



**Jalometallien talteenotto ja kierrätys käytetyistä
katalysaattoreista ja piirilevyistä**

Emilia Anttila
Pro gradu -tutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2023

Tiivistelmä

Jalometallien neitseellinen louhinta ei ole pitkällä tähtäimellä kestävä ratkaisu. Lisäksi maailmanmarkkinahinnat jalometalleille ovat korkeita. Kuitenkin samaan aikaan jalometalleja sisältäviä teollisuuden sivuvirroista syntyvää jätettä jätetään kierrättämättä. Mikäli katalyyttimateriaaleja valmistettaisiin sen sijaan teollisuuden sivuvirroista, ratkaistaisiin jätteenkäsittelyongelma ja vähennettäisiin hupenevien primääristen raaka-aineiden louhintaa.

Tämän kirjallisuustutkielman tavoitteena oli tarkastella teollisuuden sivuvirtojen sisältämien jalometallien jatkojalostusta katalyyttimateriaaleiksi. Tutkittaviksi teollisuuden sivuvirroiksi valittiin käytetyt katalysaattorit ja piirilevyt. Jalometallien talteenotto katalysaattoreista ja piirilevyistä riippuu suurelta osin näiden koostumuksesta, mutta yhteisiä menetelmiä löydettiin.

Katalysaattorit sisältävät rodiumia, platinaa sekä palladiumia, piirilevyt puolestaan kultaa ja hopeaa. Täten tutkielmassa keskityttiin näiden jalometallien talteenottoon. Kierrätys voitiin jakaa karkeasti kolmeen osaan: esikäsitelyyn, talteenottoon sekä talteenotettujen jalometallien puhdistukseen. Tutkielmassa käsiteltiin käytössä olevia menetelmiä, sekä menetelmiä, jotka ovat yhä kehitysasteella.

Jalometallien jalostusta uusiksi katalyyttimateriaaleiksi on tutkittu vielä suhteellisen vähän. Aihe on tuore, ja monet hankkeet sekä projektit ovat valmistuneet 2020-luvulla tai ovat vielä käynnissä. Hankkeet ja projektit keskittyivät pääasiallisesti nostamaan esille uusia ympäristöystävällisempiä ratkaisuja jalometallien kierrätykseen katalysaattoreista.

Esipuhe

Työn tarkoituksena oli kerätä kirjallisuudesta löytyviä tietoja liittyen jalometallien talteenottoon ja kierrätykseen teollisuuden sivuvirroista katalyyttimateriaaleiksi. Kiitos erityisesti ohjaajilleni Anne Heponiemelle ja Hanna Runtille.

Oulussa, 29.6.2023

Emilia Anttila

Lyhenneluettelo

CIL = Hiili liuottimessa (engl. carbon-in-leach)

CIP = Hiili sellussa (engl. carbon-in-pulp)

EC = Elektroninen yksikkö (engl. electronic components)

e-waste = Elektroniikkajäte

IC = Integroitunut piiri (engl. integrated circuit)

PCB = Piirilevy (engl. printed circuit board)

PGM = Platinaryhmän metalli (engl. platinum group metal)

SAC = Käytetty katalysaattori (engl. spent automotive catalysts)

WPCB = Jätepiirilevy (engl. waste printed circuit board)

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	2
ESIPUHE	3
LYHENNELUETTELO	4
1. JOHDANTO	7
2. JALOMETALLIT KATALYSAATTOREISSA JA PIIRILEVYISSÄ	8
2.1. Katalysaattorit	8
2.2. Piirilevyt	10
3. JALOMETALLIEN ESIKÄSITTELY	12
3.1. Mekaaninen esikäsittely	12
3.2. Kalsinointi	13
3.3. Kemiallinen esikäsittely	14
3.3.1. Pelkistävä ja hapettava esilämmitys.....	14
3.3.2. Seostaminen	15
4. JALOMETALLIEN TALTEENOTTO	16
4.1. Hydrometallurgiset menetelmät	16
4.1.1. Syanidiliuotusmenetelmä	17
4.1.2. Liuotus halogeeneilla	19
4.1.3. Kuningasvesiliuotus	21
4.1.4. Liuotus tiosteilla.....	21
4.1.4.1. Hapan tiourealiuotus.....	21
4.1.4.2. Emäksinen tiourealiuotus	23
4.1.4.3. Tiosulfaattiliuotus.....	23
4.1.4.4. Tiosyanaatti	23
4.1.5. Klooraus	24
4.2. Pyrometallurgiset menetelmät	25
4.2.1. Sulatus	26
4.2.1.1. Käytetyt piirilevyt ja katalysaattorit yhdistävä menetelmä	27
4.2.1.2. Lyijyä, kuparia tai rautaa hyödyntävät talteenottomenetelmät	28

4.2.2. Kaasufaasihaihdutusprosessit.....	31
4.2.3. Sintraus.....	32
4.3. Talteenottomenetelmien vertailu.....	32
5. TALTEENOTETTUIJEN JALOMETALLIEN PUHDISTUS.....	34
5.1. Saostus ja sedimentaatio	34
5.2. Adsorptio	35
5.3. Liotinuutto	37
6. KIERRÄTYS UUSIKSI KATALYTTIMATERIAALEIKSI.....	38
7. YHTEENVETO	40
8. KIRJALLISUUSVIITTEET	42

1. JOHDANTO

Jalometallien neitseellinen louhinta ei ole pitkällä tähtäimellä kestävä ratkaisu, sillä se aiheuttaa negatiivisia vaikutuksia ympäristön lisäksi myös yhteisöihin. Lisäksi maailmanmarkkinahinnat jalometalleille ovat korkeita. Kuitenkin samaan aikaan jalometalleja sisältäviä teollisuuden sivuvirroista syntyvää jätettä jätetään kierrättämättä. Näille jätteille ei ole usein jatkokäyttöä, vaan ne viedään kaatopaikoille, tai maihin, jossa köyhin väestönosa ottaa talteen perus- ja jalometalleja alkeellisilla menetelmillä, kuten avopoltolla, saastuttaen ympäristöä ja vaarantamalla terveytensä.

Jalometallijätettä syntyy eniten elektroniikka- ja ajoneuvoteollisuudesta, joten tämä pro gradu-tutkielma on rajattu niiden perusteella käsittelemään katalyysaattoreiden ja piirilevyjen jalometallien kierrätystä sekä jalostusta uusiksi katalyyttimateriaaleiksi. Katalyysaattorit sisältävät rodiumia, platinaa sekä palladiumia, piirilevyt puolestaan kultaa ja hopeaa. Täten tutkielmassa keskityttiin näiden jalometallien kierrätykseen. Jalometallien kierrätys voidaan jakaa karkeasti kolmeen osaan: esikäsitelyyn, jalometallien talteenottoon ja talteenotettujen jalometallien puhdistukseen. Tutkielman tarkoituksena on tutkia kierrätyksessä yleisesti käytössä olevia menetelmiä, mutta myös menetelmiä, jotka ovat vasta kehitysasteella.

Jalometallien talteenotto voidaan jakaa hydro-, pyro-, bio- tai sähkömetallurgisiin menetelmiin. Pyrometallurgisia menetelmiä hyödynnetään teollisessa mittakaavassa, mutta ne kuluttavat paljon energiaa ja saastuttavat ympäristöä. Hydrometallurgisten menetelmien suosio onkin noussut, vaikka niilläkin on omat ongelmansa. Tutkielma rajattiin käsittelemään hydro- ja pyrometallurgisia menetelmiä, joista tutkimustietoa on myös eniten.

Jalometallien jalostusta uusiksi katalyyttimateriaaleiksi on tutkittu vielä suhteellisen vähän. Aihe on tuore, ja monet hankkeet sekä projektit ovat valmistuneet 2020-luvulla eli ne ovat erittäin ajankohtaisia. Tutkielmassa käsitelläänkin myös kierrätettyjen jalometallien uusiokäyttöä katalyyttimateriaaleiksi, sekä tulevaisuuden hankkeita katalyyttimateriaaliksi jatkojalostukseen liittyen.

2. JALOMETALLIT KATALYSAATTOREISSA JA PIIRILEVYISSÄ

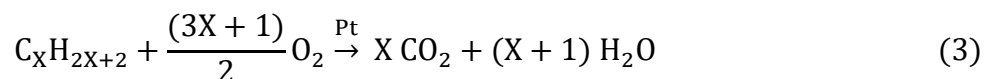
Jalometallit ovat alkuainemetalleja, jotka ovat usein taloudellisesti arvokkaita. Eri lähteissä sekä tilanteissa on eroja siinä, mitkä kaikki alkuaineet luetellaan jaloiksi metalleiksi. Yleisesti jalometalleiksi määritellään kaikki platinaryhmämetallit (*engl. platinum group metals*, PGM), joihin kuuluvat palladium (Pd), platina (Pt), rutenium (Ru), rodium (Rh), osmium (Os) ja iridium (Ir). Muutama muu platinaryhmämetalli kuuluu myös jalometalleihin. Näitä ovat hopea (Ag) ja kulta (Au).^{1,2}

Jalometalleja hyödynnetään elektroniikka- ja ajoneuvoteollisuudessa. Ajoneuvoissa jalometalleja löytyy esimerkiksi katalysaattoreista. Elektroniikkajäte (*engl. e-waste*) sekä käytetyt katalyytit ovat tärkeimpiä jalometallien keskittymiä. Ne muodostavat yli 90 % teollisuuden jalometalleista. Elektroniikkateollisuudessa kultaa ja hopeaa käytetään liittimissä, liitosjohdoissa sekä kytkimissä. Palladiumia käytetään puolestaan esimerkiksi tietokoneiden kovalevyissä.³ Jalometallikatalyyttejä käytetään ajoneuvoteollisuudessa ilmansaasteiden puhdistamiseen, ja tämän lisäksi niitä tarvitaan myös öljyn jalostamisessa, kemian tekniikassa, lääketieteellisyydessä ja hienokemikaaleissa.³

