota käytetään muun muassa vetyperoksidin ja typpihapon yhteydessä parantamaan metallien liukenemistä.^{27,28} Metalleja voidaan myös liuottaa tehokkaasti rikkihapon ja vetykloridihapon seoksella.²⁹

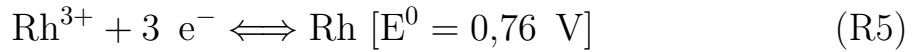
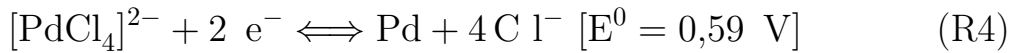
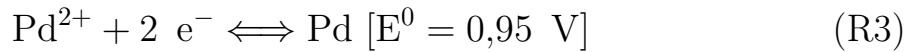
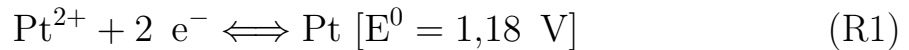
Materiaalin liuottaminen emäksisissä olosuhteissa tapahtuu esimerkiksi natriumhydroksidin tai natriumsyanidin avulla. Alkalisten liuosten ongelmiksi muodostuvat syntyvien yhdisteiden ja jätteiden jatkokäsittely, jonka vuoksi menetelmän tulee olla hyvin optimoitu tehokkaan ja ympäristöystävällisen talteenoton varmistamiseksi. Syanidin muodostamat kompleksit ovat hyvin kestäviä, jonka vuoksi niiden sisältämien jalometallien erottamiseen kuluu runsaasti energiaa.²⁸

Hapettimien, kuten hapen, jodin, bromin, kloorin tai vetyperoksidin avulla voidaan tehostaa liuotusta.² Tehokkaana hapettimena tunnettua vetyperoksidia hyödynnetäänkin tehostamaan katalysaattoreiden metallien talteenottoa.²⁷ Kalliiden hapettimien lisääminen talteenottoon ei kuitenkaan ole aina taloudellisesti kannattavaa.²⁸

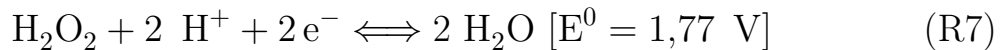
Hydrometallurgista tekniikkaa hyödyntävän prosessin voi jakaa karkeasti kolmeen vaiheeseen, joista ensimmäisessä metallipitoinen materiaali muutetaan liuosmuotoon. Tämän jälkeen lioksen metalleja konsentroidaan, erotetaan ja puhdistetaan eri tavoin, jonka jälkeen kolmannessa vaiheessa metallit otetaan talteen.³ Metallien liuotus tapahtuu joko näytematriisin tukimateriaalin liuottamisen tai suoraan sitoutuneiden metalli-ioneiden kanssa tapahtuvien reaktioiden avulla.

Metallien liukoisuutta voidaan ennustaa tunnettujen puolireaktioiden sekä Pourbaix- eli Eh-pH-diagrammien avulla, josta selviää metallien liukoisuus erilaisissa pH-arvoissa ja pelkistymispotentiaaleissa.^{27,29} Niukkaliukoisten platinaryhmän metallien liukoisuutta voidaan parantaa tuomalla liukseen esi-

merkiksi kloridi-ioneita, jotka muodostavat metallien kanssa halidikomplekseja.²⁹ Kuningasvedellä tai vetykloridilla suoritetuissa liuoksissa platinaryhmän metallit muodostavat anionisia metallikomplekseja, joiden muodostumiseksi vaadittava standardielektrodipotentiaali on kloorittomia metalli-ioneita matalampi seuraavien puolireaktioiden mukaisesti:^{10,29}



Reaktioyhtälöistä havaitaan, että tarvittavan pelkistyspotentiaalin on oltava vähintään 1,18 V, jolloin esimerkiksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti vetyperoksidi soveltuu hapettimeksi tarjoamalla 1,77 V pelkistyspotentiaalin:¹⁰



Kemialliset liuotukset voidaan suorittaa paikalla suoritettuina uuttoina, kasauuttoina, sekä erilaisina kiihdytettyinä uuttojärjestelminä. Paikalla suori-

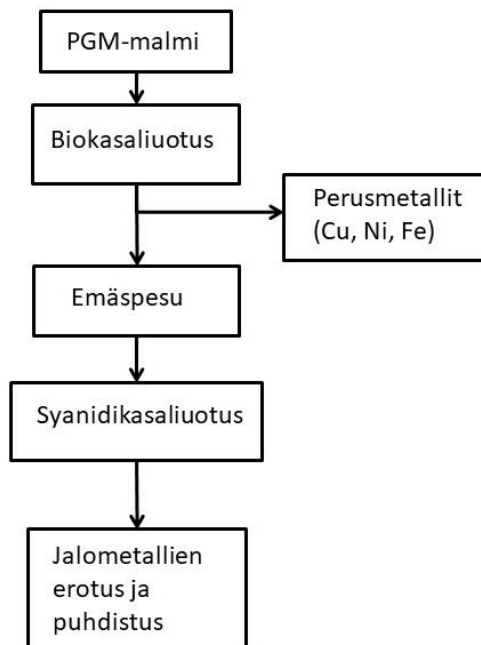
tetussa uutossa (In-situ leaching) uuttokemikaalit pumpataan maan alle, jolloin maaperään sitoutuneet metallit uuttuvat liukseen. Kasauutossa uutettava materiaali kerätään kasoiksi, jonka jälkeen ne kyllästetään uuttoliuksella. Liuotuksen tehokkuutta voidaan parantaa kierrättämällä uuttoliuosta kasan läpi, jolloin myös menetelmän kustannustehokkuus paranee. Paikalla suoritettut uutot ja kasauutot soveltuvat hyvin suurille määrille heikkolaatuista malmia ja esimerkiksi syanidipohjainen kasauutto oli 1960-luvun lopussa hyvin suosittu uuttomenetelmä.²²

Kiihdytettyjä uuttojärjestelmiä ovat tekniikat, joissa uuttumista tehostetaan nostamalla reaktiossa käytettävää lämpötilaa, painetta ja reagenssien konsentraatioita. Tällaisia ovat esimerkiksi allas-, autoklaavi- ja reaktoriuutto. Allasuutossa uutettava materiaali on kokonaan upotettuna käytettyyn liukseen, jolloin uuttoliuksen reagoitavissa oleva pinta-ala kasvaa. Autoklaavi- ja reaktoriuutot ovat tehokkaita prosesseja, joissa reaktio-olosuhteita voidaan monipuolisesti säätää parhaan mahdollisen uuttumisen varmistumiseksi. Kiihdytettyjen järjestelmien haittoina ovat korkeat käyttökustannukset sekä alustavan rakennuskustannuksen suuruus teollisen mittakaavan prosesseissa. Tämän vuoksi näitä tekniikoita käytetään usein vain niille malmirikasteille ja sekundäärisille lähteille, joiden metallipitoisuudet ovat taloudellisesti kannattavalla tasolla.²²

3.2.2 Syanidi

Syanidipohjaisia uuttotekniikoita on käytetty pitkään kultakaivosten yhteydessä tehokkaana liuotustekniikkana ja niitä on myös hyödynnetty runsaas-

ti platinaryhmän metallien yhteydessä.^{30,31} Syanidiuuton liuotustehokkuutta voidaan parantaa nostamalla prosessissa käytettävää lämpötilaa, mutta yli 100 °C lämpötila johtaa syanidin hajoamiseen hydrolyysin seurauksena.²⁵ Kuvassa 1 on esitetty syanidiuuton yleinen periaatekuva, jossa malmin esikäsittelyvaiheena on käytetty biologista liuotusta malmin sisältämien epäjalojen metallien poistamiseksi. Platinaryhmän metallit siirtyvät emäksisen pesuliuoksen mukana syanidiliuotukseen.

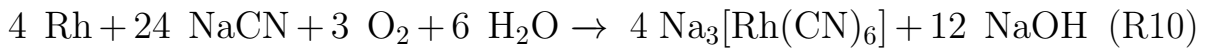
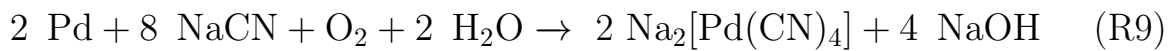
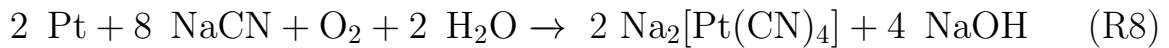


Kuva 1: Syanidiuuton periaatekuva³³

Syanidipohjaisia uuttoa käytetään malmin käsittelyn lisäksi myös käytettyjen katalysaattoreiden kierrätyksessä, jossa syanidin avulla irrotetaan katalysaattoreiden sisältämiä platinaryhmän metalleja.^{23,32} Syanidi muodostaa kuitenkin helposti komplekseja katalysaattorin muiden metallien kanssa ja tällöin heikommin kompleksoituvien platinaryhmän metallien talteenotto

tekniikkaa käyttäen heikentyy.³³

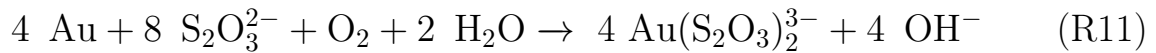
Platinan, palladiumin ja rodiumin on havaittu muodostavan syanidiliuotuksessa stabiileja veteen liukeneva syanidikomplekseja seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti:³¹



Metallikompleksien, kuten $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ja $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ muodostuminen kuluttaa syanidia, jolloin korkeita rauta ja kobolttipitoisuuksia sisältävät liuokset ovat kalliimpia käsitellä. Tämän lisäksi liuoksen alkuainemuodossa oleva rikki tai liuoksen tiosulfaatti-ionit voivat reagoida syanidin kanssa muodostaen tiosyanaattia.^{30,33} Liuoksen sisältämä kahdenarvoinen kupari kuluttaa myös syanidia pelkistymällä syanidin vaikutuksesta kupari(I)syanidiksi.³⁴

3.2.3 Tiosulfaatti

Syanidipohjaisia menetelmiä on yritetty korvata tiosulfaattia ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) hyödyntävällä tekniikalla, joka on syanidiuuttoa ympäristöystävällisempi ja turvallisempi.³⁵ Tiosulfaatti liuottaa esimerkiksi kultaa seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:¹¹



Tiosulfaattia on havaittu kuluvan syanidia vähemmän prosesseissa, joissa käsitellään kuparia ja karbonaatteja sisältäviä metalleja. Liuoksen sisältämä kupari voi hajottaa tiosulfaattia. Tämä voidaan estää käyttämällä uutossa mukana ammoniakkaa, joka muodostaa kuparin kanssa pysyvän kupariumoniumkompleksin. Tiosulfaattipohjaisten tekniikoiden ongelmiksi muodostuvat heikko uutotehokkuus ja kustannukset teollisessa mittakaavassa.³⁵

Tiosulfaatti muodostaa platinan ja palladiumin kanssa erotettavissa olevia komplekseja, mutta tiosulfaatin käyttö näiden metallien uuttureagenssina teollisessa mittakaavassa on vielä vähäistä.¹⁸ Tiosulfaattiuuton tehostamiseksi voidaan käyttää erilaisia esikäsitelytekniikoita, joista esimerkiksi painehapetuksen on havaittu tehostavan kullan erottumista sulfidipitoisesta malmista.³⁶ Tehokasta häiritseviä metalleja poistavaa esikäsitelyä hyödyntämällä voidaan tiosulfaattiuuttoa käyttää myös elektroniikkajätteen kaltaisten raaka-ainelähteiden yhteydessä.³⁵

3.2.4 Tiourea

Tioureaan ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) on havaittu toimivan liuottimena jalometalleja sisältäville materiaaleille.^{11,35,37} Tioureaa voidaan käyttää happamissa liuksissa, jolloin malmista ja elektroniikkajätteessä esiintyvä kolmenarvoinen rauta toimii hapettimena ja mahdollistaa esimerkiksi kullan tehokkaan liuottamisen seuraavan reaktioyhtälön tavoin.^{11,18,37}



Täten tioureaan tehokasta käyttöä varten liuoksen kahdenarvoinen rauta tulee aluksi hapettaa kolmenarvoiseksi esimerkiksi mikrobien avulla. Tiourea muodostaa platinan ja palladiumin kanssa erotettavissa olevia komplekseja. Syanidin tavoin tioureaan haitallisuus ympäristölle ja terveydelle rajoittaa sen käyttöä.¹⁸

3.2.5 Kuningasvesi

Kuningasvesi liuottaa hyvin tehokkaasti lähes kaikkia metalleja, jonka vuoksi sitä käytetään runsaasti teollisuuden liuotustarpeisiin. Kuningasvettä hyödynnetään esimerkiksi elektroniikkajätteen liuotuksessa sen liuottaessa tehokkaasti materiaalin sisältämiä metalleja ja tukimateriaalia.³⁸ Kuningasvettä käytettäessä prosessissa syntyy haitallisia kaasuja ja laitteistot altistuvat voimakkaalle korroosiolle. Tämän lisäksi kuningasvettä kuluu liuotusprosessin aikana runsaasti, joten myös taloudelliset painotteet ajavat etsimään vaihtoehtoisia menetelmiä.²⁹

Tutkimusten mukaan liuokseen syntyvien kloorikompleksien muotoon vaikuttaa liuoksen kloridi-ionien konsentraatio. Matalissa klooripitoisuuksissa palladiumia tavataan usein muodoissa $[\text{PdCl}]^+$, $[\text{PdCl}_2]$ ja $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, mutta pitoisuuden kasvaessa palladium esiintyy kuitenkin tavallisemmin $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -ioneina. Platina ja rodium muodostavat vastaavasti useita erilaisia yhdistettä matalissa klooripitoisuuksissa, joista $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ja $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -ioneita ta-

vataan korkeammissa pitoisuuksissa.²⁴ Rodium muodostaa puhtaiden kloorikompleksien lisäksi erilaisia komplekseja veden ja kloridien kanssa, jotka voivat olla täysin kidevedettömästä $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ useita kidevesiä sisältäviin komplekseihin.³ Esimerkiksi 2 - 6 M vetykloridiliuoksissa rodium(III) voi muodostaa $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ja $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ -komplekseja.³⁹

Metallit muodostavat erilaisia komplekseja eri hapetusasteilla. Rodiumin ja palladiumin muodostamien yhdisteiden stabiilisuus heikkenee hapetusasteen kasvaessa, mutta vastaavasti platinan ja kullan kohdalla stabiliteetti vuorostaan kasvaa.²⁴ Tämän lisäksi liuoksen happamuudella ja lämpötilalla on myös vaikutus syntyvien metallikompleksien muotoon, jonka vuoksi esimerkiksi lämpötilaa säätelemällä voidaan vaikuttaa metallien liukenemiseen.²⁷

3.2.6 Biologinen liuotus

Biologiset liuotustekniikat perustuvat mikrobien kykyyn liuottaa metalleja ja ne voidaan karkeasti jakaa kolmeen eri ryhmään: happolyysiin, kompleksolyysiin sekä hapetus-pelkistysreaktioiden avulla suoritettaviin liuotuksiin. Nämä reaktiot voivat tapahtua liuoksissa osittain samanaikaisesti.¹¹

Happolyysissä mikrobit tuottavat happoja, jotka aikaansaavat metallien liukenemisen tukimateriaalista.¹¹ Tällaisia ovat muun muassa asidofiliset rautaa ja rikkiä hapettavat *Acidithiobacillus ferroxidans* ja *Acidithiobacillus thiooxidans* -lajien bakteerit. Pyriitin happolyysissä rikkiä hapettavat mikrobit hapettavat FeS_2 :n sulfidin tiosulfaatiksi hapen läsnäollessa ja rautaa hapettavat mikrobit hapettavat Fe^{2+} Fe^{3+} :ksi.⁴⁰ Kolmenarvoinen rauta on

voimakas hapetin, jonka mikrobit voivat hapettaa uudestaan sen pelkistettyä Fe^{2+} -ioniksi mahdollistaen kierron alkamisen alusta.

Kompleksolyysissa mikrobit erittävät yhdisteitä, jotka muodostavat ligandeja tukimateriaalin metalli-ionien kanssa. Syanidia tuottavat heterotrofiset bakteerit, kuten *Pseudomonas putida* ja *Chromobacterium violaceum*, toimivat hyvin elektroniikkajätteen kierrätyksessä.^{41,42}

Redoksolyysin eli hapetus- ja pelkistysreaktioiden avulla metalleja liuottavat mikrobit hapettavat epäorgaanisia metalliyhdisteitä, kuten rautasulfidia muodostaen sulfaatti-ioneita sekä kolmenarvoista rautaa. Mikrobit voivat myös hyödyntää pelkistettyjä metallisia rikkiyhdisteitä. Kolmenarvoinen rauta toimii tehokkaana hapettimena ja hapettaa materiaalin sisältämiä metalleja liukoiseen ionimuotoon.⁴⁰

Biologisia liuotustekniikoita on hyödynnetty kaivosteollisuudessa malmin käsittelyssä mutta elektroniikkajätteen kierrätyksessä menetelmä on kohtalaisen uusi. Elektroniikkajätteen vaihtelevan matriisin vuoksi mikrobien käyttö ja niiden tehokkuuden optimointi ovat vielä tutkimuksen alla. Mikrobien tehokkuuteen voivat vaikuttaa muun muassa elektroniikkajätteessä esiintyvät orgaaniset tai epoksiset jäämät, liuoksen eluentointikyky, sekä jäteliuoksen emäksisyys.¹¹ Mikrobien spesifisyys tietyille metalleille voi myös heikentää niiden tehokkuutta. Esimerkiksi kuparia hyvin sietävien asidofiilisten bakteerien liuotustehokkuus voi laskea liuoksissa, joiden kationipitoisuus on korkea.⁴⁰

Biologisia liuotuksia voidaan käyttää tehokkaina esikäsittelyvaiheina ennen

kemiallista liuotusta, jolloin voidaan saavuttaa hyvä liuotusteho. Mikrobeille soveltuvissa olosuhteissa bioliuotuksen on havaittu lyhentävän kuparin liuotuksessa käytettävää aikaa neljästä viikosta neljään päivään. Mikrobien liuotustehokkuutta voidaan parantaa käyttämällä normaalin murskauksen sijasta vaahdotusta, jolloin mikrobien on havaittu kykenevän tehokkaammin hapettamaan rautaa ja nostamaan redox-potentiaalia. Optimaalisten olosuhteiden aikaansaaminen vie kuitenkin perinteisiin tekniikoihin nähden ylimääräisiä resursseja, jonka vuoksi perinteinen kemiallinen liuotus on vielä käytössä useissa kohteissa.⁴⁰

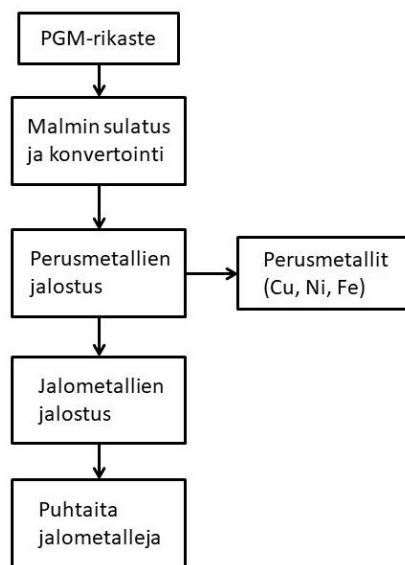
3.3 Pyrometallurgia

Pyrometallurgiset prosessit ovat korkeissa lämpötiloissa tapahtuvia reaktioita, joiden avulla voidaan vaikuttaa yhdisteiden sidoksiin.² Pyrometallurgiset prosessit voidaan jakaa sulattamiseen, klooraukseen ja sintteröintiin.²⁸ Pyrometallurgisia tekniikoita käytetään usein hydrometallurgisten tekniikoiden yhteydessä osana esikäsittelyä paahdettaessa, kuivatislatessa tai haihdutettaessa materiaalia.^{2,11} Hienojakoisen malmin tai elektroniikkajätteen sulattamisen avulla päästään käsiksi tukimateriaaliin, jota voidaan erottaa liuoksesta hapettavissa tai pelkistävässä olosuhteissa. Tällöin säästetään myös prosessissa käytettävissä reagensseissa käsiteltävän materiaalin pienentyessä.

3.3.1 Sulattaminen

Sulatuksessa hyödynnetään korkeita lämpötiloja sekä keräintä, joka on ominaisuuksiltaan platinaryhmän metallien kaltainen. Tällaisia keräimeksi sovel-

tuvia metalleja ovat muun muassa lyijy, kupari ja rauta. Käytettyjen piirilevyjen on myös huomattu soveltuvan keräinmateriaaliksi niiden sisältämän kuparin vuoksi. Keräimen lisäksi sulatuksessa hyödynnetään pelkistimiä ja juoksutteita, joiden avulla voidaan tehostaa jalometallien siirtymistä sulaan faasiin ja siten myös keräimeen.²⁸ Kuvassa 2 on esitetty yksinkertaistettu periaatekuva jalometallien erottamisesta perinteisen sulatuksen avulla.



Kuva 2: Jalometallien sulatuksen periaatekuva¹⁸

Malmin sulattamisessa hyödynnetään käytettävästä keräinmateriaalista riippuen 1100-2000 °C lämpötiloja, joka johtaa korkeisiin käyttökustannuksiin. Hapettavissa olosuhteissa esimerkiksi pyrrotiittimalmin sisältämä rautasulfidi hapettuu rautaoksidiksi, joka kerääntyy sulan massan päälle kuonaksi.^{2,28} Katalysaattoreiden hapettavassa sulatuksessa tukimateriaalina toimiva piioksiidi hapettuu ja nousee samaten kuonaksi.²⁸ Epäpuhtauksien ja tukimateriaalin poistumisen johdosta jalometallien pitoisuus sulassa massassa kas-

vaa.² Sulien metallien erilaisia tiheyksiä voidaan hyödyntää jatkokäsiteltävän materiaalin määrän vähentämisessä ja sen sisältämän jalometallipitoisuuden kasvattamisessa.²⁸

Jalometallien liukoisuutta suliiin suoloihin on tutkittu pitkään. Tekniikan hyödynä on platinaryhmän metallien liukeneminen liuokseen huomattavasti niiden omaa sulamispistettä alhaisemmissa lämpötiloissa. Esimerkiksi noin 500 °C lämpötilassa voidaan tehokkaasti liuottaa ruteniumia ja osmiumia hyödyntäen natriumhydroksidin ja kaliumhydroksidin kaltaisia suoloja. Sulatettaessa rodiumia 600 °C lämpötilassa sulfaattilähteenä toimivan yhdisteen, kuten kaliumvetysulfaatin kanssa, muodostuu rodium(III)sulfaattia, joka voidaan muuttaa edelleen rodium(III)pyrosulfaatiksi, jotka molemmat ovat vesiliuukoisia yhdisteitä.¹⁴

Erityisesti hydroksidi- ja syanidipohjaisten tekniikoiden kohdalla on havaittu eroja platinaryhmän metallien liuotustehokkuudessa, jonka vuoksi tällaisia ympäristöystävällisempiä tekniikoita voidaan hyödyntää metallien selektiivisessä erotuksessa. Esimerkiksi rodium liukenee hyvin 700 °C natriumsyaniidiin muiden platinaryhmän metallien liuetessa siihen huomattavasti heikommin. Vastaavasti 700 °C kaliumsyanidi toimii hyvin platinan ja palladiumin liuottamiseen muiden metallien liuetessa siihen vain kohtalaisesti.¹⁴

3.3.2 Klooraus

Kloorauksessa sulaan platinaryhmän metalleja sisältävään materiaaliin johdetaan kloorikaasua ja hiilimonoksidia, jolloin metallit halogenisoituvat klo-

rideiksi ja karbonyyliklorideiksi. Tällaiset yhdisteet haihtuvat kaasufaasiin alkuperäisiä yhdisteitä matalammissa lämpötiloissa mahdollistaen sitoutuneiden metallien erottamisen.⁴³ Hiilimonoksidi toimii reaktiossa pelkistimenä ja mahdollistaa tehokkaan halogenisoitumisen. Hiilimonoksidin on havaittu tekevän kloorausreaktioista termodynaamisesti suotuisia ja täten mahdollistavan yli 90 % talteenottotehokkuuden platinalle ja rodiumille.²⁸ Jalometallit voidaan erottaa tämän jälkeen haihtuvuuseron avulla ja kondensoida puhdistusta varten.⁴³

Kierrätyksessä hapettavia ja pelkistäviä olosuhteita hyödynnetään muun muassa katalysaattoreiden yhteydessä, jossa esimerkiksi hapettavassa ympäristössä paahtamalla voidaan poistaa orgaanista materiaalia katalysaattoreiden tukimateriaalista.^{2,12} Jalometallien metallioksidit ovat vastaavia kloorattavia metalleja termodynaamisesti stabiilimpia 500 °C lämpötilassa.⁴³ Menetelmän haittoja ovat prosessissa syntyvät ympäristölle ja terveydelle haitalliset yhdisteet sekä voimakkaasti syövyttävien olosuhteiden aiheuttama korrosio prosessissa käytetyille laitteistolle.^{2,28} Tämän lisäksi orgaaniset yhdisteet heikentävät metallien talteenottotehokkuutta huomattavasti.²

3.3.3 Sintraus

Käytettyjen katalysaattoreiden sisältämien jalometallien kierrätyksessä on tutkittu sintrauksen käyttöä mahdollisena tehokkaana sekä kloorausta ja sulatusta ympäristöystävällisempänä tekniikkana. Katalysaattoreiden sintrauksessa platinaryhmän metallien oksidimuodot pelkistetään tukimateriaalista metalliseen muotoon 1200 °C lämpötilassa käyttämällä plasmaliekkiä.²⁸

Reaktiossa hyödynnetään käytettyjen katalysaattoreiden sisältämää vettä tai orgaanista ainesta sekä typpivirtausta. Sintrausreaktion ensimmäisessä vaiheessa muodostuu radikaaleja, jotka muodostavat uusien radikaalien lisäksi vetyradikaaleja ja vetykaasua. Tämän jälkeen muodostuvat yhdisteet hapettavat materiaalin sisältämät oksideina esiintyvät platinaryhmän metallit.²⁸

Sintrauksessa tapahtuvan pelkistyksen on havaittu palauttavan prosessissa hapetetuille katalysaattoreille niiden alkuperäisiä ominaisuuksia.²⁸ Sintrauksessa voidaan myös hyödyntää apureagensseja, jotka alentavat sintraukseen tarvittavaa lämpötilaa huomattavasti.⁴⁴ Tehokas sintraus vaatii prosessissa käytettävien olosuhteiden, kuten lämpötilan ja atmosfäärin tarkkaa hallintaa.²⁸

4 Erotustekniikat

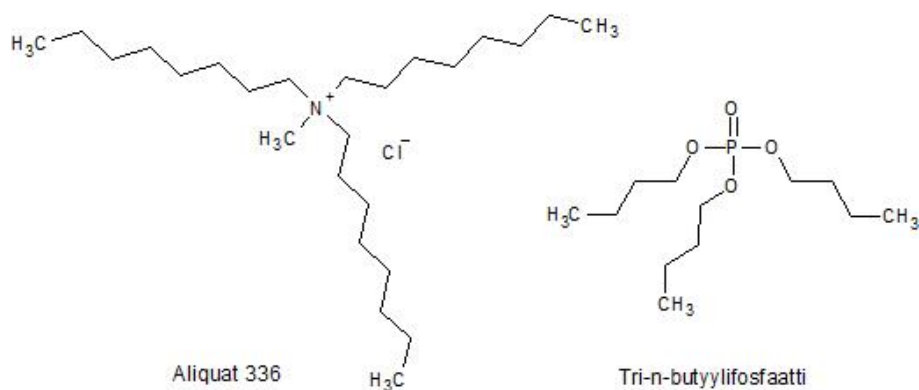
4.1 Liutinerotus

Platinaryhmän metallien tehokasta erottamista liutinerotuksella, eli neste-neste-uutolla, on tutkittu runsaasti erilaisista taustamatriiseista.³ Neste-neste-uuttomenetelmä perustuu kahden nesteen väliseen liukoisuuseroon, jonka avulla voidaan erottaa erilaisia yhdisteitä selektiivisesti ja tehokkaasti. Metallien talteenotossa hyödynnetään erotusreagensseja, joiden tarkoituksena on muodostaa haluttujen metallien kanssa komplekseja tai yhdisteitä. Tällä tavoin voidaan muokata metallien liukoisuutta haluttuun suuntaan.