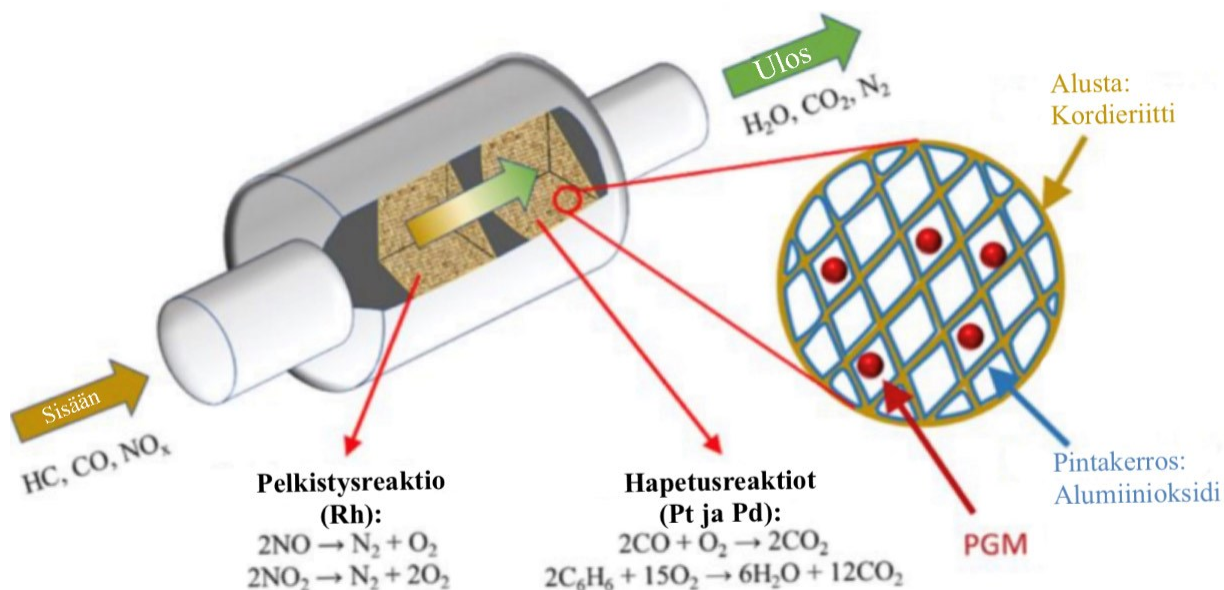
2.1. Katalysaattorit

Katalysaattori on laite, jota käytetään vähentämään polttomoottorista syntyviä päästöjä, ja jota käytetään suurimmassa osassa nykyajan ajoneuvoissa. Moottoreissa ei ole tarpeeksi happea hapettamaan hiilivetyjä hiilidioksidiksi ja vedeksi, jolloin syntyy myrkyllisiä ja haitallisia sivuaineita. Katalysaattorit katalyytti pelkistää pakokaasun sisältämät myrkylliset ja haitalliset sivutuotteet, kuten typen oksidit, hiilimonoksidin ja hiilivedyt vähemmän vaarallisiksi yhdisteiksi, kuten hiilidioksidiksi, vesihöyryksi ja typpikaasuksi⁴.

Katalysaattorit sisältävät platinaa, palladiumia ja rodiumia. Hapetusreaktioiden kautta platina ja palladium muuttavat hiilimonoksidin ja hiilivedyt vedeksi ja hiilidioksidiksi. Rodium puolestaan pelkistää typpimonoksidin hapeksi ja typeksi. Alla on kuvattu reaktiotyhtälöt (1), (2) ja (3), joissa kuvataan katalyyttiset reaktiot⁴.



Katalysaattori pystyy muuntamaan jopa 98 % haitallisista kemikaaleista harmittomampaan muotoon. Katalysaattori koostuu yksinkertaisimmillaan kotelosta, jossa on joko metallinen sisäpuoli tai keraaminen hunajakennomainen sisäpuoli eristekerroksilla⁴. Nykyaikainen keraaminen alusta koostuu kordieriitistä ($2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$) tai vastaavasta kemiallisesti stabiilista keraamisesta materiaalista. Katalyyttimateriaalikerros koostuu erilaisista oksideista, kuten γ -alumiinioksidista (Al_2O_3), ceriumoksidista (CeO_2) ja zirkoniumoksidista (ZrO_2)⁵. Tätä kerrosta kutsutaan katalysaattorin pintakerrokseksi ja se koostuu esimerkiksi katalyyttisesti aktiivisista faaseista sekä platinaryhmän jalometalleista⁶. Pinnoite on huokoinen ja kasvattaa reaktiopinta-alaa mahdollistaen useampien reaktioiden tapahtumisen. Alla olevassa kuvassa (1) on esitetty katalysaattorin rakenne sekä hapetus- ja pelkistymisreaktiot.⁷



Kuva 1. Kaaviokuva katalysaattorista ja siinä tapahtuvat reaktiot.⁷

Katalysaattoreissa käytetään laajaa valikoimaa mahdollisia PGM-yhdistelmiä. Katalysaattorin sisältämä platinaryhmämetallipitoisuus riippuu suuresti seuraavista tekijöistä: ajoneuvon moottorin tehosta, ajoneuvon valmistusvuodesta, ajoneuvossa käytettävän polttoaineen tyypistä (benssiini tai diesel) ja siitä, onko katalysaattori ajoneuvon alkuperäinen osa vai myöhemmässä vaiheessa uusittu (alkuperäinen osa vai myöhemmin markkinoille tullut vaihtoehtoinen osa).⁴

Autonvalmistajat valmistavat valtavia määriä samaa autoa samanlaisilla katalysaattorilla, jolloin katalysaattoria kierrätettäessä sen sisältävien jalometallien pitoisuus tunnetaan valmiiksi, mikä vähentää hitaita ja kalliita kemiallisia analyyseja. Katalyytin massaa ja kemiallista koostumusta tarkastellaan säännöllisesti⁸.

Katalyytti itsessään on useimmiten sekoitus jalometalleja, jotka ovat enimmäkseen platinaryhmämetalleja. Vaikka vaihtelua esiintyy, bibliografiset tiedot viittaavat siihen, että platinaryhmämetallien kokonaispitoisuus keraamisessa alustassa on jopa 2000 ppm tai joissakin tapauksissa 10^{-3} – 10^{-1} %. Toisissa lähteissä mainitaan, että auton katalysaattori sisältää tyypillisesti 0,08 m-% platinaa, 0,04 m-% palladiumia ja 0,005– 0,007 m-% rodiumia⁴. Barefoot tutkimusryhmineen (1997) mainitsee, että platinapitoisuudet, jotka ovat yleensä suurempia kuin muiden jalometallien pitoisuudet, ovat vaihdelleet välillä 300–1000 µg/g, palladiumin 200–800 µg/g ja rodiumin pitoisuudet 50–100 µg/g^{4,9}. Käyttöikänsä loppuun mennessä niihin on joko kertynyt useita eri tiheydeltään erilaisia epäpuhtauksia, orgaanisia yhdisteitä, öljyjä ja vettä tai ne ovat rikki⁴.

2.2. Piirilevyt

Piirilevyt (*engl. printed circuit board, PCB*) on keskeinen osa kaikissa elektronisissa laitteissa, sillä se kytkee sähköisesti sekä tukee mekaanisesti muita elektronisia komponentteja. Piirilevyn perusrakenne on kuparipinnoitettu laminaatti, joka koostuu kudotusta lasivahvisteisesta epoksihartsista ja lukuisista metallisista materiaaleista, johon kuuluvat myös jalometallit. Jalometallien, erityisesti kullan, hopean, platinan ja palladiumin, pitoisuudet

piirilevyissä ovat huomattavasti louhittuja lähteitä suurempia. Jalometalleja käytetään piirilevyissä kontaktimateriaaleina tai pinnoituskerroksina niiden sähköjohtavuuden ja kemiallisen stabiilisuuden vuoksi¹⁰.

Piirilevyt ovat tärkeitä ja yleisiä elementtejä lähes kaikissa elektronisissa systeemeissä. Niitä käytetään mekaanisesti tukemaan, ja sähköisesti yhdistämään elektronisia komponentteja (*engl. electronic components, ECs*) käyttäen konduktiivisia polkuja tai signaalijälkiä, jotka on syövytetty johtamattomalle alustalle laminoiduista kuparilevyistä. Ohjelmiston ja laitteiston välisiä liitännöitä tarjoavat piirilevyt löytyvät kaikista sähkö- ja elektroniikkalaitteista. Keskimääräinen PCB-määrä sähkö- ja elektroniikkajätteissä on noin 3–5 % ja joissakin sähkö- ja elektroniikkalaitteissa jopa enemmän, kuten televisioissa 7 %, tietokoneissa 19 % ja matkapuhelimeissa 21 %. Jätepiirilevyt sisältävät esimerkiksi vastuksia, kondensaattoreita, integroituneita piirejä (*engl. integrated circuits, ICs*) ja siruja¹¹.

Karkean arvion mukaan kolmasosa jätepiirilevyjen (*engl. waste printed circuit board, WPCB*) massasta on perusmetalleja, pääasiallisesti kuparia (~ 16 %), tinaa (~ 4 %), rautaa (~ 3 %), nikkeliä (~ 2 %) ja sinkkiä (~ 1 %). Jalometalleja, kuten kultaa (~ 0,039 %), hopeaa (~ 0,156 %), ja palladiumia (~ 0,009 %), on jätepiirilevyissä noin kymmenenkertainen määrä verrattuna luonnonmalmiin¹⁰.