Materiaalin liutuksessa käytetyt reagenssit vaikuttavat liutinerotuksessa käytettävien reagenssien ja orgaanisten liuottimien valintaan. Platinaryhmän

metalleja sisältävien malmien liuottamiseen käytetään usein esimerkiksi kuningasvettä tai vetyklorihappoa niiden tehokkaan liuotuskyvyn vuoksi⁴¹. Näiden liuotusreagenssin käyttäminen johtaa kuitenkin hyvin korkeaan kloorionipitoisuuteen, joka voi heikentää metallien talteenottotehokkuutta huomattavasti. Rodiumkloridikompleksit kokevat vastaavia platina- ja palladiumkomplekseja korkeampaa kineettistä inerttiyttä, jonka vuoksi rodiumin erottavuus korkeassa klooripitoisuudessa heikkenee.¹² Kuningasvesiliuotuksen tehokkuuden ja yleisyyden vuoksi metallien talteenoton tutkimukseen klooripitoisista liuoksista on panostettu viime vuosina.^{3,7}

Tyypillinen platinaryhmän metallien erotuksessa käytetty orgaaninen faasi on kerosiini, jolloin varsinaisena talteenottoreagenssina voidaan käyttää palladiumille esimerkiksi kuvassa 3 esitettyjä tri-n-butyylifosfaatti- tai tri-n-oktyylimetyyliammoniumpohjaisia reagensseja.⁴⁵ Näistä jälkimmäisen nitraattimuotoon sitoutunut neljänarvoinen platina ja kahdenarvoinen palladium voidaan irrottaa käyttämällä 8 M typpihappoa.²⁶ Platinan erottamiseen voidaan vastaavasti käyttää tri-n-oktyylimetyyliammoniumkloridia (Aliquat 336), joka soveltuu myös palladiumin erottamiseen.⁴⁶ Aliquat 336 -reagenssilla talteenotettu platina voidaan irrottaa lähes täydellisesti käyttämällä 0,5 M tioureaa ja 0,5 M HCl:n seosta.⁴⁵

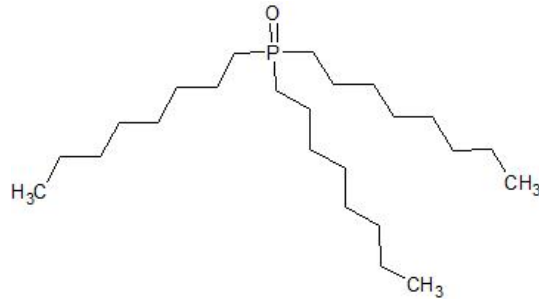


Kuva 3: Erotukseen käytettäviä reagensseja

Toinen käytössä oleva orgaaninen faasi on tolueni, jolloin uutoreagenssina voidaan käyttää esimerkiksi pyridiini- tai piperidiinipohjaisia uuttoaaineita platinan ja palladiumin talteenottoon. Pyridiini ja piperidiini sitoutuvat jalometallien ympärille ligandeiksi niiden sisältämän typen avulla. Tällaiset olosuhteet soveltuvat pieniä määriä kloridia sisältäville liuoksille mutta korkeissa kloridipitoisuuksissa talteenottotehokkuus heikkenee. Rodiumin muodostaa herkästi useita erilaisia kloridikomplekseja, jonka vuoksi sen erottaminen näillä reagensseilla on haastavaa.³

Fosforipohjaista tri-n-oktyylifosfiinioksidia (tri-n-octylphosphine oxide, TOPO) voidaan hyödyntää platinan erottamiseen neste-neste-uuttoa käytettäessä. Tällaisessa uutossa orgaanisena faasina voidaan hyödyntää esimerkiksi toluenia. Neste-neste-uutoissa voidaan hyödyntää talteenottotehokkuutta parantavia lisäaineita, jotka voivat olla esimerkiksi litium-, natrium- ja kaliumkloridien kaltaisia yhdisteitä. Tällöin talteenottoreagenssit kykenevät saavuttamaan tasapainotilan normaalia nopeammin.⁴⁷ Kuvassa 4 on esitetty TOPO:n rakennekaava, josta nähdään yhdisteen sisältämät pitkät hiiliketjut

sekä hyvin poolinen rakenne.



Kuva 4: Tri-n-oktyylifosfiinioksidi

4.2 Ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtohartsit voidaan jakaa anionin- ja kationinvaihtohartseihin, jotka molemmat perustuvat hartsiin sitoutuneiden ionien korvautumiseen muilla liuoksen ioneilla. Emäksisessä anioninvaihtohartsissa irtautuva ioni on negatiivisesti varautunut anioni, joka voi olla esimerkiksi kloridi- tai hydroksidi-ioni.²⁴ Happamassa kationinvaihtohartsissa vastaavana ionina toimii positiivisesti varautunut kationi, kuten esimerkiksi vety- tai natriumioni. Molemmat hartsityypit voidaan jakaa vielä voimakkaasti ja heikosti emäksisiin tai happamiin alaryhmiinsä.¹⁴

Kaivosteollisuuden runsaasti käyttämä syanidiliuotus asettaa omat haasteensa metallien erotukseen liuoksesta. Liuoksen matriisissa on tällöin useita platinaryhmän metallien kaltaisia metalleja, jotka voivat häiritä talteenottoa.⁷ Voimakkaasti emäksisten anioninvaihtohartsien on havaittu toimivan selektiivisinä erotusreagensseina tällaisille runsaasti häiritseviä metalleja sisältäville liuoksille.^{7,24} Voimakkaasti emäksiset anioninvaihtohartsit toimivat ylläpitämällä korkeaa affiniteettia muun muassa $\text{Pd}(\text{CN})_4^{-2}$ ja $\text{Pt}(\text{CN})_4^{-2}$ -anioneihin,

mutta kilpailevien anionien sitoutuminen heikentää hartsin lataustehokkuutta. Kilpailevien taustan metallien poistaminen johtaa talteenottotehokkuuden paranemiseen.^{7,48}

Platinaryhmän metallien selektiiviseen erottamiseen soveltuvia ioninvaihtohartseja ovat muun muassa polyamiinisen funktionaalisen ryhmän sisältävä Purolite S985, tiouroniumryhmän sisältävä XUS 43600.00, kvaternaarisen ammoniumryhmän sisältävä Lewatit MonoPlus MP 600 ja tertiaarisen aminoryhmän sisältävä AN-251.^{12,49} Näistä reagensseista tiouroniumryhmän sisältävä XUS 43600.00-hartsin toimii platinan ja palladiumin tehokkaaseen erottamiseen. Rodiumin talteenotto onnistuu vastaavasti parhaiten käyttämällä polyamiiniryhmän sisältävää Purolite S985 -hartsia. Käyttämällä 1 M tioureaa 2 M vetykloridihapossa voidaan platina ja palladium irrottaa käytetyistä hartseista lähes täydellisesti. Rodium voidaan tämän jälkeen erottaa hartsista polttamalla hartsin ja ottamalla rodium talteen jäljelle jäävästä tuhkasta. Rodiumin desorptiota hartsista voidaan parantaa hapettavien reagenssien, kuten NaClO tai NaClO₃ avulla. Voimakkaiden hapettimien käyttö voi kuitenkin vaurioittaa hartsia, jolloin hartsia ei voida enää regeneroida uusiokäyttöä varten. Tämän vuoksi teolliset prosessit tulee optimoida kustannustehokkaan erottamisen varmistumiseksi.¹²

Voimakkaasti happamien liuosten on havaittu heikentävän tai estävän heikkojen emäksisten reagenssien kompleksointikykyä. Esimerkiksi amiiniryhmiä sisältävän heikosti emäksisen Purolite S985 -anioninvaihtohartsin talteenotto-kyky heikentyy platinan ja palladiumin osalta voimakkaasti liuoksen pH:n laskiessa. Väkevien emäksisten anioninvaihtohartsien tapauksessa tällaista

ongelmaa ei ole, mutta liuoksessa olevat kilpailevat anionit voivat heikentää hartsin spesifistä sidontakykyä. Tällöin esimerkiksi vetykloridihapolla happamoiduissa liuoksissa kloridi-ionit aiheuttavat ongelmia ja molemmat sekä heikosti, että voimakkaasti emäksiset anioninvaihtohartsit soveltuvat huonosti platinan ja palladiumin talteenottoon.¹² Hapetuksella voi olla myös negatiivinen vaikutus rodiumin talteenottotehokkuuteen. Anioinvaihtoreaktiomekanismin mukaisesti tapahtunut $[\text{RhCl}_3]^{3-}$ -ionin sitoutuminen on tehokkaampaa kuin hapettuneen rodiumkompleksin sitoutuminen kelatoitumalla tai koordinoitumalla.⁵⁰

4.3 Saostusmenetelmät

Platinaryhmän metallit muodostavat erilaisia kloridikomplekseja, joita voidaan hyödyntää metallien tehokkaassa ja selektiivisessä erottamisessa. Liuoksen sisältämien metallien hapetusasteet riippuvat liuoksen happamuudesta ja lämpötilasta sekä kloridi-ionien konsentraatiosta. Liuoksessa voi myös esiintyä metalleja useilla erilaisilla hapetusasteilla, jonka vuoksi esimerkiksi käytettäessä kloridi-ioneita kompleksoivina ioneina, liuokseen muodostuu hieman toisistaan poikkeavia komplekseja. Tämän lisäksi lisäksi liuoksen happamuuden heikentyessä syntyneet kompleksit voivat hydrolysoitua muodostaen hydroksi-ioneita sisältäviä yhdisteitä.⁵¹

Platinan saostamisessa ehkä vanhimpia tekniikoita ovat ammoniumkloridia hyödyntyvät tekniikat, joissa platina voidaan saostaa esimerkiksi muodossa $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ käyttämällä ammoniumkloridia. Vastaavasti käyttämällä ammoniakkia ja vetykloridia voidaan liuoksessa esiintyvä palladium saostaa muo-

dossa $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$. Hapetettaessa platinavapaata liuosta kloorilla voidaan liuoksen sisältämä palladium saostaa ammoniumkloridilla, jolloin muodostuu $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ -komplekseja.¹⁴

Saostusmenetelmiä hyödynnetään runsaasti rodiumin talteenottoon, jonka on havaittu soveltuvan vaikeasti erotettavalle rodiumille. Rodiumpitoisen liuoksen sisältäessä runsaasti erilaisia metalleja voidaan rodium sitoa käyttämällä natriumfosfaattidodekahydraattia ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) ja ammoniumsulfidia ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) 30-60 °C lämpötilassa. Tällöin muut liuoksen sisältämät metallit sitoutuvat fosfaatteihin ja rodiumin muodostaessa rodium(III)sulfidia. Liuoksen pH:n ollessa 2-3 liuoksen mahdollisesti sisältämä alumiini sekä rauta saostuvat liuksesta, jolloin ne voidaan poistaa. Liuoksen pH:n ollessa noin 6 liuoksen sisältämä rodium ja magnesium saostuvat liuksesta platinan jäädessä liukoiseen muotoon.⁵²

Rodiumin talteenottamiseen voidaan hyödyntää myös ammoniumsulfidia, jolloin lämmitettäessä liuos 60 °C lämpötilaan puoleksi tunniksi rodium saostuu rodiumsulfidina. Saostumisen tapahtumiseksi on liuoksen pH:n oltava noin 8,5. Samalla saostuva magnesiumsulfidi voidaan poistaa liuksesta pesemällä liuos noin pH 4 tasolle happamoidulla ionivaihdetulla vedellä.⁵² Rodium voidaan myös saostaa käyttämällä kaliumnitriittiä, jolloin muodostuu $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{NO}_2)_6)$ saostuma.¹⁴

4.4 Tislaus

Platinaryhmän metalleista rutenium ja osmium muodostavat voimakkaasti hapettavissa olosuhteissa tetraoksiedeja, jotka ovat haihtuvia yhdisteitä. Muodostuva OsO_4 on RuO_4 :sta stabiilimpi, jonka vuoksi rutenium ja osmium voidaan tarvittaessa erottaa selektiivisesti liuoksesta. Menetelmä perustuu ruteniumtetraoksidin pelkistämiseen vetykloridihapolla.²⁴ Jalometallien erottamiseen voidaan myös käyttää fluoridiyhdisteitä.¹⁴

4.5 Ioniset liuokset

Orgaanisten liuottimien korvaajaksi on kaavailtu ionisia liuoksia, jotka ovat suoloista koostuvia nestemäisiä liuottimia.²⁶ Ionisten liuosten nestemäisyys on peräisin niiden sisältämistä pienistä anioneista ja hyvin suurista ja epäsymmetrisistä kationeista. Tällaisista ionipareista muodostuvat yhdisteet eivät pakkaudu tehokkaasti ja siten muodosta kiinteitä rakenteita. Ionisten liuosten kationinvalinnalla voidaan vaikuttaa syntyvien yhdisteiden kemiallisiin ominaisuuksiin, jolloin ionisia liuoksia voidaan käyttää metallien ja yhdisteiden selektiiviseen erottamiseen.⁵³