Piirilevyt sisältävät erilaisia myrkyllisiä aineita, kuten raskasmetalleja ja palonestoaineita. Lisäksi joissakin prosesseissa jätteen lämpöhajoamisen aikana voi muodostua vaarallisia yhdisteitä, kuten dioksiineja ja furaaneja. Näin ollen elektroniikkajätteet mukaan lukien PCB-jätteet joko säilytetään varastoissa tai kuljetetaan muualle, esimerkiksi kehitysmaihin, joissa köyhin väestönosa saa taloudellista hyötyä ottamalla jalometallit talteen alkeellisilla menetelmillä. Vuonna 2009 julkaistun artikkelin mukaan avoin polttaminen on yhä yleisin menetelmä, jolla metalleja otetaan talteen käytetyistä piirilevyistä¹⁰. Edellä lueteltujen tekijöiden vuoksi piirilevyjen kierrätys sekä uudelleen jalostaminen katalyyttimateriaaleiksi on yhä kannattavampaa.

3. JALOMETALLIEN ESİKÄSITTELY

Käytettyjen katalysaattoreiden (*engl. spent automotive catalysts, SAC*) ja piirilevyjen kierrätys tähtää näiden sisältämien jalometallien talteenottoon, mikä edistää merkittävästi luonnonvarojen turvaamista ja varmistaa ympäristön saastumisen minimoinnin. Lisäksi käytetyissä katalysaattoreissa ja piirilevyissä olevien platinaryhmämetallien korkea arvo velvoittaa niiden kierrätystä. Arvokkaiden metallin talteenotto ja puhdistus voidaan jakaa karkeasti kolmeen osa-alueeseen, johon kuuluvat esikäsitteily, talteenotto sekä raffinointi eli puhdistus.

Esikäsitteily voidaan jakaa eri osa-alueisiin. Esikäsitteilyyn kuuluvat prosessit katalysaattoreiden ja piirilevyn välillä vaihtelevat jonkin verran. Kumpaankin kuuluvat mekaaninen ja kemiallinen esikäsitteily. Esikäsitteily voidaan jakaa katalysaattoreilla mekaaniseen esikäsitteilyyn, kalsinointiin sekä kemialliseen esikäsitteilyyn¹⁰. Piirilevyillä esikäsitteilyyn kuuluu mekaaninen esikäsitteily. Kemiallista esikäsitteilyä voidaan hyödyntää piirilevyille, mikäli kupari halutaan poistaa erillisellä käsittelyllä myöhemmissä vaiheissa. Työtä on rajattu niin, että kuparin poistoon liittyvät menetelmät on jätetty pois käsittelystä.

Esikäsitteily tehdään ennen liuotusprosesseja liuotusnopeuden parantamiseksi, korkeahappoisten liuottimien käytön vähentämiseksi sekä ylimääräisten prosessien minimoiseksi¹².

3.1. Mekaaninen esikäsitteily

Esikäsitteily katalysaattoreille aloitetaan purkamalla käytetyt katalysaattorit, tämän jälkeen poistetaan ruostumaton teräskuori, jolloin saadaan esille puhdas katalyyttikantoaine ilman kuitumateriaalia¹³. Piirilevyissä purkamisessa pyritään poistamaan ylimääräisenä pidetty muovi tai muu kuori, sillä kuori voisi mahdollisesti haitata/aiheuttaa lisätyötä esikäsitteilyn seuraavissa vaiheissa¹⁰.

Suurin osa aiheutuvista vaurioista katalyytin kantoainekselle katalysaattoreissa tapahtuu purkamisen aikana. Teräskuori poistetaan automaattisella leikkauskoneella. Tämä voi myös

vaurioittaa sisällä olevaa katalyyttikantoinesta, kun taas käsittelyn ja kuljetuksen aikana voi esiintyä lisähäviöitä⁴.

Murskaamisen päätehtävänä on erottaa arvokkaat metallit muusta aineksesta. Sen osa esikäsitelyssä on merkittävä, sillä prosessi on läheisesti yhteydessä metallien tehokkuuden lisäämiseen. Suurempi pinta-ala suhteessa tilavuuteen kasvattaa reaktiopinta-alaa¹⁰. Purettujen katalyysaattoreiden ja piirilevyjen murskaus tapahtuu samoilla menetelmillä, joskin esimerkiksi piirilevyjen murskaamisessa voidaan käyttää kahta eri vaihetta.

Käytetyillä piirilevyillä, jotka ovat kudotun lasivahvisteisen hartsin ja useiden metallien seos, on korkea kovuus sekä kestävyys. Näiden ominaisuuksien vuoksi piirilevyille voidaan hyödyntää kaksiosaista murskaamista. Ensimmäisessä osassa käytetään leikkauskonetta, jota käytetään karkeasti murskaamaan paljastetut piirilevyt pienemmiksi partikkeleiksi. Sitten nämä pienet partikkelit ohjataan toiseen murskaimeen, joka on usein erityisesti piirilevyjen murskaamiseen tarkoitettu. Lu tutkimusryhmineen (2016) osoitti, että metallin kuorintateho oli erinomainen, kun ympyränopeuksien halkaisijat olivat 1440 ja 2000 rpm, roottorin säteet olivat 0,25 ja 0,2 m, leikkauskoneessa vasaramylly sekä seulan reikien halkaisija oli 1 mm¹⁰.

Murskaamisesta saadut pienet partikkelit voidaan seuraavaksi ohjata metallien talteenottoon, joka tapahtuu pyrometallurgisilla menetelmillä, tai partikkeleille suoritetaan joitain muita esikäsitelyvaiheita ennen liuotusta hydrometallurgisissa prosesseissa¹⁴.

3.2. Kalsinointi

Kalsinointi suoritetaan esikäsitelyvaiheena katalyysaattoripohjaisten jalometallien erottamiseksi. Piirilevyjen kohdalla kalsinointiprosessista ei löytynyt mainintoja. Tyypilliseen esikäsitelyvaiheeseen kuuluu substraatin kalsinointi, jotta alumiinioksidi saadaan muutettua muotoon, joka ei ole altis liukenemiselle. Tällöin muuten liukeneva alumiinioksidi ei voi saastuttaa platinaryhmämetalliliuosta^{2,14}. Kalsinointiprosessin suorittamisella voidaan myös pyrkiä välttämään suurta reagenssin kulutusta myöhemmissä prosesseissa, ympäristöhaittoja, sekä platinaryhmämetallien talteenoton epävakautta².

Kasuya tutkimusryhmineen (2014) raportoi, että katalysaattoripohjaisilla platinaryhmämetallien kalsinointikäsittelet suoloilla (esimerkiksi Na, Li ja K) yli 800 °C:ssa kiihdyttivät jalometallien liukenemista. Kalsinointi voitiin suorittaa esimerkiksi 800 °C:ssa 10 m-% Li₂CO₃-liuoksella, jonka jälkeinen liuotus väkevään HCl:iin tuotti 95 % saannon platinalle ja rodiumille, ja alle 50 % saannon palladiumille^{12,15}.

3.3. Kemiallinen esikäsitteley

Kemiallisen käsittelyn tarkoituksena katalysaattoreissa on partikkelikoon pienentäminen tai epäpuhtauksien poistaminen ennen hydrometallurgisia liuotusprosesseja. Kemiallisessa esikäsitteleyssä tyypillisesti pelkistetään hapettuneet jalometallit perustilaansa, jolloin liukoisuus paranee, mikä johtaa puolestaan saannon kasvuun. Lisäksi pinnan epäpuhtauksia saadaan poistettua, mikä tapahtuu yleensä hapettumisen avulla. Tämä parantaa yleisesti platinaryhmämetallien kemiallista hyökkäystä katalyytin pinnalle sekä sen liukenemistehokkuutta¹².

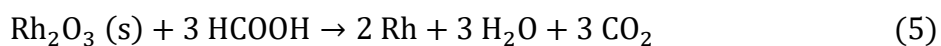
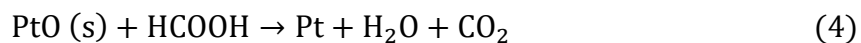
Kemiallisen esikäsitteleyksen perusmenetelmiä ovat katalysaattoreiden jalometallien kierrätyksessä pelkistävä ja hapettava esilämmitys sekä seostus^{12,14}. Piirilevyjen kohdalla lähteet keskittyivät kemiallisessa esikäsitteleyssä perusmetallien, kuten kuparin erottamiseen ja talteenottoon, mutta jalometallien erottamisesta kemiallisella esikäsitteleyllä ei löytynyt mainintaa.

3.3.1. Pelkistävä ja hapettava esilämmitys

Pelkistävässä ja hapettavassa esilämmityksessä voidaan käyttää happi-, vety- tai hiilimonoksidivirtoja. Hapettavaa kuumennusta käytetään polttamaan katalyytin pinnalta palamattomat hiilivedyt, jotka voivat estää tehokkaan kontaktin jalometallien ja liuotusreagenssien välillä. Se lisää myös ominaispinta-alaa ja keskimääräistä huokoshalkaisijaa, mikä parantaa entisestään onnistuneen liuotuksen mahdollisuuksia. Näin tehdään erityisesti rodiumin tapauksessa. Tuloksena on lisääntynyt kosketus rodiumin ja uuttoreagenssien välillä sekä lisääntynyt uuttotehokkuus. On odotettavissa, että katalyytin

pinnalla olevan hapettumisen aikana osa platinaryhmämetallista voi myös hapettua^{12,14}. Pelkistävä lämmitys (vedyssä tai hiilimonoksidissa) on siksi välttämätöntä. Tehokkaimmat esikäsittelymenetelmät ovat hapetuksen yhdistelmä, jota seurasi pelkistävä kuumennus joko vedyssä tai hiilimonoksidissa. Vedyn käyttö prosesseissa aiheuttaa turvallisuuskysymyksiä, jotka voivat nostaa täten pääoma- ja operointikustannuksia^{12,14}.

Yleisesti tutkimuksissa käytettyjä reagensseja ovat metaanihappo, alumiinijauhe, alumiinikloridi, natriumhydroksidi, tiourea ja natriumboorihydridi. Metaanihapolla tehdyssä pelkistävässä esikäsittelyssä liuotustehokkuus paranee alhaisemmilla liuotusainepitoisuuksilla, mikä minimoi ympäristövaikutuksia ja käytettyjen reagenssien kustannuksia. Upadhyay¹⁶ tutkimusryhmineen (2013) otti käyttöön metaanihapon esikäsittelyssä liuotuksen parantamiseksi. Menetelmässä platinaryhmämetalli pelkistettiin metallimuotoonsa ennen liuotusta. Metaanihappo pelkistää platinan ja rodiumin seuraavien reaktioyhtälöiden (4) ja (5) mukaan¹⁴.



3.3.2. Seostaminen

Habashi tutkimusryhmineen (1997) ehdotti, että tulenkestävämpien jalometallien (rodium, iridium, rutenium, osmium) seostaminen reaktiivisempien metallien (kupari, lyijy, nikkeli, alumiini) kanssa edistää perusmetallien, liukenemista happamassa ympäristössä^{12,14}. Perusmetalleihin kuuluvat kaikki muut metallit paitsi jalometallit.

Seostaminen vaatii paljon energiaa käytettävien korkeiden, noin 800 °C, lämpötilojen vuoksi. Näin ollen sen ottaminen esikäsittelyprosessiksi voi olla epätaloudellista. Erityisesti rodiumin osalta saadut suuret talteenottopitoisuudet (jopa 95 % riippuen menetelmästä) voivat kuitenkin tehdä näiden esikäsittelyprosessien huomioon ottamisen välttämättömiksi, erityisesti verrattuna olemassa oleviin pyrometallurgisiin menetelmiin, jotka toimivat samanlaisissa lämpötiloissa¹⁴.

4. JALOMETALLIEN TALTEENOTTO

Jalometallien talteenotossa voidaan hyödyntää hydro-, pyro-, bio- tai elektrometallurgisia menetelmiä sekä piirilevyjen että katalyysaattoreiden osalta^{12,17,18}. Tässä tutkielmassa keskitytään vain hydro- ja pyrometallurgisiin menetelmiin, joista tutkimustietoa on myös eniten kirjallisuudessa. Pyrometallurgisissa menetelmissä käsitellään myös menetelmää, jossa katalyysaattoreiden ja piirilevyjen jalometallien talteenotto on pyritty yhdistämään. Tällöin elektroniikkajätettä voidaan käsitellä yhdessä katalyysaattorijätteen kanssa.

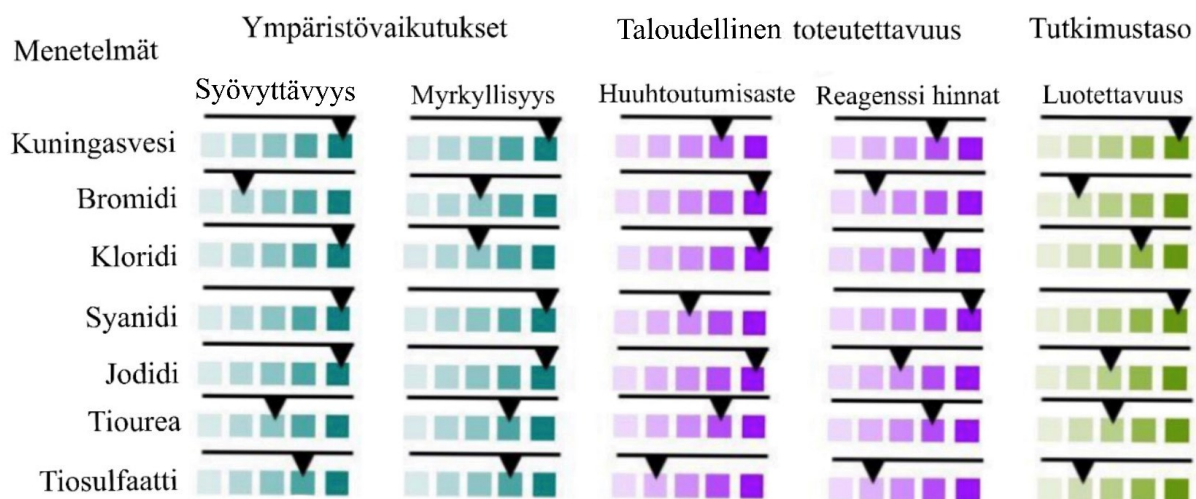
Hydrometallurgisissa prosesseissa hapettavat liuotusjärjestelmät, kuten syanidi, halogeenit, kuningasvesi, tiosteemit ja kloori ovat käytössä jalometallien talteenotossa. Pyrometallurgisessa prosessissa jalometallit erotetaan ei-metallifraktioista sulatuksella, kaasuhaihdutusprosesseilla ja sintrauksella¹⁷.

4.1. Hydrometallurgiset menetelmät

Esikäsitteilyn jälkeen jalometallit uutetaan suoraan tai esikäsitteilyn jälkeen sopivalla hapolla tai emäksisellä vesiliuoksella, kuten rikkihapolla, kloorivetyhapolla, natriumkloraatilla, natriumhydroksidilla tai syanidiliuoksella niin, että happi, vetyperoksidi, bromi ja kloori ovat läsnä. Tämän seurauksena muodostuu PGM-komplekseja liuokseen. Jalometallit väkevöidään edelleen saadusta uutoliuoksesta muilla menetelmillä, mukaan lukien saostus, liotinuutto ja sedimentaatio, jota seuraa platinaryhmämetallien lisäpuhdistus. Jalometallien hydrometallurgista talteenottoa katalyyteistä on raportoitu laajasti². Liuotustehokkuuteen vaikuttavat useat tekijät: liuotusreagenssien pitoisuus, suotoveden pH-arvo, uuttoaika, liuotuslämpötila ja sekoitusolosuhteet¹⁷.

Yleisimmin käytetyt menetelmät ovat syanidi- ja kuningasvesierotus¹⁹. Suurin osa julkaistuista tutkimuksista on keskittynyt erotteluun jalometallit tarkasti määritellyistä malliliuoksista reaalinäytteiden sijaan. Kuvassa 2 on esitettyä karkea arviointi liittyen liuotusmenetelmien ympäristövaikutuksiin, ekonomiseen toteutettavuuteen ja tutkimustasoon^{3,17}. Tummemmat neliöt viittaavat korkeaan/isompaan, ja vaaleammat neliöt

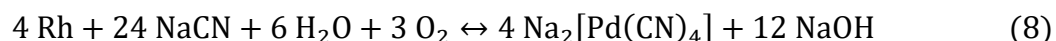
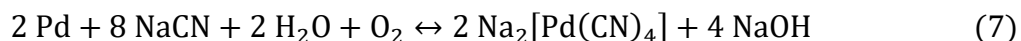
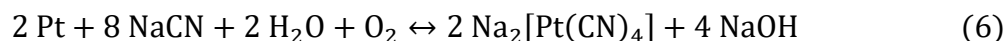
pieneen/alhaisempaan tasoon. Menetelmistä on pro gradu -tutkielmassa jätetty käsittelemättä bromidin sekä jodin käyttö. Lisäksi kuvasta 2 puuttuu tiosyanaattiliuotus.



Kuva 2. Liuotusmenetelmien karkea arviointi^{3,17}.

4.1.1. Syanidiliuotusmenetelmä

Mitä tulee jalometallien liukenemiseen katalyysaattoreista, natriumsyanidi on tärkeä uuttoaaine, sillä se pystyy muodostamaan stabiileja metallikomplekseja korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Seuraavat yhtälöt esittävät syanidiliuotuksen kemiallisia reaktioita platinan (6), palladiumin (7), ja rodiumin (8) talteenotossa¹⁷



Jalometallien liukeneminen syanidiin noudattaa järjestystä $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$, joka liittyy niiden sulamispisteisiin (Pd (1552 °C) < Pt (1772 °C) < Rh (1966 °C)) ja on riippumaton muista parametreista, kuten natriumsyanidin alkupitoisuudesta, hapen paineesta ja reaktiolämpötilasta^{17,20}.

Edullisemmin uuttovaihe suoritetaan lämpötilassa, joka on suurempi kuin noin 120 °C. Jos katalyyttimateriaaleissa on palladiumia, uuttolämpötilan tulisi olla välillä 160–180 °C. Jos katalyyttimateriaalissa on vain platinaa ja rodiumia, ei palladiumia, liotuslämpötila voi olla jopa 220 °C, mutta ei silti suositellusti ylittäisi 180 °C:ta. Nostamalla uuttolämpötilaa parannetaan platinaryhmämetallien liukenemista, kunnes saavutetaan lämpötila, jossa platinaryhmämetalli-syanidikompleksit alkavat hajota. Muodostuvat platinaryhmämetalli-syanidikompleksit ovat kuitenkin suhteellisen stabiileja hajoamislämpötiloihin asti. Lisäksi olennaisesti kaikki liuoksessa oleva vapaa syanidi hajoaa²⁰.

Vaikka sekoittamista ei vaadita liotusvaiheen aikana, siitä voi olla hyötyä. Liotusvaihe voidaan suorittaa paineastiassa, jonka paine on suurempi kuin ilmakehän paine. Lisäksi platinaryhmämetallien erittäin jakaantuneen luonteen vuoksi katalyyttimateriaaleissa ja vastaavissa, materiaalien liiallista murskaamista ei yleensä vaadita ennen liotusvaihetta²⁰.