Normaaleihin liuottimiin verrattuna ionisilla liuoksilla on alhaisempi syttyvyys ja höyrynpaine, jonka vuoksi niitä voidaan pitää ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona muun muassa metallien erotuksessa. Teollisuuden tarve siirtyä yhä enemmän vihreän kemian suuntaan on voinut osaltaan johtaa ionisten liuosten parissa tehtävän tutkimuksen kasvuun viime vuosikymmenen aikana. Erityisen mielenkiinnon kohteeksi ovat nouseet hydrofobiset huoneen-

lämpötilassa nestemäiset ioniset liuokset, jotka ovat osoittautuneet toimiviksi erotusreagensseiksi useille kahdenarvoisille metalleille.⁵⁴

Ionisten liuosten etuna voidaan pitää niiden muokattavuutta moniin erilaisiin käyttökohteisiin valitsemalla tilanteeseen soveltuvat ionit. Niiden suurin haitta on kuitenkin liuosten valmistuksen kalleus, joka voi johtaa osaltaan uusien menetelmien hitaampaan käyttöönottoon.⁵³

4.6 Eletrolyysi

Elektrolyysiä voidaan hyödyntää metallien irrottamiseen ja puhdistamiseen epäpuhtaista lähteistä, jolloin liuoksessa esiintyvät metallit läpikäyvät sähköavusteisen hapetus-pelkistysreaktion. Elektrolyysiä hyödynnetään malmin käsittelyssä, jolloin useita samanlaisia metalleja sisältäviä raaka-ainelähteitä voidaan puhdistaa ja tuottaa tehokkaasti.⁵³

Elektrolyysissä liuoksen sisältämät metallit hapettuvat ja liukenevat liuokseen kationeina tai anionisina yhdisteinä. Erilaisten metallien vaatiessa hapettumiseen ja pelkistymiseen niille tyypillisen määrän energiaa, voidaan metallien liukenemista liuokseen vaikuttaa säätämällä katodin ja anodin yli kulkevaa jännitettä. Tällöin voidaan esimerkiksi pinnoittaa liuoksen sisältämä kupari katodille muiden heikommin pelkistyvien metallien jäädessä liuokseen. Tämän jälkeen kupari voidaan kerätä hyvin puhtaana katodin pinnalta.⁵³

5 ICP-OES

Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) on tekniikka, jossa kaasumainen näyte viritetään plasmalla korkeassa lämpötilassa. Viritystilan purkautuessa tapahtuvan emissiosignaalin avulla voidaan määrittää tutkittavien alkuaineiden pitoisuudet.⁵⁵

Näytteen esikäsittely ICP-OES:lle sopivaan muotoon voi olla vaativa prosessi. Kiinteän näytteen hajotukseen voidaan käyttää mekaanisen ja kemiallisen hajotuksen lisäksi esimerkiksi ultraääni- tai mikroaaltohajotusta sekä tuhkitusta. Näytteen hajotuksen yhteydessä on tärkeää tarkastella liuoksen näytematriisiin soveltuvuutta analyysille. Näytteiden syöttö ICP-OES:lle tapahtuu liuosmuodossa.⁵⁶

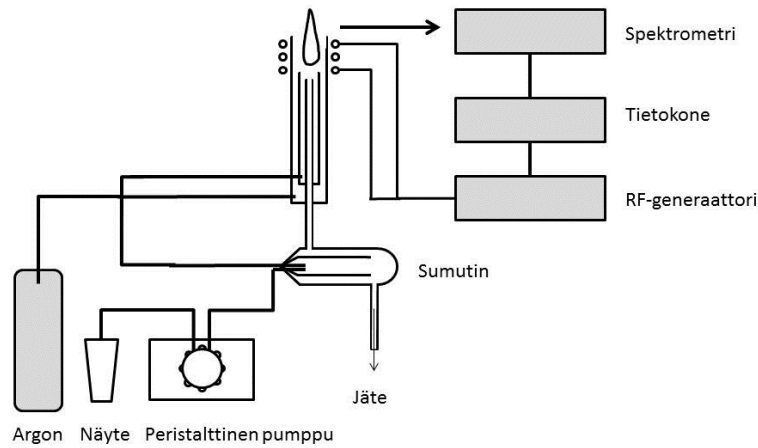
Nestemäinen näyte kulkeutuu peristalttisen pumpun avulla sumuttimelle, jossa näyte saatetaan kaasumuotoon erilaisia tekniikoita käyttäen. Sumutinmateriaalien ja -rakenteiden avulla on mahdollista mitata monia erilaisia alkuaineita eri matriiseista. Sumutinratkaisut ovat jakautuneet kahteen pääryhmään toimintaperiaatteen mukaan. Pneumaattisissa sumuttimissa aerosolinmuodostus tapahtuu kantokaasun avulla. Vastaavasti ultraäänisumuttimissa näyteliuos ohjataan värähtelevän kalvon pinnalle, joka muodostaa liuoksesta aerosolia. Alkuperäisestä liuoksesta vain noin 5 % kulkeutuu lopulta plasmasoihtuun. Loput kerääntyvät sumutuskammion seinämille ja sitä kautta jäteastiaan. Sumutuksessa muodostunut aerosoli kulkeutuu kantajakaasuna toimivan argonin mukana plasmaan.⁵⁵

ICP-tekniikan nimessäkin mainittu plasma on tärkeä osa laitteiston toimintaa. Menetelmässä käytetty plasma on ionisoitua argonkaasua, joka kulkeutuu induktiokelan lävitse. Induktiokela on kytketty suurtaajuusgeneraattoriin, jonka avulla plasman sisältämien elektronien energiaa voidaan kasvattaa. Argonkaasun ionisoituessa vapautuvat korkeaenergiset elektronit voivat ionisoida kaasun muita argonatomeja muodostaen samalla korkeaenergisestä plasman. Plasman energiaa voidaan siten säädellä muuttamalla induktiokelaan vietävää tehoa.⁵⁵

Induktiivisesti kytketyn plasmasoihdun käyttö mahdollistaa yli 6000 °C lämpötilojen käytön tutkittavan aineen ionien viritykseen. Käytettäessä hyvin korkeita lämpötiloja varmistutaan kaikkien näytteen sisältämien atomien ja ionien virittymisestä. Virittyneet ionit siirtyvät takaisin alemmille viritystasolle ylimääräisen energian purkautuessa valona ionille tyypillisellä aallonpituudella. Laitteiston tarkkuus on osaltaan sidoksissa emissiospektrin erottelukykyyn.⁵⁵

Emissiota voidaan mitata laitteen rakenteesta riippuen plasmasoihdun akseliin nähden aksiaalisesti, radiaalisesti tai käyttäen molempia samanaikaisesti. Aksiaalisen mittauksen etuna on korkea herkkyys, joka mahdollistaa pienempien pitoisuuksien määrittämisen. Tekniikan etuna on myös radiaalista mittausta korkeampi signaalin suhde taustaan. Haittapuolena voidaan pitää radiaalista puolta herkempää altistumista spektraalisille ja ei-spektraalisille häiriöille. Radiaalisen mittauksen etuna voidaan pitää matriisihäiriöiden vähyttä sekä mahdollisuutta määrittää korkeampia pitoisuuksia. Tämän lisäksi radiaalisessa mittauksessa voidaan tarkemmin valita mitta-alue, jossa

emission määrittäminen tapahtuu. Tällöin voidaan valita soveltuvin alue lämpötilan, ionisoitumisen ja näytetaustan häiriöiden suhteen.⁵⁵ Kuvassa 5 on esitetty ICP-OES-laitteiston periaatekuva käytettäessä radiaalista mittaustapaa.



Kuva 5: ICP-OES-instrumentin periaatekuva⁵⁵

Spektrometrinenä menetelmänä näytteiden pitoisuuden määrittäminen ICP:llä perustuu kalibraatio-suoran käyttöön. Tämä tarkoittaa tunnettujen alkuainepitoisuuksien emissioiden intensiteettien mittaamista samankaltaisessa matriisissa ja vertaamalla tämän jälkeen näytteestä saatua intensiteettiä saatuun suoraan.

Kalibraatio-suoran tekeminen alkuperäistä tutkittavaa näytettä vastaavassa matriisissa voi olla haastavaa. On kuitenkin tärkeää varmistua kalibraatio-suoran edustavan mittavaa matriisia mahdollisten ionien vuorovaikutussuhteiden vuoksi. Tämän lisäksi on tärkeää varmistua plasman robustisuudesta, eli kyvystä virittää näytematriisiin kaikki alkuaineet. Plasman robustisuuden arviointi suoritetaan tarkastelemalla kahdenarvoisen ja yhdenarvoisen magnesiumin suhdetta tutkittavassa näytematriisissa. Magnesium(II):lle mit-

tausaallonpituus on 280,270 nm ja magnesiumin(I):lle vastaava aallonpituus on 285,213 nm. Robustisuus lasketaan näiden suhteella seuraavan yhtälön mukaisesti.⁵⁷

$$\frac{Mg(II)}{Mg(I)} = robustisuus. \quad (1)$$

Mittausolosuhteiden voidaan sanoa olevan robusteja, kun suhdeluku ylittää arvon 8 ja sen ylittäessä arvon 9 voidaan puhua hyvin robustista olosuhteista. Robusteissa olosuhteissa plasma virittää tehokkaasti näytematriisiin ja kykenee ylläpitämään tehokasta virittymistä atomisaatio- ja viritysolosuhteiden tai liuoksen kemiallisen koostumuksen muuttuessa. Olosuhteiden robustiutta voidaan parantaa säätämällä näytteen syöttönopeutta, jolloin plasmaan kulkeutuvien viritettävien alkuaineiden määrä vähenee sekä nostamalla plasman tehoa lisäämällä induktiokelan tehoa. Korkeaenerginen plasma kykenee virittämään tehokkaasti alkuaineita vaikeista matriiseista.⁵⁷

ICP-OES-tekniikassa ilmenevät häiriöt ovat joko fysikaalisia, kemiallisia, spektraalisia tai näytteen ionisaatiosta johtuvia. Fysikaaliset häiriöt voivat olla esimerkiksi näytteen viskositeetin muutoksesta johtuvia sumutusongelmia. Kemiallisina häiriöinä voidaan pitää esimerkiksi näyteliuoksen alkuaineiden muodostamia ei-toivottuja yhdisteitä, jotka eivät täysin atomisoidu plasmassa. Näitä häiriölähteitä huomattavasti yleisempiä ovat spektraaliset ja ionisaatiosta johtuvat häiriöt. Spektraaliset häiriöt johtuvat alkuaineiden emisiospektrien päällekkäisyyksistä tai muusta vääristymisestä. Näytteen ionisaatiosta syntyvät häiriöt ovat peräisin näyteliuoksessa olevista herkästi io-

nisoituvista alkuaneista, jotka aiheuttavat emissiospektrin vääristymisiä.⁵⁸ Optimoimalla määrittäminen näytematriisille ja tutkittavalle alkuaineelle sopivaksi päästään määrittystarkkuudessa parhaaseen mahdolliseen lopputulokseen.⁵⁷

Helppokäyttöisten monialkuainestandardien haittapuolena ovat edellämainituista häiriöistä johtuvat epätarkkuudet mutta etuna vastaavasti nopeammin suoritettava alkuainepitoisuuksien seulonta. Niin kutsutulla semikvantitatiivisella analyysillä voidaan nopeasti kartoittaa tutkittavan liuoksen matriisi ja suunnitella täten jatkotutkimuksille soveltuva strategia.⁵⁶

ICP-OES:lla suoritetuille analyyseille voidaan laskea toteamisraja (IDL, instrumental detection limit) ja määrittämisraja (IQL, instrumental quantification limit) kalibraatiosuoran neliöllisen keskiarvon virheen (RMSE, root mean square error) avulla. Tätä laskentatapaa voidaan hyödyntää lineaarisille mitauksille, jossa laitteen antamalla vasteella ja mitatulla konsentraatiolla on lineaarinen yhteys. RMSE:n avulla lasketut raja-arvot eivät ota huomioon matriisiin aiheuttamaa vaikutusta, koska RMSE lasketaan suoraan kalibraatiosuorasta.⁵⁹

RMSE laskemiseen käytetään kalibraatiossa käytettyjen pisteiden (x) ja sovituksen avulla ennustettujen pisteiden (x_p) välinen erotusta. Tämän lisäksi tarvitaan kalibraatioon käytettyjen pisteiden lukumäärää (n) ja kalibraatiosuoran kulmakerrointa (k). RMSE:n yhtälö on muotoa⁵⁹

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n E_j^2}{n-2}} \quad (2)$$

jossa

$$E = |x_p - x| \quad (3)$$

Saatua RMSE:ta voidaan hyödyntää tämän jälkeen keskihajontana toteamis- ja määrittämissrajien laskemista varten. Näiden laskemiseen hyödynnetään seuraavia yhtälöitä.⁵⁹

$$IDL = \frac{3 \cdot \text{RMSE}}{k} \quad (4)$$

$$IQL = \frac{10 \cdot \text{RMSE}}{k} \quad (5)$$

KOKEELLINEN OSA

Tämän Pro gradu -tutkielman kokeellinen osa suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Tarkoituksena oli selektiivisesti erottaa platina, palladium ja rodium happamasta nikkelituotannon yhteydessä mahdollisesti tavattavasta liuksesta. Liuoksen happotaustaksi valittiin rikkihappo ja taustan metalleiksi nikkeli ja koboltti, joiden pitoisuus oli liuoksen jalometalleihin nähden kymmenkertainen.

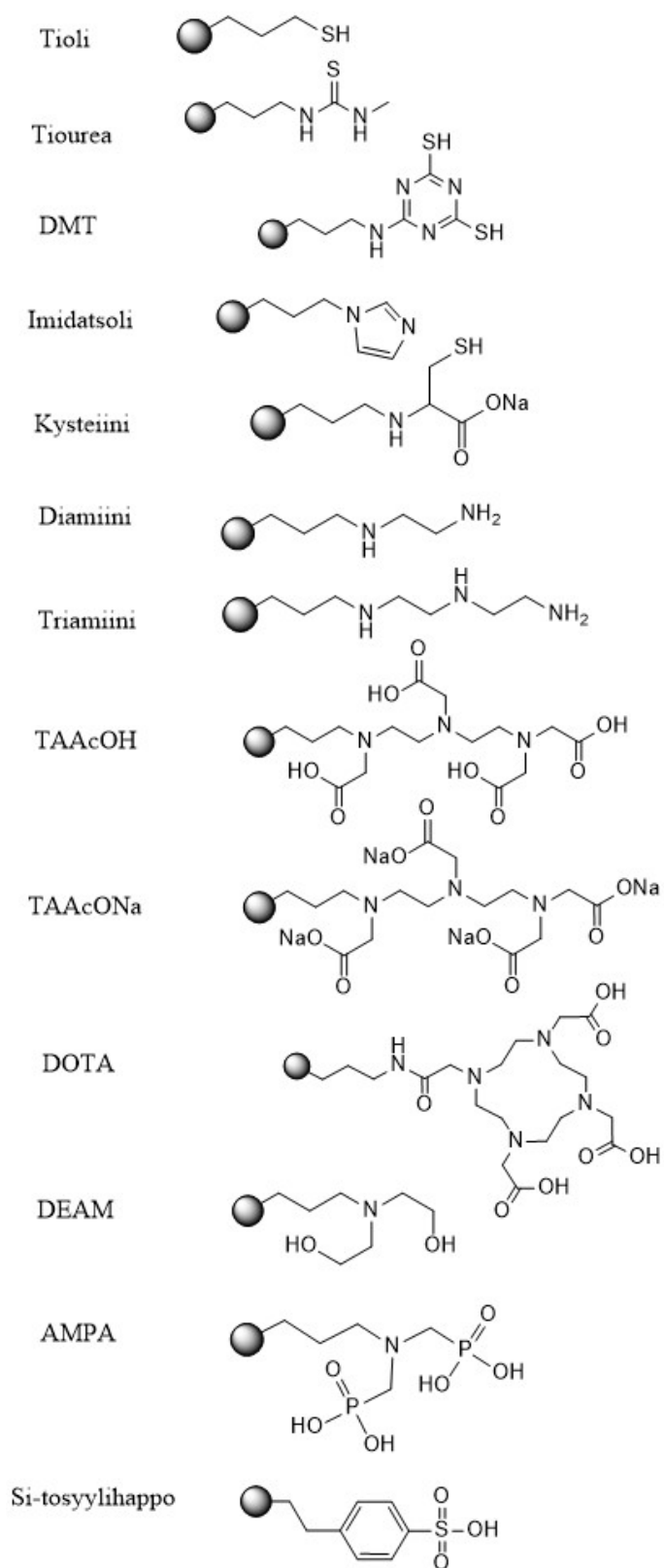
Työn tavoitteena oli erottaa erilaisten ioninvaihtohartsien ja kompleksinmuodostajien avulla yksitellen platinaryhmän metalleja liuksesta muuttamatta liuoksen vahvasti hapanta happotaustaa. Tällöin sovellettaessa menetelmää teollisuuden suurille liuosmäärille vältetään ylimääräisiltä työvaiheilta, jotka voivat kuluttaa runsaasti resursseja.

6 Näytteet ja reagenssit

Näyteliuoksen platina-, palladium- ja rodiumpitoisuudeksi valittiin 100 mg/l ja taustan nikkeli- ja kobolttipitoisuudeksi 1000 mg/l. Jokaisessa ICP-OES:lla suoritettussa analyysissä mitattiin myös näyteliuoksen käsittelemätön nollanäyte, johon käsiteltyjä näytteitä verrattiin. Tällöin näyteliuosta voitiin valmistaa tarvittaessa lisää, eikä sen sisältämien metallien absoluuttisella pitoisuudella ollut niin suurta merkitystä. Näyteliuos valmistettiin lisäämällä 500 ml mittapulloon 50 ml Perkin Elmerin 1000 mg/l platina- ja palladiumstandardeja. Rodium lisättiin käyttämällä 0,114 g Alfa Aesarin rodium(II)kloridihydraattia, jonka rodiumpitoisuus oli välillä 38,5 - 45,5 %.

Taustan metalleina toimivat koboltti ja nikkeli lisättiin liuokseen käyttämällä 2,385 g Merckin koboltti(II)sulfaattia ja 2,239 g nikkeli(II)sulfaattia. Liuos happamoitiin lopuksi 1 M rikkihapon suhteen käyttämällä Sigma-Aldrichin valmistamaa väkevää rikkihappoa, jota lisättiin liuokseen 28,05 ml ennen mittapullon täyttämistä ultrapuhtaalla vedellä.

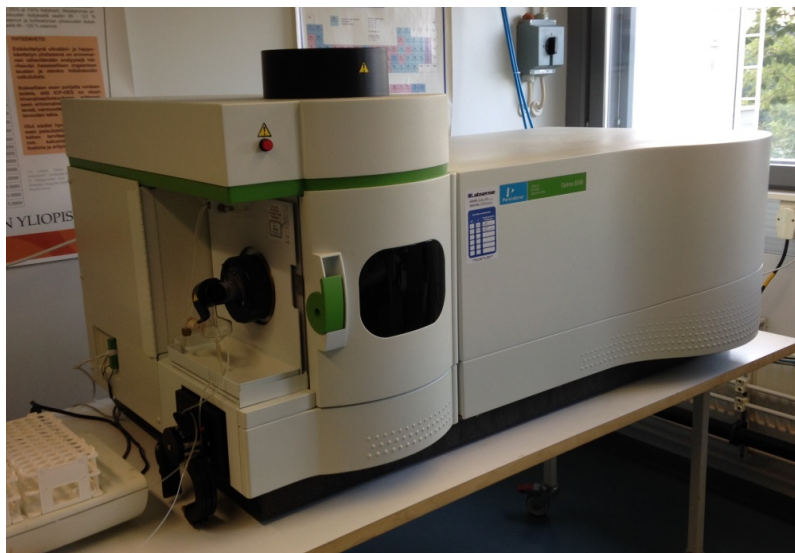
Kokeellisessa osassa talteenottoon käytetyt reagenssit pyrittiin valitsemaan kirjallisuuskatsauksen pohjalta saadun tiedon varassa. Tämän lisäksi haluttiin testata erilaisia mahdollisesti toimivia tukimateriaaliin sidottuja ja sitomattomia reagensseja. Erilaisten sulfaattiyhdisteiden toimintaa tarkastelemaan tutkimalla magnesium-, kalsium-, kalium ja bariumsulfaatin erotuskykyä. Funktionalisoidun tioureaan on todettu toimivan talteenottoreagenssinä, jonka vuoksi myös puhtaan tioureaan käyttöä haluttiin kokeilla. Tämän lisäksi erilaisia ioninvaihtohartseja testattiin metallien erotukseen. Testattavia reagensseja olivat Amberliten IRA-410-hartsin kloridimuoto, vahva emäksinen Dowex 21K -anioninvaihtohartsi ja vahva hapan Dowex 50W-X12 -kationinvaihtohartsi. Silicyclen SiliaMetS -tuoteperheen funktionalisoitujen silikageelien on todettu toimivan platinaryhmän metallien erottamiseen. Tämän vuoksi kuvassa 6 esitetyt 13 erilaista silikageeliä valikoituivat osaksi tutkimusta.



Kuva 6: Funktionalisoidut SiliaMetS-metallisieparit

7 Käytetyt laitteet

Liuosten metallipitoisuuden määrittämiseen käytettiin PerkinElmerin Optima 8300 ICP-OES -laitteistoa, joka on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7: PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES

Näytteiden sumutukseen käytettiin syklonista sumutinkammiota ja GemCone-sumutinta. Laitteiston ajoparametrit on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2: ICP-OES-laitteiston ajoparametrit

Plasman teho	1500 W
Argonin virtausnopeus	8 l/min
Näytteen virtausnopeus	1,5 ml/min
Nebulisaattorin kaasuvirtaus	0,6 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l/min

Kalibraatiosuorasta tehtiin kolmen pisteen suora, jossa platinan, palladiumin ja rodiumin pitoisuudet olivat 0,15; 1,5 ja 15,0 mg/l. Vastaavissa kalibraatio-

pisteissä nikkeliä ja kobolttia oli 1,5; 15,0 ja 150,0 mg/l. Kalibraatiosuoran liuosten happotaustana oli 1 M rikkihappo. Taulukossa 3 on esitetty tutkittavien alkuaineiden mittausaallonpituudet sekä kalibraatiosuoran sovitus.

Taulukko 3: Tutkittavien metallien mittausaallonpituudet ja suoran sovitus

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Kalibraatiosuora	R ²
Pt	265,945	$y = 14182x - 23,166$	0,99999
Pd	340,458	$y = 53090x + 1303,5$	0,99999
Rh	343,489	$y = 44487x + 708,17$	0,99999
Co	228,616	$y = 59376x + 32762$	0,9999
Ni	231,604	$y = 47504x + 15430$	0,9999

Työssä käytetyille metodeille laskettiin toteamis- ja määrittämissrajat hyväksikäyttäen RMSE:ta raja-arvojen laskemisessa. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 4, josta nähdään runsaasti liuoksessa esiintyvien koboltin ja nikkelin rajojen olevan platinaryhmän rajoja pienemmät. Platinaryhmän metallien matalat raja-arvot soveltuvat hyvin tässä työssä käytettävään tutkimusjärjestelyyn.

Taulukko 4: Tutkittavien metallien havaitsemis- ja määrittämissrajat

Alkuaine	IDL (mg/l)	IQL (mg/l)
Pt	0,086	0,286
Pd	0,075	0,249
Rh	0,051	0,169
Co	1,928	6,426
Ni	0,928	3,092

Vertaamalla näyteliuoksen metallipitoisuutta kontrolliliuokseen, voidaan laskea reagenssiin sitoutuneen metallin määrä ja samalla myös käytetyn reagenssin talteenottotehokkuus. Tähän hyödynnettiin seuraavaa kaavaa:

$$\text{Talteenottotehokkuus (\%)} = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \cdot 100 \quad (6)$$

jossa C_i ja C_{eq} ovat alustavan ja tasapainotilan konsentraatiot (mg/l). Kokeellisen osan aikana tehtyjen liuosten valmistamiseen käytettiin ultrapuhdasta vettä, joka tuotettiin ELGA Purelab Ultra -vedenpuhdistuslaitteistolla.

8 Suoritetut kokeet

8.1 Alustavat testit

Kokeellinen osuus aloitettiin alustavilla testeillä, joiden tarkoituksena oli selvittää kuinka erilaiset reagenssit reagoivat metallien kanssa ja etsiä mahdollisesti selektiivisiä talteenottoreagensseja. Koejärjestelyssä synteettisestä näyteliuoksesta otettuun otokseen lisättiin tutkittavaa reagenssia, jonka jälkeen liuosta sekoitettiin vähintään 30 minuuttia tasosekoittimella. Liuoksen annettiin tämän jälkeen seisoa vähintään 12 h, jolloin liuokseen liukenemattomat yhdisteet painuivat astian pohjalle. Pohjalle painunut saostuma erotettiin suodattamalla liuos Whatman 42 -suodatinpaperin lävitse, pipetoimalla hyvin laskeutuneen liuoksen pinnalta tarvittava määrä liuosta tai suodattamalla koko näyte lasipipettiin painetun pumpulin lävitse. Tulosten luotettavuuden varmistamiseksi tutkimuksissa pyrittiin aina vähintään kolmeen rinnakkaiseen näytteeseen.

Erotetusta liuoksesta mitattiin liuoksessa vapaana esiintyvien metallien määrä ICP-OES:llä, jota verrattiin samalla tehtyihin kontrollinäytteisiin. Alustavissa testeissä käytettiin kahta rinnakkaista näytettä testattavien reagenssien suuren lukumäärän vuoksi. Käytettävän reagenssin tarvetta arvioidessa oli tärkeää suhteuttaa reagenssin latauskapasiteetti käytettyyn näyteliuokseen ja muihin verrattaviin reagensseihin. Näyteliuos sisälsi hyvin suuria määriä metalleja, jonka vuoksi myös lisättävän talteenottoreagenssin määrän on oltava riittävän suuri.

Testeissä käytettiin 5 ml näytetilavuutta, jolloin näytteissä oli 2-5 μmol platinaa, palladiumia ja rodiumia. Tämän lisäksi liuoksen taustassa oli noin 11,4 mmol kobolttia ja nikkeliä. Kaikille reagensseille ei ollut järkevää esittää latauskapasiteettia niiden muodostaessa useita erilaisia yhdisteitä. Kaikki yhdisteet eivät muodosta sidoksia yhtä herkästi, jonka vuoksi käyttämällä riittävän suurta reagenssiylimäärää voitiin tarkastella hieman heikommin sitoutuvien reagenssien talteenottokykyä. Tällöin myös heikommin sitoutuvat jalometallit voivat sitoutua liuoksessa olevaan talteenottoreagenssiin ja saostua liuoksesta.