Syanidi voi esiintyä liuoksessa eri muodoissa, kuten vapaana syanidina (CN⁻), vetysyanidina (HCN), komplekseina sekä eräinä yksinkertaisina yhdisteinä riippuen pH:sta²¹. On edullista, että liotusvaiheessa käytetään emäksistä syanidiliuosta. On ehdotettu, että syanidiliotuksen tulisi tapahtua pH:ssa $\geq 10,5$, jotta myrkyllisen vetysyanidin muodostumista ja haihtumista (dominoiva pH:ssa $< 8,5$) voidaan rajoittaa. Alkalimetallisyanidien, kuten natriumsyanidin, on havaittu olevan erityisen tehokkaita syanidiliotuksessa^{20,21}. Liotusvaiheessa käytettävän syanidiliuoksen syanidiyhdisteen määrä määritetään katalyytin tai muun materiaalin sisältämien jalometallien pitoisuuden perusteella²⁰.

Liotusvaiheen jälkeen kiinteät aineet poistetaan saadusta raskaasta uuttoliuoksesta, jonka jälkeen liuos kuumennetaan lämpötilaan, joka on riittävä hajottamaan platinaryhmämetalli-syanidi-kompleksit ja saostamaan platinaryhmämetallin. Palladiumia sisältävät liuokset kuumennetaan yli 200 °C:seen palladium-syanidikompleksien hajoamisen aikaansaamiseksi. Liuokset, jotka sisältävät platinaa ja rodiumia, tulisi kuumentaa yli 250 °C:seen, jotta metalli-syanidikompleksit hajoavat. Jalometallien syanidikompleksien lämpöhajoaminen aiheuttaa metallien saostumisen liuoksessa, hajottaa syanidin ammoniakiksi ja karbonaateiksi sekä tuhoaa useimmat muut perusmetalli-syanidikompleksit. Tuloksena saadut liuokset sisältävät yleensä alle 0,2 ppm syanidia²⁰. Syanidin liotuksessa syntyy kuitenkin valtava määrä jätettä, jonka käsittelyyn tarvitaan erikoislaitteita¹⁹.

Syanidiliuotus on yleisesti käytetty erotusmenetelmä myös piirilevypohjaisten jalometallien talteenotossa. Kokonaisreaktio kullin liukenemisen aikana syanidiliuoksessa hapen (hapettimen) läsnä ollessa voidaan esittää reaktioyhtälöllä (9)²¹



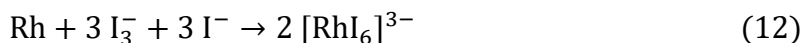
Koska WPCB:t sisältävät merkittävän määrän kultaa ja hopeaa, syanidiliuotuksen käyttö WPCB-kierrätyksen yhteydessä on myös kannattavaa. WPCB:t sisältävät kuparia (10–20 m-%), jonka mahdollinen liukeneminen uuttoliuokseen voi nostaa syanidin kulutusta, silloin kun jalometalleja ja kuparia liuotetaan yhdessä ilman erottelua. Tämä nostaa kustannuksia huomattavasti ja lisää vaarallisten haittavaikutusten riskiä. Merkittävän kuparipitoisuuden läsnäolo voi heikentää jalometallien liukenemistä hiukkasten pinnalla olevien kuparioksidin- ja kuparihydroksidikerrosten vuoksi²². Lisäksi suurten määrien heikkoon happoon liukenevan syanidikompleksien muodostuminen on puhdistettava jalometallien talteenoton jälkeen²¹.

Ongelmien ratkaisemiseksi voidaan toteuttaa monivaiheinen liuotus, jossa kupari, samoin kuin jotkut muut perusmetallit, voidaan liuottaa ensimmäisessä vaiheessa mineraaliliuoksella ja sopivalla hapettimella ennen jalometallien liuottamista toisessa vaiheessa. Monet tutkijat ovat osoittaneet, että rikkihappo oikean hapettimen läsnä ollessa voi tehokkaasti uuttaa kuparia ja muita perusmetalleja (Fe, Al, Ni, Zn) WPCB:istä. On kuitenkin huomioitava, että jalometallien syanidiliuotus tulisi tapahtua emäksisessä ympäristössä ($\text{pH} \geq 10,5$), mikä tarkoittaa, että huomattava määrä alkalia saatetaan tarvita jäännöksen neutralointiin happoliuotuksen jälkeen^{21,23}. Toinen tapa vähentää syanidin kulutusta on lisätä muita liuotusaineita, jotka voivat toimia syanidin kanssa yhdessä metallien kanssa. Myös reaktionopeus aiheuttaa huolta syanidiliuotuksessa. Kuten näkyy yhtälössä (9), syanidiliuotossa käytetty hapetin on ilmasta tulevaa happea, joka suurelta osin rajoittaa reaktionopeutta hidastamalla sitä kestämiin päiviin^{21,24}.

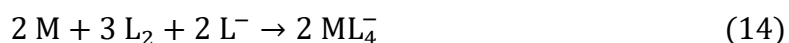
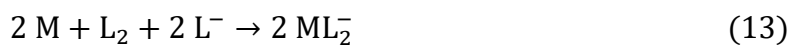
4.1.2. Liuotus halogeeneilla

Vaihtoehtona esimerkiksi syanideille platinaryhmämetallien liuotuksessa käytetään halogeeneja (F_2 , Cl_2 , Br_2 ja I_2). Näistä jodi muodostaa stabiileimpia komplekseja

jalometallien kanssa. Esimerkiksi $[\text{PtI}_6]^{2-}$ –kompleksin standardi-pelkistyspotentiaali ($E^\circ = 0,40 \text{ V}$) on alhaisempi verrattuna $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ –kompleksin ja $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ –kompleksin standardi-pelkistyspotentiaaleihin ($E^\circ = 0,74 \text{ V}$ ja $E^\circ = 0,65 \text{ V}$), jolloin jodin/jodidin käyttö on muita halogeenijärjestelmiä parempi. Seuraavat yhtälöt kuvaavat platinan (10), palladiumin (11) ja rodiumin (12) liukenemisreaktiot jodiliuoksessa.



Myös kulta voi muodostaa sekä Au^+ - että Au^{3+} -komplekseja kloridin, bromidin ja jodidin kanssa. Niiden kompleksointiperiaatteet ovat samankaltaiset, kuten on osoitettu seuraavasti yhtälöissä (13) ja (14)²¹



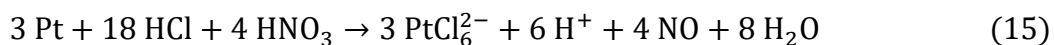
missä M on jalometalli, L on halogeeni, L_2 on hapetin ja L^- kompleksinmuodostaja.

Jodia/jodidia on käytetty jalometallien liuottamiseen alkalisessa ympäristössä, enimmäkseen seuraavana vaiheena perusmetallien, kuten kuparin, erottamisen jälkeen käytetyistä piirilevyistä. Jodi/jodidiuutosta ei pidetä syövyttävänä tai myrkyllisenä, reaktiot ovat nopeita ja niillä on hyvä selektiivisyys jalometalleille²¹.

Altansukh tutkimusryhmineen (2018) käytti 2 g/l I_2 ja 12 g/l KI kullan uuttamiseen polttamalla ja happouutolla esikäsitellyistä WPCB:istä, Tulokset osoittivat, että enemmän kuin 99 % kullasta oli liuennut liuokseen 40 °C lämpötilassa 120 minuutin aikana^{21,25}. EnviroLeach Technologies Inc. Kanada on patentoinut prosessin, jossa käytetään jodidi-jodaattijärjestelmää reagenssien kierrätyksellä ja elektrolyysillä jalometallien talteenottamiseksi sähkö- ja elektroniikkajätteestä^{21,26}. Jodi/jodidiliuotuksella on kuitenkin myös paljon reagenssien kulutusta ja jodi on suhteellisen kallista, mikä on tämän menetelmän pääasiallinen este²¹.

4.1.3. Kuningasvesiliuotus

Kuningasvesi (*engl. aqua regia*), joka on sekoitus väkevää typpihappoa ja väkevää suolahappoa suhteessa 1:3, tuottaa vahvoja hapettimia: nitrosyylikloridia ja kloorikaasua. Nitrosyylikloridi hydrolysoituu edelleen typpihapoksi, typpihapokkeeksi ja kloridiksi. Typpihappo hajoaa edelleen, jolloin syntyy typpidioksidi ja typpioksidia. Jälkimmäinen typpioksidi on epästabiili radikaali, joka voi jakautua typpidioksidiksi ja dityppioksidiksi. Useiden hapettimien samanaikainen läsnäolo tekee kuningasvedestä erittäin reaktiivisen, mikä samalla monimutkaistaa platinan liukenemismekanismeja. Siten on esimerkiksi ehdotettu, että typpihapossa oleva typpihapoke aktivoi passiivisia metalleja. Siksi platinan liukeneminen voidaan kokonaisuudessaan kuvata reaktiolla (15)²⁷.



Kuningasveden osalta liuotuslämpötilan tulisi olla alle 70 °C, sillä suurempia lämpötiloja pidetään vaarallisena teollisessa mittakaavassa liuoksen aggressiivisuuden ja kaasumaisten tuotteiden (typen oksidit, Cl₂, happamien höyryjen) hajoamisen vuoksi¹⁹.

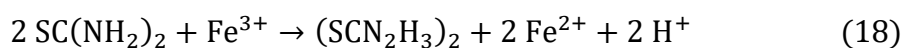
4.1.4. Liuotus tiosteemeillä

Tiosteemiliuotusta (tiosulfaatti, tiosyanaatti ja tiourea) ei ole vielä tutkittu jalometallien liuotukseen käytetyistä katalysaattoreista. Platinaryhmämetallit muodostavat kuitenkin stabiileja komplekseja tiosteemi-ionien kanssa, jotka ovat stabiilimpia kuin niiden kloori/bromi/jodivastineet. Piirilevyjen osalta kullan ja hopean talteenottoa on tutkittu tiosteemien osalta²¹.