Liuoksen jalometallien käyttäytymistä erilaisia puhtaita reagensseja sisältävissä liuoksissa tutkittiin käyttämällä magnesium-, kalsium-, kalium- ja bariumsulfaattia sekä tioureaa. Tarkoituksena oli selvittää tapahtuuko liuoksessa esimerkiksi saostumista kompleksoitumisen seurauksena. Tutkittavia reagensseja lisättiin noin 0,25 g 5 ml näytetilavuuteen. Kirjallisuuskatsauksen perusteella Amberlite IRA-410 ja Dowex 21K kaltaiset kaupalliset ioninvaihtohartsit soveltuvat hyvin jalometallien erottamiseen liuoksesta. Tämän

vuoksi samalla tutkittiin ioninvaihtohartsien toimintaa käyttämällä 0,2 g ja 0,25 g lisäyksiä 5 ml tilavuudessa.

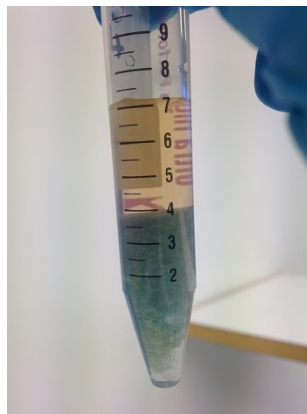
Voimakkaan 30 min kestäneen sekoituksen jälkeen näytteiden annettiin seisoa viikko. Tällä menettelyllä haluttiin varmistua mahdollisesti hitaasti saostuvien yhdisteiden painumisesta liuoksen pohjalle. Näyteliuokset laimennettiin kymmenkertaisesti 15 ml sentrifugointiputkissa käyttämällä näytteiden pinnalta otettua 1 ml suuruista otosta. Laimennettu näyteliuos happamoitiin 1 M rikkihapon suhteen ja mitattiin käyttäen ICP-OES sekä aikaisemmin valmistettua kalibraatiosuoraa. Saadut tulokset on esitetty taulukoissa 5 ja 6.

Taulukko 5: Reagenssien talteenottotehokkuus alustavissa testeissä

	Rh	Pd	Pt	Co	Ni
Puhtaat reagenssit	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Tiourea	<1	100	99	<1	<1
MgSO ₄	<1	2	7	7	7
CaSO ₄	<1	1	3	3	3
K ₂ SO ₄	<1	<1	7	5	4
BaSO ₄	<1	<1	<1	<1	<1
Ioninvaihtohartsit					
Amberlite IRA-410	28	96	96	2	3
Dowex 21K	21	96	97	<1	<1
Dowex 50-X12	<1	<1	<1	<1	<1

Taulukossa 5 esitettyjen puhtaiden reagenssien kohdalla ainoastaan tioureaan havaittiin kykenevän erottamaan liuoksen sisältämiä metalleja. Tioureaan avulla voitiin saostaa lähes kaikki liuoksen sisältämä platina ja palla-

dium. Puhtaat reagenssit muodostivat liuksen pohjaan painuessaan tiiviin saostuman, joka mahdollisti näytteen dekantoinnin häiritsemättä itse saostumaa. Kuvassa 8 on esitettyä tioureaa sisältävä näyteliuos, josta nähdään liukseen lisätyn tioureaan muodostavan selkeärajaisen kerrostuman ennen saostumista.



Kuva 8: Tioureaa sisältävä näyteliuos

Käytetyistä ioninvaihtohartseista Dowex 50-X12 -kationinvaihtohartsi ei odotetusti toiminut metallien erotuksessa. Amberlite IRA-410 ja Dowex 21K kykenivät erottamaan platinan ja palladium lisäksi hieman rodiumia, jonka vuoksi niitä voidaan tarvittaessa hyödyntää erotuksen myöhemmissä vaiheissa. Rodiumin heikon talteenottotehokkuuden ollessa noin 30 % luokkaa, voidaan Amberlite IRA-410 ja Dowex 21K -hartseja hyödyntää toistamalla talteenotto prosessi useita kertoja.

Taulukossa 6 esitettyjen funktionalisoitujen silikageelien havaittiin erottavan käytettyjä platinaryhmän metalleja hyvin tehokkaasti taustan metalleista. Erityisesti rikkiryhmiä sisältävät funktionaaliset silikat, kuten tioli, tiourea ja DMT, osoittautuivat erityisen soveltuviksi erotukseen. Tätä voidaan mah-

dollisesti selittää pehmeiden happojen sitoutumisella pehmeänä emäksenä toimivaan rikkiin. Taulukosta havaitaan myös, että rodiumin erottaminen oli tehokkainta tioliryhmiä sisältävän silikan avulla.

Taulukko 6: Funktionalisoidun silikan talteenottotehokkuus alustavissa testeissä

	Rh	Pd	Pt	Co	Ni
Funktionalisoitu silika (Silicycle)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Tioli	61	100	100	6	6
Tiourea	34	100	100	<1	<1
DMT	38	100	96	5	4
Imidatsoli	22	90	88	2	2
Kysteiini	18	90	75	<1	<1
Diamiini	17	72	42	<1	<1
Triamiini	20	70	48	<1	<1
DOTA	13	28	28	<1	<1
TAAcOH	8	85	40	<1	1
TAAcONa	2	78	36	4	5
DEAM 60A	4	31	37	<1	<1
AMPA	10	11	13	5	4
Si-tosyylihappo	2	2	1	3	2

Alustavissa testeissä ei havaittu suoranaista selektiivisyyttä vain yhdelle jalometallille, jonka vuoksi jatkotutkimuksiin otettiin useita materiaaleja, joiden avulla vähintään yksi synteettisen näyteliuoksen metalleista kyettiin erottamaan tehokkaasti. Useat kaupalliset talteenottoreagenssit toimivat useilla erilaisilla hapetusluvuilla esiintyvillä metalleilla, jonka vuoksi mahdollisen hapetuksen vaikutusta talteenottotehokkuuteen haluttiin selvittää.

8.2 Liuosten hapetus

Platinaryhmän metallit esiintyvät useilla erilaisilla hapetusasteilla, jonka vuoksi niiden sitoutuminen käytettyihin reagensseihin voi vaihdella voimakkaasti. Muuttamalla talteenotettavien metallien hapetusastetta voidaan tällöin vaikuttaa reagenssien talteenottotehokkuuteen. Kirjallisuuden ja alustavissa tutkimuksissa saatujen havaintojen perusteella voitiin platinaryhmän metallien erottamisen olevan mahdollisesti tehokkaampaa hapetetuista liuoksista. Tämän vuoksi tutkittavien reagenssien toimintaa tarkasteltiin noin 3,3 V-% vetyperoksidiliuoksessa.

Liuosten hapetus suoritettiin lisäämällä 0,5 ml 30 V-% vetyperoksidia 4 ml näytetilavuuteen ja sekoittamalla liuokset hyvin. Tämän jälkeen näyteliuoksiin lisättiin tarkasti noin 0,2 g tutkittavia reagensseja ja näytteitä sekoitettiin 30 minuutin ajan. Taulukossa 7 ja 8 on esitetty vetyperoksidilla suoritettun hapetuksen vaikutus näytteiden metallipitoisuuteen.

Taulukko 7: Hapetuksen jälkeen puhtaisiin reagensseihin sitoutunut määrä

	Rh	Pd	Pt	Co	Ni
Puhtaat reagenssit	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Tiourea	<1	98	97	<1	<1
MgSO ₄	<1	<1	<1	<1	<1
CaSO ₄	1	3	6	6	6
K ₂ SO ₄	<1	7	24	15	15
BaSO ₄	<1	<1	<1	<1	<1
Urea	5	4	6	3	6

Liuosten hapetuksella ei havaittu olevan vaikutusta puhtaiden reagenssien talteenottotehokkuuteen. Tiourea kykeni erottamaan yhä lähes 100 % liuoksen sisältämästä platinasta ja palladiumista myös voimakkaasti hapetetuista liuoksista muiden reagenssien talteenottotehokkuuden jäädessä hyvin heikoksi.

Taulukko 8: Hapetuksen jälkeen funktionalisoituun silikaan sitoutunut määrä

	Rh	Pd	Pt	Co	Ni
Funktionalisoitu silika (Silicycle)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Tioli	<1	100	64	<1	<1
Tiourea	48	100	99	<1	<1
DMT	38	96	81	<1	<1
Imidatsoli	39	100	92	<1	<1
Kysteiini	19	74	39	<1	<1
Diamiini	15	89	27	<1	<1
Triamiini	20	67	33	<1	<1
DOTA	6	23	20	<1	<1
TAAcOH	15	97	42	6	6
TAAcONa	<1	93	29	<1	<1
DEAM 60A	4	32	31	<1	<1
AMPA	6	5	9	<1	<1
Si-tosyylihappo	5	1	5	4	4

Myöskään funktionalisoidut silikageelit eivät osoittaneet huomattavaa eroa taulukossa 6 esitettyihin tuloksiin muutamaa poikkeusta lukuunottamatta. Tioliryhmiä sisältävä silikageeli ei enää kyennyt erottamaan rodiumia, joka voi tarkoittaa liuoksen rodiumin esiintyvän useilla erilaisilla hapetusasteilla. Vastaavasti tiourearyhmiä sisältävän silikageelin talteenottotehokkuus rodiumia

min suhteen kasvoi hieman, joka osaltaan tukee tätä hypoteesia.

TAAcOH- ja TAAcONa-ryhmiä sisältävien silikageelien kohdalla havaittiin talteenottotehokkuuden mahdollinen tehostuminen, jonka vuoksi niille suoritettiin jatkotutkimus. Näiden geelien toimintaa testattiin noin 1, 3, 6 ja 10 V-% vetyperoksidin suhteen olevissa liuoksissa. Liuosten valmistus suoritettiin lisäämällä 0,6; 2 ja 10 ml 30 V-% vetyperoksidia 20 ml näyteliuosta, jolloin liuoksiin muodostuu noin 1, 3 ja 10 V-% vetyperoksidipitoisuus. 6 V-% vetyperoksidiliuos valmistettiin lisäämällä 10 ml 30 V-% vetyperoksidia 40 ml näyteliuosta.

Taulukossa 9 esitettyjen tulosten pohjalta voidaan sanoa, ettei vetyperoksidin pitoisuudella näytä olevan vaikutusta silikageelien tehokkuuteen ja selektiivisyyteen. TAAcOH-hartsin kohdalla havaittava erotustehokkuuden kasvu 6 V-% kohdalla johtuu todennäköisimmin liuoksen valmistuksen aikana syntyneestä virheestä. Vetyperoksiditesteissä käytettiin kahta rinnakkaista näytettä.

Taulukko 9: Vetyperoksidipitoisuuden vaikutus talteenottotehokkuuteen

	H ₂ O ₂	Rh	Pd	Pt	Co	Ni
	(V-%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
TAAcOH	1	2	91	26	<1	<1
	3	1	94	23	<1	<1
	6	15	97	42	6	6
	10	2	95	24	<1	<1
TAAcONa	1	1	85	23	1	<1
	3	<1	88	20	<1	<1
	6	<1	92	29	<1	<1
	10	<1	89	19	1	<1

Kirjallisuuden mukaan hapetusasteen kasvattamisella voi olla talteenottotehokkuutta parantava vaikutus. Tämä on oleellista varsinkin toimivien menetelmien optimoinnissa, jolloin kaikki liuoksen sisältämät jalometallit saadaan talteenottoreagensseille soveltuvaan muotoon. Tässä työssä käytetyn näyteliuoksen hapettamisella ei havaittu olevan talteenottotehokkuutta parantavaa vaikutusta, joka mitä todennäköisimmin johtuu metallien valmiiksi korkeista hapetusasteista.

8.3 Happamuuden vaikutus

Liuoksen happamuudella on tutkimusten mukaan vaikutusta metallien saostumiseen sekä käytettävien reagenssien kykyyn muodostaa sidoksia. Tässä työssä pyrittiin pysymään hyvin happamissa liuoksissa ja välttämään metallien epäselektiivistä saostamista esimerkiksi hydrokseina liuoksen pH:n nous-

nessa. Metallien talteenottoa testattiin Lewatitin valmistamilla ioninvaihtohartseilla käytettäessä pH 1, 2 ja 3 liuoksia. Liuoksen pH säädettiin käyttämällä 1 M natriumhydroksidia.

Lewatit Monoplus TP214 on kelatoiva ioninvaihtohartsi, jonka funktionaalisenä ryhmänä on aikaisemmin toimivaksi havaittu tiourea. Tämän vuoksi sen oletettiin toimivan hyvin platinan ja palladiumin erottamiseen. Lewatit TP260 on heikosti hapan kationinvaihtohartsi, jonka funktionaalisenä ryhmänä toimii aminometyylifosfiinihappo. Hartseissa esiintyvät rikki ja fosfori toimivat pehmeinä happoina platinaryhmän metallien erottamiseen, jonka vuoksi niiden toimintaa haluttiin testata. Testeissä käytettiin kahta rinnakkaisista näytettä. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10: Liuoksen pH:n vaikutus ioninvaihtohartsien toimintaan

	pH	Rh	Pd	Pt	Co	Ni
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
TP214	1	47	100	99	3	3
	2	36	100	97	4	4
	3	26	100	96	<1	<1
TP260	1	6	27	35	5	5
	2	5	24	20	6	1
	3	27	96	25	50	50

Lewatit Monoplus TP214 -hartsin kyky sitoutua liuoksen sisältämään rodiumiin heikkeni liuoksen pH:n noustessa kolmeen. TP214 soveltuu liuoksen sisältämän platinan ja palladiumin talteenottoon, mutta erityisen mielenkiintoista oli sen kyky erottaa lähes puolet liuoksen sisältämästä rodiumista.

Poistamalla ensin liuoksen sisältämä palladium ja platina voidaan TP214-hartsia mahdollisesti hyödyntää rodiumin tehokkaassa erotuksessa. TP260-kationinvaihtohartsi ei tutkimusten mukaan soveltunut metallien talteenottoon hyvin happamista liuoksista. Hartsin kyky sitoutua liuoksen metalleihin kasvoi pH:n kasvaessa mutta samalla ei havaittu TP214-hartsin kohdalla nähtyä selektiivisyyttä.

8.4 Palladiumin erottaminen

Alustavien tutkimusten mukaan rikin kaltaisia pehmeitä happoja sisältävät yhdisteet soveltuvat metallien selektiiviseen erottamiseen. Tällöin esimerkiksi fosforia sisältävät yhdisteet voivat mahdollisesti toimia metallien erotuksessa. Tämän vuoksi tri-n-oktyylifosfiinioksidin toimintaa haluttiin kokeilla työssä käytetyssä liuoksessa. Normaalin neste-neste-uuton sijaan reagenssia käsiteltiin saostusreagenssin tavoin palladiumin selektiivisessä erotuksessa. Tämän lisäksi TAAcOH-ryhmiä sisältävä funktionalisoitu silikageeli valikoitui jatkokutkimuksiin. Tutkimusten tavoitteena oli aluksi määrittää karkeasti tarvittavan talteenottoreagenssin määrää ja taustan metallien käyttäytymistä eri pitoisuuksilla.

TAAcOH-reagenssin kykyä erottaa vain palladiumia tutkittiin eri lisäsmäärittä. Tarkoituksena oli karkeasti etsiä reagenssin optimialue jatkokutkimuksia varten. Liuoksista tehtiin funktionalisoidun silikan suhteen 4, 10 ja 16 g/l, joka vastaa noin 1,6; 4,0 ja 6,4 mmol/l latauskapasiteettiä, kun TAAcOH-reagenssin 0,4 mmol/l latauskapasiteetti otetaan huomioon. Tulosten oikeellisuuden varmistamiseksi jokaisessa mittapisteessä käytettiin neljää rinnak-

kaista näytettä.

Taulukko 11: TAAcOH:n sitomiskyky karkeissa testeissä

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
4	3	92	3	1	1
10	5	100	12	1	<1
16	6	100	21	3	1

Taulukosta 11 havaitaan palladiumin sitoutuvan hyvin voimakkaasti TAAcOH-reagenssiin rodiumin ja platinan sitoutumisen ollessa huomattavasti heikom-
paa. Taustan metalleja ei odotetusti erotu talteenottoreagenssin mukana. Platinan erotustehokkuuden havaitaan kasvavan reagenssilisäyksen johdos-
ta, jonka vuoksi TAAcH-reagenssin sitomiskykyä tarkasteltiin käyttämällä
useita eri pitoisuuksia. Erottamista testattiin käyttämällä TAAcOH-ryhmiä
sisältävää geeliä pitoisuuksissa 4, 6, 8, 12 ja 16 g/l, josta saadut tulokset on
esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12: TAAcOH:n sitomiskyky tarkemmissa testeissä

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
4	7	90	7	4	4
6	8	96	11	5	6
8	4	100	8	<1	<1
12	3	100	12	<1	<1
16	4	100	18	2	2

Tuloksista nähdään TAAcOH-reagenssin sitovan hyvin selektiivisesti palladiumia muiden metallien sitoutumisen jäädessä hyvin pieneksi. Huomattavan reagenssiylimäärän käyttöä haluttiin välttää, jolloin parhaimmaksi reagenssipitoisuudeksi muodostui noin 6-8 g/l. Tällöin liuksesta kyettiin erottamaan kaikki sen sisältämä palladium ja jäljelle jäävä liuos voitiin käyttää jatkotutkimuksiin.

Erottamista testattiin myös tri-n-oktyylifosfiinioksidilla, jonka käytetyiksi pitoisuuksiksi valittiin 4, 8, 12 ja 16 g/l. TOPO muodosti lioksen pohjalle paksum saostuman, jolloin lioksen erottaminen onnistui dekantoinnalla tai suodattamalla Whatman 42 -suodatinpaperin avulla. Taulukossa 13 on esitetty dekantoinnalla saadut tulokset.

Taulukko 13: TOPO:n kyky erottaa palladiumia

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
6	6	100	100	<1	<1
8	8	100	100	2	<1
12	8	100	100	3	3
16	8	100	100	4	3

Tri-n-oktyylifosfiinioksidi sitoutuu hyvin voimakkaasti platinaan ja palladiumiin, jonka vuoksi sitä voidaan mahdollisesti hyödyntää näiden jalometallien erottamiseen tutkimuksen myöhemmissä vaiheissa. Vaikeasti erotettavan rodiumin talteenottotehokkuus jäi alle 10 %.

8.5 Platinan erottaminen

Platinan erottamimista varten näyteliuoksen sisältämä palladium poistettiin käyttämällä TAAcOH-ryhmiä sisältävää funktionalisoitua silikageeliä. Erotuksessa käytetty pitoisuus oli 8 g/l. Alustavien testien perusteella monet rikkihohjaiset funktionaaliset ryhmät, kuten tioli ja tiourea, toimivat platinan erottamiseen. Tämän lisäksi tri-n-oktyylifosfiinioksidin havaittiin kykenevän erottamaan platinaa hyvin tehokkaasti.

Tiourean tehokkaan talteenottokyvyn vuoksi vuoksi kaupallista Merckin valmistamaa puhdasta reagenssia ja funktionalisoitua silikaa testattiin eri lisäyksillä. Funktionalisoidun silikan kohdalla suurempi rakenne voi tehostaa saostumista mutta vastaavasti vaikeuttaa yhdisteiden sitoutumista, jonka vuoksi niiden talteenottotehokkuutta haluttiin verrata keskenään. Talteenottoreagensseja testattiin pitoisuuksissa 2, 4, 6 ja 8 g/l ja mittaukset suoritettiin käyttäen neljää rinnakkaista näytettä. Taulukossa 14 on esitettyä tiourea-ryhmiä sisältävän funktionalisoidun silikan avulla saadut talteenottotehokkuudet.

Taulukko 14: Tiourea-ryhmiä sisältävän silikan kyky erottaa platinaa

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
2	1	-	83	2	2
4	6	-	100	<1	<1
6	6	-	100	<1	<1
8	7	-	100	<1	<1

Taulukosta 14 havaitaan funktionalisoidun silikan soveltuvan hyvin platinan talteenottoon kaikilla tutkituilla lisäyksillä. Pienemmillä pitoisuuksilla reagenssin selektiivisyys heikkenee ja taustan metalleja sitoutuu kiinni hartsiin. Korkeammilla pitoisuuksilla vastaavaa selektiivisyyden heikentymistä ei havaita, eikä talteenottoon osallistuvan reagenssin lisääminen kasvata taustan metallien sitoutumista. Radiumin talteenottotehokkuus jää alle 10 %, joka on välivaiheessa hyvin toivottua. Taulukossa 15 on esitetty puhtaalla tioureaalla suoritettujen erotusten tulokset.

Taulukko 15: Tioureaan kyky erottaa platinaa

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
2	<1	-	<1	1	2
4	<1	-	<1	2	2
6	<1	-	<1	2	3
8	<1	-	<1	3	3

Saatujen tulosten perusteella voidaan sanoa, ettei puhdas tiourea sovellu platinan tai radiumin talteenottoon käyteystä liuksesta. Tiourea ei liennut liukseen ja saostui nopeasti liuksen pohjalle. Saostuma voitiin tämän jälkeen suodattaa ja jäljelle jäävä liuos mitata. Alustavien kokeiden perusteella puhtaan tioureaan ja suodatuksen avulla voidaan erottaa liuksen sisältämät platina ja palladium, joten kyseessä on mitä ilmeisemmin liukoisuuteen perustuva ongelma. Platina ja palladium ovat mahdollisesti pysyneet liuosmuodossa, jolloin niitä ei voida erottaa saostamista ja suodatusta käyttäen.

Taulukko 16: TOPO:n kyky erottaa platinaa

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
2	2	-	99	<1	<1
4	6	-	100	3	4
6	7	-	100	3	4
8	5	-	100	<1	1

Tri-n-oktyylifosfiinioksidin avulla saadut tulokset on esitetty taulukossa 16. Tuloksista nähdään reagenssin erottavan platinaa hyvin tehokkaasti sitoutumatta muihin liuksen metalleihin. Tiourearyhmiä sisältävään funktionalisoituun silikaan verrattuna TOPO-reagenssi satoi hieman enemmän taustan metalleina toimivia nikkeliä ja kobolttia.

8.6 Rodiumin erottaminen

Alustavissa testeissä havaittiin rodiumin talteenoton onnistuvan parhaiten funktionalisoiduilla silikageeleillä. Testatuista reagensseista erityisesti tioli-, tiourea- ja DMT-ryhmiä sisältävät silikageelit vaikuttivat lupaavilta niiden erottaessa vähintään kolmannes liuksen sisältämästä rodiumista. Rodiumin talteenottotestit suoritettiin palladiumin ja platinan erotuksen läpikäyneistä liuksista. Platinan erotukseen käytettiin 6 g/l tiourearyhmiä sisältävää funktionalisoitua silikaa. Palladiumille käytettiin edelleen TAAcOH-reagenssia 8 g/l pitoisuudessa. Platinan ja palladiumin talteenotto suoritettiin suodattamalla liukset Whatman 42 -suodatinpaperin lävitse.

Liuoksessa olevien metallien vähyyden vuoksi mittauksissa käytettävän hartsin määrä pienennettiin 1, 2, 3 ja 4 g/l tasolle. Seuraavassa taulukossa 17 on esitetty tioliryhmiä sisältävän silikan avulla suoritettujen erotusten tulokset. Työssä käytettiin neljää rinnakkaista määrittystä.

Taulukko 17: Tioliryhmiä sisältävän silikan kyky erottaa rodiumia

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
1	16	-	-	15	15
2	11	-	-	11	11
3	3	-	-	1	<1
4	3	-	-	1	1

Tulosten perusteella voidaan sanoa, ettei tioliryhmiä sisältävä silikageeli sovellu rodiumin talteenottoon. Talteenotossa erottuvien metallien pitoisuudet jäävät kautta linjan hyvin pieniksi, eikä talteenottoreagenssin lisäämisellä vaikuta olevan yhteyttä erotustehokkuuden paranemiseen. Seuraavassa taulukossa 18 on esitetty DMT-ryhmiä sisältävää funktionalisoitua silikaa käyttämällä saadut tulokset.

Taulukko 18: DMT-ryhmiä sisältävän silikan kyky erottaa rodiumia

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
1	9	-	-	9	9
2	2	-	-	<1	1
3	3	-	-	1	1
4	3	-	-	1	1

Tulosten mukaan rodiumin erottaminen ei onnistu DMT-ryhmiä sisältävällä reagenssilla talteenoton jäädessä heikoksi kaikilla testatuilla pitoisuuksilla. Alustavia testeja mukailleen DMT-ryhmiä sisältävän silikan tehokkuus osoitautui tioliryhmiä sisältävää silikaa heikommaksi. Seuraavassa taulukossa 19 on esitetty tiourearyhmiä sisältävän silikan avulla saadut tulokset.

Taulukko 19: Tiourearyhmiä sisältävän silikan kyky erottaa rodiumia

Reagenssin määrä (g/l)	Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)	Co (%)	Ni (%)
1	1	-	-	<1	<1
2	<1	-	-	<1	<1
3	2	-	-	1	1
4	4	-	-	2	2

Tuloksista havaitaan myös tiourearyhmiä sisältävän funktionalisoidun silikan soveltuvan huonosti rodiumin talteenottoon tässä työssä käytetylle liuokselle. Liuoksessa esiintyvää rodiumia ei kyetty ottamaan talteen alustavissa testeissä saaduista lupaavista tuloksista huolimatta.

9 Yhteenveto

Tämän tutkielman kokeellisen osan tavoitteena oli erottaa synteettisen liuoksen sisältämä platina, palladium ja rodium selektiivisesti käyttämällä erilaisia reagensseja. Liuoksen taustaksi valittiin nikkeli ja koboltti, joita voi esiintyä platinaryhmän metallien yhteydessä metallien tuotannossa kaivosteollisuuden lähteistä.

Platinaryhmän metallien alustavilla testeillä pyrittiin selvittämään potentiaalisia talteenottoreagensseja. Useat reagenssit osoittivat selektiivisyyttä platinalle ja palladiumille erottaen niitä erilaisilla talteenottotehokkuuksilla. Rodiumin talteenottotehokkuus jäi vastaavissa testeissä usein alle 50 %. Taustan metalleja ei niiden suuresta pitoisuudesta huolimatta sitoutunut käytettyihin reagensseihin merkittäviä määriä.

Alustavissa testeissä havaittiin useita reagensseja, jotka kykenivät erottamaan yhtä tai useampaa liuoksen sisältämää metallia. Platinaryhmän metallien erotus aloitettiin palladiumin erottamisella, joka onnistui käytettäessä TAAcOH-ryhmiä sisältävää funktionalisoitua silikageeliä 8 g/l pitoisuudella. Tällöin kyettiin erottamaan 100 % liuoksen sisältämästä palladiumista. Liuoksen sisältämää platinaa ja rodiumia sitoutui silikageeliin alle 10 %, jota voidaan pitää hyvänä tuloksena.

Palladiumin talteenoton jälkeen platinan erottaminen onnistui useilla erilaisilla reagensseilla. Lisäämällä liuokseen tri-n-oktyylifosfiinioksidia tai tiourearyhmiä sisältävää silikageeliä 4 g/l voitiin liuoksen sisältämästä platinasta erottaa 100 %. Molemmat reagensseista olivat hyvin selektiivisiä platinalle

muiden metallien erottumisen jäädessä alle 10 %.

Rodiumin talteenotto testattuja reagensseja käyttäen ei onnistunut tämän tutkielman aikarajojen puitteissa. Alustavissa testeissä havaittiin useita lupaavia reagensseja, jotka eivät kuitenkaan toimineet myöhemmissä testeissä. Tämän vuoksi jatkotutkimukset tioli-, DMT- ja tiourearyhmiä sisältävälle funktionalisoiduille silikageeleille ovat välttämättömiä. Talteenottoon vaikuttavia asioita voivat olla muun muassa saostumiseen käytetty aika, talteenottoreagenssien hyvä sekoittuminen näyteliuokseen sekä optimaalinen lisäysmäärä.