4.1.4.1. Hapan tiourealiuotus

Perinteisiin liuotusmenetelmiin, kuten syanidiliuotukseen ja kuningasvesiliuotukseen verrattuna jalometallien liuotusaineena käytetty tiourea ((NH₂)₂CS) on vähemmän myrkyllistä ja ympäristöystävällisempää, ja sillä voidaan saavuttaa korkea uuttonopeus (n. 99 % kullalle). Tioureaa käytetään happamissa liuoksissa, joissa tiourea liottaa kultaa ja hopeaa

muodostamalla kationisia komplekseja. WPCB:n kullan ja hopean hapettamiseksi käytetään hapetinta, enimmäkseen Fe^{3+} , jotka on kuvattu reaktioyhtälöillä (16) ja (17). On raportoitu, että Fe^{3+} :a lisäämällä kullan uuttotehokkuutta voidaan lisätä jopa neljä kertaa korkeammaksi, kuin ilman Fe^{3+} :aa. Tiourea on kuitenkin erittäin epästabiilia, etenkin kun pH-arvo on suurempi kuin 4,3, jolloin se hapettuu ja hajoaa helposti. Lisäksi on vaikeaa pitää Fe^{3+} -ionia liuoksessa pH:ssa, joka on suurempi kuin noin 3,5. Korkea Fe^{3+} ionipitoisuus voi hapettaa tioureaan formamidiinidisulfidiksi (reaktioyhtälö 18), joka voi hapettua eteenpäin ei-toivotuksi rikiksi ja syanamidiksi, sekä rikki voi aiheuttaa passivoitumista kullan liukenemiseen. Lisäksi Fe^{3+} voi myös kompleksoitua tioureaan kanssa muodostaen $[\text{FeSO}_4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]^+$, mikä heikentää uuttotehokkuutta ja lisää tioureaan kulutusta^{21,23}. Alla olevissa reaktioyhtälöissä on esitetty kullan (16) ja hopean (17) hapettaminen tiourella sekä tioureaan hapettuminen (18) korkeassa Fe^{3+} -ioni pitoisuudessa²¹



Hilsonin ja Monhemiuksen tutkimuksen (2006) mukaan hapan tioureaan liuos suoritetaan normaalisti pH:ssa 1–2, ja tehokas uutto riippuukin suurelta osin pH:n, pelkistyspotentiaalın, uuttoajan sekä tioureaan ja hapettimen (Fe^{3+}) pitoisuuksien huolellisesta hallinnasta²⁸. Tällaisessa happamassa ympäristössä WPCB:n sisältämät perusmetallit, kuten Fe, Cu, Ni, Zn ja Pb, voivat toisaalta myös huuhtoutua kullan ja hopean kanssa, mikä johtaa tioureaan lisäkulutukseen²¹.

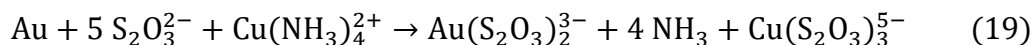
Tiourea muodostaa myös erittäin stabiileja komplekseja platinan ja palladiumin kanssa. Tioureaan käytöllä on useita etuja syanidiin verrattuna, kuten suurempi metallin talteenotto ja pienempi herkkyys perusmetalleille. Toisaalta haittoihin kuuluu esimerkiksi korkea tioureaan kulutus sekä laitteiden vakava korroosio²¹.

4.1.4.2. Emäksinen tiourealiuotus

Happaman tiourealiuotuksen haittojen poistamiseksi, on ehdotettu alkalista tiourealiuotusta, jossa kullan liukeneminen perustuu myös kompleksiin tiourealin kanssa muodostaen kationisen kompleksin. Fe^{3+} -ioni ei kuitenkaan ole stabiili emäksisessä liuoksessa, ja muut hapettimet on valittava huolellisesti, koska tiourea hajoaa helposti hapettumisen seurauksena, mikä on palautumatonta ja aiheuttaa myös passivoitumista. On ehdotettu, että sopivalla hapettimella tulisi olla riittävä liukoisuus ja kohtalainen pelkistyspotentiaali, kuten esimerkiksi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ja $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ^{21,29}. Vaikka useita tutkimuksia on tehty, emäksisen tiourealiuotuksen käyttö on vielä alkuvaiheessa, koska tiourealin hajoaminen on edelleen huomattavaa ja uuttokyky ei ole tyydyttävä (~ 79 % kullalle)²¹.

4.1.4.3. Tiosulfaattiliuotus

Tiosulfaattia ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) on pidetty lupaavana syanidin korvikkeena jalometallien liuottamisessa Tiosulfaattiliuotus WPCB:iden kierrätystä varten on testattu. Tiosulfaattiliuotus suoritetaan alkalisessa ympäristössä, pH-alueella 9–10,5, koska se hajoaa helposti happamassa liuoksessa. Katalyytin puuttuessa kulta liukenee alkaliseen tiosulfaattiliuokseen hyvin hitaasti liuenneen hapen ollessa hapettimena. Reaktioyhtälössä (19) on kuvattu kullan ja tiosulfaatin välinen reaktio²¹

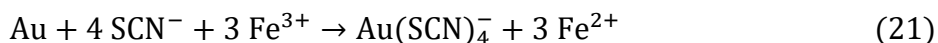
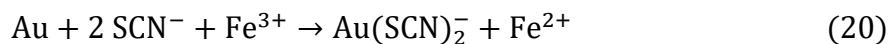


Tiosulfaattiliuotuksella suoritettujen WPCB:n liuottamisen tapauksessa useissa tutkimuksissa on saatu negatiivisia tuloksia, mikä tarkoittaa korkean liuotusnopeuden tapauksessa, että käyttöolosuhteita tulisi edelleen optimoida ja mahdollisia lisäaineita tulisi harkita²¹.

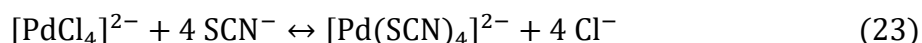
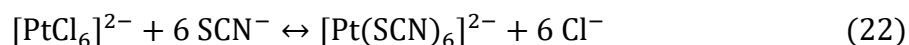
4.1.4.4. Tiosyanaatti

Tiosyanaatti (SCN^-) on tunnettu liuottimena kullan erottamisessa mineraaleista jo pitkään, mikä osoittaa potentiaalia jalometallien uuttamiseen WPCB:stä huolimatta siitä, että tutkimuksia on raportoitu vain harvoin. Tiosyanaatti toimii happamassa ympäristössä pH:ssa

1–2, mikä mahdollistaa Fe³⁺-ionin toimimisen hapettimena, ja kullan liukeneminen voidaan esittää yksinkertaistettuina reaktioyhtälöinä (20) ja (21)²¹.

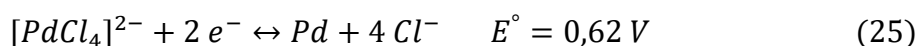


Useat tutkimukset ovat osoittaneet, että platina ja palladium muodostavat stabiileja komplekseja tiosyanaatin kanssa, jotka voidaan uuttua happamissa olosuhteissa. Platina- ja palladium-kompleksien stabiilius hydrofobisen tiosyanaattiligandin (SCN⁻) kanssa on myös raportoitu ja niiden reaktioyhtälöt (22) ja (23) on esitetty alla²¹



4.1.5. Klooraus

Kloorausprosessilla, jota kutsutaan myös karboklooraukseksi, jalometalli liuotetaan kloridipohjaisessa ympäristössä happamissa olosuhteissa ja hapettimen (Cl₂, HNO₃, NaClO, NaClO₂, NaClO₃ ja H₂O₂) läsnä ollessa. Hapettavien aineiden hapetuspotentiaali vaikuttaa platinametallien huuhtoutumisen asteeseen. Platina-liuotukseen tarvitaan suurempi potentiaali, kun taas palladium ja rodium tarvitsevat pienemmän potentiaalin. Alla olevat yhtälöt (24), (25) ja (26) esittävät jalometalli-kloorikompleksien reaktioyhtälöt sekä niiden standardielektrodipotentiaalit²¹



Mikäli hapettimen elektronipotentiaali on suurempi kuin platinaryhmämetallin, tällöin täydellinen liukeneminen on kineettisesti edullista. Itse asiassa kloridipohjainen liuotusjärjestelmä on yksi vahvimmista liuotusjärjestelmistä, jossa jalometallin

kloorikompleksit ovat melko stabiileja. Stabiilimmat kloorikompleksit ovat $[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$ ja $[RhCl_6]^{3-}$, ja niiden muodostuminen on voimakkaasti riippuvainen klooriliuoksen väliainepitoisuudesta, jossa kloorihappoa ja muita kloorin lähteitä voitaisiin käyttää tasapainossa. Jalometallien liukeneminen tehostuu korkeammalla kloridipitoisuudella, koska Cl^- -pitoisuuden nousu pienentää tasapainopotentiaalia²¹.

Platina- ja palladiumkompleksien muodostuksessa niiden hapettumisvalenssit ovat pääasiassa kaksi- ja neliarvoisia ja niitä vastaavien kloorikompleksien koordinaatioluku on vastaavasti 4 ja 6. Rodiumin stabiilein hapettumisvalenssi on kolmiarvoinen. Rodiumin koordinaatioluvun ollessa 6, muodostuva kompleksi on tällöin vakaampi. Jalometalli-ionien koordinaatiokemian hyödyntäminen on kriittistä onnistuneiden erotusten aikaansaamisessa, ja jalometallien reaktiivisuus riippuu metalli-ionin hapetusasteesta sekä uuttavien ligandien luonteesta²¹.