Alustavissa testeissä käytettiin viikon mittaista saostusta, josta siirryttiin lopullisissa testeissä vuorokauden mittaiseen saostukseen. Platinan ja palladiumin erotuksessa tällä ei havaittu olevan vaikutusta, mutta vaikeammin erotettavaan rodiumiin se on voinut vaikuttaa merkittävästi. Muodostuvien yhdisteiden reaktiokinetiikkaa voidaan pitää hyvin nopeana, jonka vuoksi ongelman syynä on luultavimmin ollut painovoimainen saostus.

Tutkimuksissa törmättiin myös ongelmiin näyteliuoksen pienen tilavuuden kanssa, sillä hyvin sähköisesti varautuneiden reagenssien sekoittaminen osoittautui ongelmalliseksi. Tämä on voinut johtaa alentuneeseen talteenottotehokkuuteen yksittäisissä näytteissä, koska näyteliuos ei päässyt tehokkaasti kosketuksiin talteenottoreagenssin kanssa. Tämän vuoksi lopullisissa analyysissä pyrittiin aina vähintään neljään rinnakkaiseen näytteeseen.

Tämän tutkielman aikana saavutettiin sille asetetut tavoitteet siinä määrin, mitä aikataulullisesti kyettiin toteuttamaan. Liuoksen sisältämä palladium

ja platina kyetään erottamaan hyvin tehokkaasti vaikeasti erotettavan rodiumin vaatiessa vielä lisätestejä. Palladiumin ja platinan talteenottoon käytettyjen reagenssin kohdalla tulisi vielä tarkastella niiden toimintaa suuremmilla näytemäärillä, jolloin voidaan tarkemmin määrittää kustannustehokkaat optimiolosuhteet. Toimiviksi havaittuja funktionaalisia ryhmiä voidaan hyödyntää 3D-tulostettujen materiaalien parissa tehtävässä tutkimuksessa, joka avaa uuden ulottuvuuden talteenoton saloihin.

10 Kirjallisuus

1. Critical raw materials for the EU, <http://www.euromines.org/files/what-we-do/sustainable-development-issues/2010-report-critical-raw-materials-eu.pdf> European Commission, (27.3.2019).
2. Dong, H.; Zhao, J.; Chen, J.; Wu, Y. ja Li, B., Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review, *Int. J. Miner. Process.*, **2015**, 145, 108-113.
3. Cieszynska, A. ja Wieczorek, D., Extraction and separation of palladium(II), platinum(IV), gold(III) and rhodium(III) using piperidine-based extractants, *Hydrometallurgy*, **2018**, 175, 359-366.
4. U.S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2019*, U.S. Geological Survey, Reston, Yhdysvallat, 2019.
5. Ding, Y.; Zhang, S.; Liu, B.; Zheng, H.; Chang, C. chi ja Ekberg, C., Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2019**, 141, 284–298.
6. Zhang, S.; Ding, Y.; Liu, B. ja Chang, C. chi., Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE, *Waste Manage.*, **2017**, 65, 113–127.
7. Schoeman, E.; Bradshaw, S. M.; Akdogan, G.; Snyders, C. A. ja Eksteen, J. J., The extraction of platinum and palladium from a synthetic cyanide heap leach solution with strong base anion exchange resins, *Int. J. Miner. Process.*, **2017**, 162, 27-35.

8. Cunningham, C., G.; Zientek, M., L.; Bawiec, W., J. ja Orris, G., J., *Geology and Nonfuel Mineral Deposits of Latin America and Canada*, U.S. Geological Survey, Reston, Yhdysvallat, 2005.
9. Schouwstra, R. P.; Kinloch, E. D. ja Lee, C. A., A Short Geological Review of the Bushveld Complex, *Platin. Met. Rev.*, **2000**, 44, 33–39.
10. Lide, D. R.; Haynes, W. M. M.; Baysinger, G.; Berger, L. I.; Kehiaian, H. V.; Roth, D. L.; Kuchitsu, K.; Zwillinger, D.; Frenkel, M. ja Goldberg, R. N., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90. painos, CRC Press, Boca Raton, Yhdysvallat, 2009.
11. Isildar, A.; Rene, E. R.; van Hullebusch, E. D.; ja Lens, P. N. L., Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies, *Resour. Conserv. Recy.*, **2018**, 135, 296–312.
12. Nikoloski, A. N.; Ang, K. L. ja Li, D., Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins, *Hydrometallurgy*, **2014**, 152, 20–32.
13. Hung, N. T.; Watanabe, M. ja Kimura, T., Solvent extraction of palladium (II) with various from nitric acid medium, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2007**, 25, 407–416.
14. Renner, H.; Schlamp, G.; Kleinwächter, I.; Drost, E.; Lüscho, H. M.; Tews, P.; Panster, P.; Diehl, M.; Lang, J.; Kreuzer, T.; Knödler, A.; Starz, K. A.; Dermann, K.; Rothaut, J.; Drieselmann, R.; Peter, C. ja Schiele, R., *Platinum Group Metals and Compounds*, 6. painos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2000.

15. Pyykkö, P., Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, 63, 45–64.
16. Pearson, R., Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85(22), 3533-3539.
17. Ho, T.-L., Soft Acids Bases (HSAB) Principle and Organic Chemistry, *Chem. Rev.*, **1975**, 75, 1–20.
18. Mpinga, C. N.; Eksteen, J. J.; Aldrich, C. ja Dyer, L., Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review, *Miner. Eng.*, **2015**, 78, 93–113.
19. Metallinjalostajat ry, *Teräskirja*, 9. painos, Metallinjalostajat ry, Porvoo, 2014.
20. Dash, N.; Rath, S. S. ja Angadi, S. I., Thermally assisted magnetic separation and characterization studies of a low-grade hematite ore, *Powder Technol.*, **2019**, 346, 70–77.
21. Woynarowska, A.; Odpad, S. M.; Po, E. ja Spalania, P., Magnetic Separation of Electronic Waste After the Combustion Process in the Fluidized Bed, *Proc. ECOpole*, **2014**, 8, 455–461.
22. Marsden, J. O. ja House, C., I., *The Chemistry of Gold Extraction*, 2.painos, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Incorporated, Colorado, Yhdysvallat, 2006.
23. Chen, J. ja Huang, K., A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation, *Hydrometallurgy*, **2006**, 82, 164–171.

24. Bernardis, F. L.; Grant, R. A. ja Sherrington, D. C., A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, *React. Funct. Polym.*, **2005**, 65, 205–217.
25. Silbrell, G. B.; Atkinson, G. B. ja Walters, L. A., *Cyanide leaching chemistry of platinum-group metals*, U.S. Bureau of Mines, Reno, Yhdysvallat, 1994.
26. Katsuta, S.; Yoshimoto, Y.; Okai, M.; Takeda, Y. ja Bessho, K., Selective extraction of palladium and platinum from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 12735–12740.
27. Jimenez De Aberasturi, D.; Pinedo, R.; Ruiz De Larramendi, I.; Ruiz De Larramendi, J. I. ja Rojo, T., Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters, *Miner. Eng.*, **2011**, 24, 505–513.
28. Peng, Z.; Li, Z.; Lin, X.; Tang, H.; Ye, L.; Ma, Y.; Rao, M.; Zhang, Y.; Li, G. ja Jiang, T., Pyrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts, *JOM*, **2017**, 69, 1553–1562.
29. Mahmoud, M. H. H., Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution, *JOM*, **2003**, 55, 37–40.
30. Adams, M. D., extraction of gold. 2. Mechanisms of cyanide, *J. S. Mr. Inst. Min. Met.*, **1990**, 90, 67–73.
31. Jha, M. K.; Lee, J. C.; Kim, M. S.; Jeong, J.; Kim, B. S. ja Kumar, V., Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of

- spent catalysts: A review, *Hydrometallurgy*, **2013**, 133, 22–32
32. Desmond, D. P.; Atkinson, G. B.; Kuczynski, R. J. ja Walters, L. A., High-Temperature Cyanide Leaching of Platinum-Group Metals From Automobile Catalysts-Laboratory Tests, *U.S. Bur. Mines Rep. Investig.*, **1991**, 9384.
33. Mwase, J. M.; Petersen, J. ja Eksteen, J. J., A conceptual flowsheet for heap leaching of platinum group metals (PGMs) from a low-grade ore concentrate, *Hydrometallurgy*, **2012**, 111–112, 129–135.
34. Wicholas, M. ja Wolford, T., Stable Cyanide Complexes of Copper(II), *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 316–318.
35. Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M. ja Tuncuk, A., Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants - A review, *Waste Manag.*, **2014**, 45, 258–271.
36. Lampinen, M.; Laari, A. ja Turunen, I., Ammoniacal thiosulfate leaching of pressure oxidized sulfide gold concentrate with low reagent consumption, *Hydrometallurgy*, **2015**, 151, 1–9.
37. Kai, T.; Hagiwara, T.; Haseba, H. ja Takahashi, T., Reduction of Thiourea Consumption in Gold Extraction by Acid Thiourea Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 2757–2759.
38. Lahtinen, E.; Kivijärvi, L.; Tatikonda, R.; Väisänen, A.; Rissanen, K. ja Haukka, M., Selective Recovery of Gold from Electronic Waste Using 3D-Printed Scavenger, *ACS Omega*, **2017**, 2, 7299–7304.

39. Kononova, O. N.; Goncharova, E. L.; Melnikov, A. M.; Kashirin, D. M.; Kholmogorov, A. G. ja Konontsev, S. G., Ion exchange recovery of rhodium (III) from chloride solutions by selective anion exchangers, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2010**, 28, 388–402.
40. Mäkinen, J.; Bachér, J.; Kaartinen, T.; Wahlström, M. ja Salminen, J., The effect of flotation and parameters for bioleaching of printed circuit boards, *Miner. Eng.*, **2015**, 75, 26–31.
41. Kim, M. J.; Seo, J. Y.; Choi, Y. S. ja Kim, G. H., Bioleaching of spent Zn-Mn or Ni-Cd batteries by *Aspergillus* species, *Waste Manag.*, **2016**, 51, 168–173.
42. Faramarzi, M. A.; Stagars, M.; Pensini, E.; Krebs, W. ja Brandl, H., Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*, *J. Biotechnol.*, **2004**, 113, 321–326.
43. Kim, C. H.; Woo, S. I. ja Jeon, S. H., Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 1185–1192.
44. Corti, C. W., Sintering in Powder Metallurgy, *Platin. Met. Rev.*, **1986**, 30, 184–195.
45. Lee, J. Y.; Raju, B.; Kumar, B. N.; Kumar, J. R.; Park, H. K. ja Reddy, B. R., Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, 73, 213–218.

46. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G. ja Rao, P. R. V., Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase, *Hydrometallurgy*, **2006**, 81, 30–39.
47. Nejad, H. H.; Kazemeini, M. ja Fattahi, M., Platinum extraction from spent catalysts by TOPO utilizing RSM technique, *Adv. Mater. Res.*, **2012**, 548, 61–65.
48. Fleming, C. A. ja Cromberget, G., The extraction of gold from cyanide solutions by strong-and weak-base anion-exchange resins, *J. S. Afr. Inst. Min. Met.*, **1984**, 84, 125–137.
49. Kononova, O. N.; Goryaeva, N. G. ja Dychko, O. V., Ion exchange recovery of palladium (II) from nitrate weak acidic solutions, *Nat. Sci.*, **2009**, 01, 166–175.
50. Nikoloski, A. N. ja Ang, K. L., Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **2014**, 35, 369–389.
51. Kononova, O. N.; Leyman, T. A.; Melnikov, A. M.; Kashirin, D. M. ja Tselukovskaya, M. M., Ion exchange recovery of platinum from chloride solutions, *Hydrometallurgy*, **2010**, 100, 161–167.
52. Raju, B.; Kumar, J. R.; Lee, J. Y.; Kwonc, H. S.; Kantam, M. L. ja Reddy, B. R., Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 227–228, 142–147.

53. Zumdahl, S. S. ja Decoste, D. J., *Chemical Principles*, 7. painos, BROOKS/COLE Cengage Learning, Kiina, 2013, 502-861.
54. Boudesocque, S.; Mohamadou, A.; Conreux, A.; Marin, B. ja Dupont, L., The recovery and selective extraction of gold and platinum by novel ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, 210, 824–834.
55. Boss, C. ja Fredeen, K., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3. painos, PerkinElmer, 2004.
56. Trevizan, L. C.; Silva, F. V.; Nogueira, A. A. ja Nóbrega, J. A., Evaluation of a rapid semi-quantitative analysis approach using inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing, *Microchem. J.*, **2007**, 87, 60-64.
57. Brenner, I. B. ja Zander, A. T., Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - A critical review, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **2000**, 55, 1195–1240.
58. Morishige, Y. ja Kimura, A., Ionization Interference in Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, *SEI Tech. Rev.*, **2008**, 66, 106–111.
59. Philip, W. L., *Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals*, Wiley, Chichester, Englanti, 2003.

Liitteet

Liite 1: Reagenssilistaus

LIITE 1

Reagenssi	Valmistaja	Molekyylipaino (g/mol)	Puhtaus
Pt	Perkin Elmer	195,084	100 %
Pd	Perkin Elmer	106,42	100 %
RhCl · X H ₂ O	Alfa Aesar		38,5 - 45,5 %
CoSO ₄ · 7 H ₂ O	Merck	281,094	Analyysipuhdas
NiSO ₄ · 6 H ₂ O	Baker	262,86	Analyysipuhdas
H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	17,822	95 %
H ₂ O ₂	Merck	34,014	30 %
NaOH	Merck	40,00	Analyysipuhdas