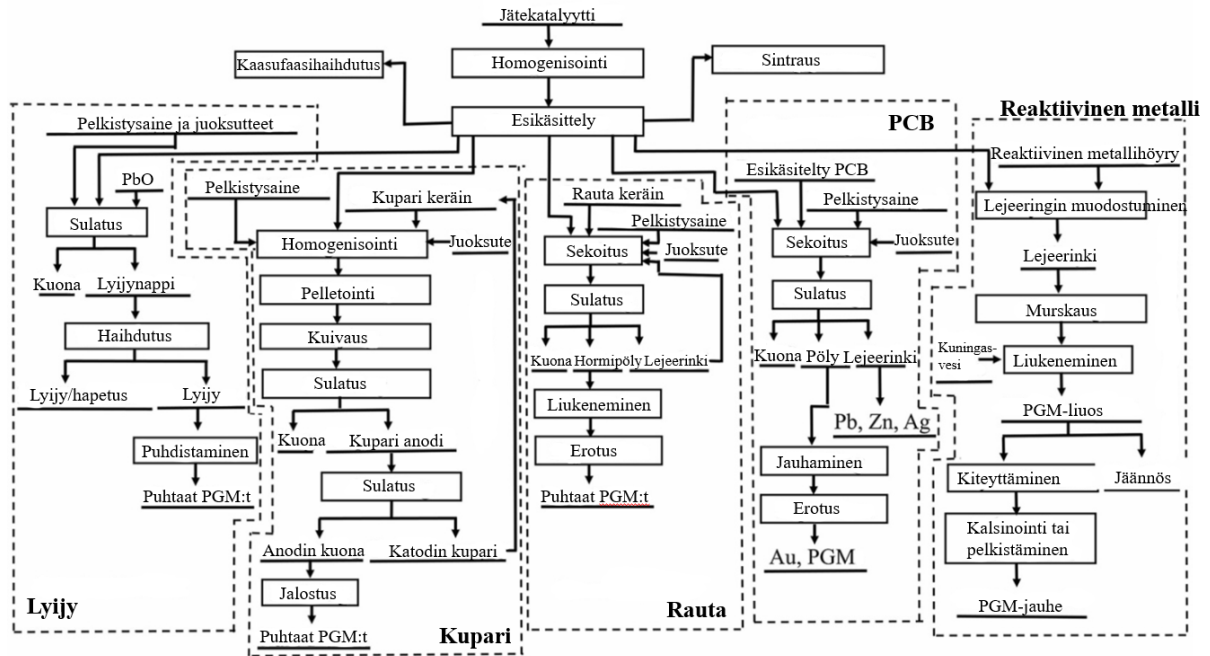
Viet Nhan Hoa Nguyen tutkimusryhmineen (2022) tutki palladiumin ja platinan erottamista näiden metallien seoksesta käyttämällä samanaikaisesti liuotus- ja liuotinuuttojärjestelmää väkevän suolahapon, kaupallisten uuttoaineiden ja hapettimien kanssa³⁰. Palladiumin selektiivinen liukeneminen ennen platinaa oli mahdollista liuotusprosessilla, jota seurasi uutto, jossa käytettiin väkevän suolahapon, tributyylifosfaatin TBP:n seosta kerosiinissa ja vetyperoksidissa. Platinan täydellinen uuttaminen oli mahdollista korvaamalla vetyperoksidi ja kerosiini $NaClO_3$:lla hapettavana aineena ja käyttämällä metyyli-isobutyryliketonia polaarisena laimentimena liuotinseoksessa^{17,30}.

4.2. Pyrometallurgiset menetelmät

Pyrometallurgisia prosesseja voidaan käyttää ottamaan talteen jalometalleja sekä katalysoittoreista että käytetyistä piirilevyistä. Nämä menetelmät sisältävät platinaryhmämetallien fysikaalisen tai kemiallisen erottamiseen korkeissa lämpötiloissa. Tämä tapahtuu joko ilman lisäaineita (keräimet ja juoksuttimet) tai lisäaineiden kanssa. Menetelmiä ovat sulatus, kaasufaasihaihdutusprosessit ja sintraus. Sulatus voidaan jakaa vielä käytettyjä

piirilevyjä hyödyntävään käsittelyyn sekä lyijyä, kuparia tai rautaa hyödyntäviin jalometallien talteenottomenetelmiin².

Pyrometallurgiset prosessit ovat käytetyistä talteenottoprosesseista ainoita, joita voidaan hyödyntää tällä hetkellä laajalla skaalalla³¹. Kuvassa 3 on esitettyä katalyytin, kuten käytettyjen katalysaattorien käsittely haihdutuksella, sintrauksella ja sulatuksella².



Kuva 3. Kaavio platinaryhmämetallien talteenotosta pyrometallurgisilla prosesseilla².

Kuvan 3 prosessien virtauskaaviot keskittyvät pääasiallisesti sulatusta hyödyntäviin menetelmiin, jotka on merkitty erilleen katkoviivoilla ja, joiden prosesseja on avattu enemmän tutkielmassa. Virtauskaaviot pätevät myös ainakin osittain piirilevyjen jalometallien talteenotossa.

4.2.1. Sulatus

Pyrometallurgiset prosessit on jaettu kahteen osaan. Ensimmäinen osa sisältää klassisen sulatuksen ja tarkoittaa katalysaattorijauheen sekoittamista juoksutteen, keräimen ja pelkistimen kanssa ja sulattamista sitten uunissa (esim. plasma, plasmakaari ja induktio) noin 1500–2000 °C vakiolämpötilassa¹⁷. Juoksutteena voidaan käyttää esimerkiksi kalkkia,

kryoliittia, booraksia tai soodaa. Vastaavasti pelkistysaineena voidaan käyttää esimerkiksi koksia tai kivihiiltä³². Käytettävä keräin voi olla esimerkiksi metalli tai metallioksidi. Vanhin keräin, jota käytetään jalometallien talteenottoon käytetyistä katalysaattoreista, on lyijy¹⁷.

Talteenotto-prosessin tärkeimmät parametrit ovat keräimen ja virtausaineen valinta. Useita tekijöitä, kuten sulamispiste, kiderakenne, tiheys, keskinäinen liukoisuus ja kemiallinen reaktiivisuus otetaan huomioon keräintä valittaessa. Virtausainetta valittaessa on varmistettava alhainen viskositeetti¹⁷. Tulokset platinaryhmämetallien keräämisestä metallinkeräilijöillä katalyyteistä on luokiteltu ja esitetty seuraavissa kappaleissa.

4.2.1.1. Käytetyt piirilevyt ja katalysaattorit yhdistävä menetelmä

Pyrometallurgisessa prosessissa kiinteät jätteet sulatetaan tavallisesti lisättävillä sulatekomponenteilla. Jalometalleja sisältävä sula kuona muodostaa eräänlaisen altaan, johon jalometallit liukenevat ja kerääntyvät. Sulaa metallia kutsutaan keräimeksi. Yleisesti käytettyjä keräimiä ovat rauta, kupari, nikkeli ja lyijy-kupari. Kerääntyneet jalometallit on jatkokäsiteltävä niiden erottamiseksi toisistaan ja puhdistamiseksi erillisissä prosesseissa³¹.

Kim tutkimusryhmineen on kehittänyt uuden menetelmän, joka hyödyntää käytettyjen piirilevyjen sisältämää kuparia ja tinaa keräysmetallina sekä käytettyjä katalysaattoreita kuonanmuodostusaineena. Prosessi on yksinkertaisempi kuin tavanomaiset prosessit, ja sen lisäksi on muiden arvometallien, kuten kuparin, tinan ja raudan, talteenotto käytetyistä piirilevyistä³³. Menetelmää on tutkittu vasta laboratorio asteella.

Kehitely prosessi koostuu kahdesta päävaiheesta: poltto ja pelkistyssulatus.³¹ Polttamisessa poistetaan muovimateriaalit ja muut orgaaniset aineet. Piirilevyissä oleva kupari, tina ja rauta ovat läsnä oksideina, CuO , SnO_2 ja FeO , vastaavasti. Pelkistysainetta, kuten hiiltä, tarvitaan pelkistämään metallioksidit metalleiksi, joista tulee jalometallien keräimiä. Kim tutkimusryhmineen (2004) raportoi tekemiensä polttokokeiden vahvistavan, että katalysaattoreiden orgaaniset materiaalit poistuivat 30 minuutissa. Siten myöhemmissä kokeissa poltto toteutettiin noin 600 °C:ssa 30 minuutin ajan hapen läsnä ollessa³¹.

Pelkistys sulatuskoe suoritettiin eri kuonoilla (eri oksideilla), joilla oli kaksi eri koostumusta. Lisäksi testattiin erilaisia poltettujen piirilevyjen ja katalyyttien sekoitussuhteita. Kaikki tässä työssä saadut sulat faasit erottuivat helposti kuona- ja seosfaasiksi. Tämä voi johtua siitä, että kuona- ja seosfaasien välinen kostuvuus on alhainen. Erilaisilla kuonakoostumuksilla saatiin erilaiset talteenotto prosentit jalometalleille. Taulukossa 1 on esitetty koostumukset ja kullan, platinan ja palladiumin massaprosenttiset talteenottoosuudet³¹.

Taulukko 1. Kullan, platinan ja palladiumin talteenotto prosentit kuonakoostumuksilla 1 ja 2 pelkistys sulatuskokeesta.³¹

	Kulta (m-%)	Palladium (m-%)	Platina (m-%)
Koostumus 1			
$Al_2O_3 - 16,8 m - \%$	99,0	98,0	98,5
$CaO - 28,2 m - \%$			
$SiO_2 - 45,0 m - \%$			
$MgO - 10,0 m - \%$			
Koostumus 2			
$Al_2O_3 - 15,1 m - \%$	96,8	92,5	94,7
$CaO - 15,5 m - \%$			
$SiO_2 - 59,4 m - \%$			
$MgO - 10,0 m - \%$			

4.2.1.2. Lyijyä, kuparia tai rautaa hyödyntävät talteenottomenetelmät

Raudan, kuparin ja lyijyn potentiaalista käyttöä kerääjänä on tutkittu jalometallien talteenotossa käytetyistä katalyyteistä, johon kuuluvat katysaattorit³². Raudan ja kuparin talteenottotekniikoita on sovellettu teollisesti useiden tutkimusten perusteella, sillä niiden ympäristövaikutus on pienempi ja talteenottoaste on korkeampi verrattuna lyijyn käyttöön¹⁷.

Lyijyn käyttäminen keräimenä on vanhin pyrometallurginen menetelmä katalyytin ja muiden platinaryhmämetallia sisältävien toissijaisten resurssien, kuten esimerkiksi katalyysaattoreiden, käsittelemiseksi². Vaikka sen käyttöön liittyy useita etuja, kuten käytön yksinkertaisuus, alhainen sulamislämpötila, helppo hapetus lyijyn erottamiseksi jalometalleista, tämä prosessi aiheuttaa ympäristöongelmia myrkyllisen lyijyoksidin muodostumisen vuoksi. Lisäksi rodiumin talteenotto on 70–80 %, jota pidetään suhteellisen alhaisena².

Compernelle tutkimusryhmineen (2011) raportoi prosessista, jossa esikäsitelty jauhettu katalyytti sekoitettiin lyijymonoksidin, vedettömän booraksin ja natriumkarbonaatin tai muiden lisäaineiden kanssa korkeassa 1100°C:n lämpötilassa 1–2 tunnin ajan sulatusta varten. Lyijymonoksidi pelkistettiin metalliseksi lyijyksi jalometallien vangitsemiseksi katalyyttiin, kun taas katalyytin kantajamateriaalit lisäaineineen muodostivat pienitiheyksistä borosilikaattikuonaa. Sulatuksen jälkeen saatu pieni platinaryhmämetalliyhdisteitä sisältävä lyijynuppi siirrettiin magnesiumia sisältävään pieneen pyöreään astiaan. Astiassa lyijynuppi sulatettiin kullan ja hopean erottelemiseksi noin 1000 °C lämpötilassa, jolloin osa lyijystä haihtui^{2,34,35}.

Metallikuparin keräystä käytetään autojen katalyysaattorijätteen käsittelyyn induktiivisessa uunissa tai valokaariuunissa lisäämällä sopivia juoksutteita, kuten SiO_2 ja CaO , metallinkerääjiä, kuten CuCO_3 , Cu ja CuO . Jalometallit rikastettiin alhaisessa sulamislämpötilassa 1450–1600 °C ja heikosti pelkistävässä tai luonnollisessa ilmakehässä². Kolliopoulos tutkimusryhmineen (2014) totesi, että kuparin keruumekanismi oli jaettu kahteen eri vaiheeseen, mukaan lukien "kostutus" ja "kovettuminen"³⁶. "Kostutus"-vaiheessa sulassa kuonassa olevat mikrodispersoituneet jalometallihiukkaset kostutettiin sulalla kuparilla kuparipisaroiden muodostamiseksi, minkä jälkeen jalometalleja sisältävän kuparilejeeringin sulien pisaroiden sedimentointi upokkaan pohjassa olevan sulan kuonan läpi. Toisessa vaiheessa (eli laskeutumisessa) kiinteitä mikropartikkeleita sisältävät platinaryhmämetallit laskeutuvat sulan kuonan läpi ja muodostavat kiinteän liuoksen upokkaaseen. Kuparipisarot jäävät upokkaan pohjalle².

Rose-prosessi on Japanissa käytössä oleva platinaryhmämetallien keräysprosessi, jota hyödyntää yritys nimeltään Nippon PGMs Co. Tässä prosessissa platinaryhmämetallit

rikastettiin rikasteeksi sulatusprosessin kuparilejeeringin hapettavalla puhalluksella. Tuloksena saatiin onnistuneesti rikasteen 30 % platinaryhmämetallipitoisuus, ja syntyneet kuparioksidit voitiin myös käyttää uudelleen². Lisäksi ratkaisevin tekijä keräysprosessissa onnistumisessa oli metallisen kuparikeräimien ominaisuudet, esimerkiksi raehalkaisijan tulisi olla 0,1–10 mm optimaalista keräystä varten².

Kuparin keruun jatkokäyttö on kuitenkin rajallista huolimatta kohtuullisesta sulatuslämpötilasta, korkeasta jalometallien talteenotosta, kuparikeräimen uudelleenkäytöstä sekä siitä, että kuparin keruuta teollistetaan jo. Tämä johtuu siitä, että platinaryhmämetallien myöhempi puhdistusprosessi on monimutkainen ja tuottaa suuria määriä jätevetä samanaikaisesti aiheuttaen toissijaisia ympäristövaikutuksia².

Rauta on yksi lupaavimmista käytetyistä kerääjistä, johtuen kemiallisesta affiniteetista jalometallien kanssa, sekä sen kyvystä muodostaa kiinteitä liuoksia. Jalometallipohjainen jäte murskataan ja sekoitetaan raudan tai rautaoksidin, pelkistimen ja sulatteiden (CaO) kanssa, ja sulatetaan noin 1500–2000 °C:n lämpötilassa, jolloin muodostuu jalometalli-rauta-seostus. Tämä seos erottuu helposti kuonasta suuren tiheyseron ansiosta, ja voidaan jalostaa edelleen platinaryhmämetallien talteenottamiseksi tavanomaisella liuotuksella^{2,17,32}. Yksinkertainen kaavio prosessista on esitetty kuvassa 3.

Platinaryhmämetallien kokonaissaanto on rautaa käytettäessä jopa 95 %. Vaikka raudan keräys on yksi lupaavimmista prosesseista platinaryhmämetallien talteenottamiseksi katalyyteistä edullisin kustannuksin ja tavanomaisen hapon liukenemisen jalostuksen kannalta, se toimii tällä hetkellä korkeassa lämpötilassa, joka on yli 2000 °C tai 1450 °C. Raudan käytöllä on myös muita haittoja, kuten plasmapistoolin lisävarusteet ja tulenkestävät materiaalit, jotka rajoittavat kummatkin sen teollista käyttöä^{2,37,38}. Prosessin kaikista tärkeimmät haitat ovat kuitenkin korkeat huolto- ja korjauskustannukset sekä lyhyt käyttöikä. Lisäksi prosessilla on erittäin korkeat energiakustannukset, jotka eivät ole yhteensopivia kestävien ympäristökäytäntöjen kanssa².

Verrattuna plasmakaarisulatukseen, jolle oli ominaista korkea energiatiheys, korkea lämpötila ja plasmakaasujen joustavuus, sähkökaariuunisulatus piirilevyille suoritettiin

alemmassa lämpötilassa 1450 °C. Platinan, palladiumin ja rodiumin massaprosentilliset saannot olivat järjestyksessä jopa 99 %, 99 % ja 97 %².

4.2.2. Kaasufaasihaihdutusprosessit

Kaasufaasihaihdutusprosesseja käytetään platinaryhmämetallien ottamiseksi talteen käytetyistä katalysaattoreista. Kim tutkimusryhmineen (2000) pyrki optimisoimaan prosessia, jossa jalometalleja haihdutettiin selektiivisellä kloorauksella, kloorausta kloorilla tai vastaavilla klorideilla ja sitten kondensoitiin viileämmässä vyöhykkeessä. Katalysaattoreiden katalyyttien jalometallit muutettiin vastaaviksi klorideiksi korkeassa 250–700 °C:ssa, ja erotettiin sitten näiden metallikloridien välisen höyrynpaine eron mukaan tai ne voitiin erottaa adsorptiolla aktiivihiilipedillä tai pesemällä sulpuksi^{2,20,39}.

Drobot ja Lechavelier raportoivat yhdysvaltalaisessa patentissaan (1982), että katalyyttistä peräisin olevat jalometallit haihtuivat kloorikaasuilmakehän läsnä ollessa 600–1200 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen jalometalli-kloridit voitiin adsorboida esimerkiksi käyttämällä vettä^{2,40}. Tulos osoitti, että platinan, palladiumin ja rodiumin talteenotto oli järjestyksessä 80–90 %, 80–90 % ja 85–90 %. Lisäksi katalyytti voitiin myös kloorata 600–700 °C:ssa natriumkloridilla, kun se esikäsitellään sopivasti, kuten murskaamalla, pelkistämällä ja polttamalla^{2,41}. Saatua tuotetta käsitellään edelleen höyryllä tai kuumalla vedellä, jolloin platinaryhmämetallien kokonaistalteenotoksi saadaan jopa 85–90 %. Lisäksi hiilimonoksidi pelkistimenä on hyödyllinen termodynaamiselle reaktiolle haihtumisprosessissa³⁹. Yhdistettyä klooria ja monoksidia käytetään platinan ja rodiumin uuttamiseen katalyyttistä, jolloin platinan talteenotto oli 95,9 % ja rodiumin vastaavasti 92,9 %².

Tätä tekniikkaa lähestytään kuitenkin edelleen laboratoriotasolla, sillä siinä on useita haittoja, kuten korkea lämpötila ja korkeat laitevaatimukset. Lisäksi vaarallisten kaasujen, hiilimonoksidin ja kloorin, käyttö tässä prosessissa saattaa saastuttaa ympäristöä ja aiheuttaa haittaa ihmisten terveydelle². Tutkittujen jalometallien kloorausreaktiot ilmaistaan seuraavilla reaktioyhtälöillä (27), (28) ja (29)¹⁷:





4.2.3. Sintraus

Sintrausprosessia käytetään myös jalometallien talteenottamiseksi katalyyteistä käyttämällä jalometalleja vastaavien oksidien, kuten PtO_2 , PdO ja Rh_2O_3 , pelkistämistä paikalla. Chiang tutkimusryhmineen (2011) osoitti, että katalyytissä olevat hapetetut jalometallit sintrautuivat korkeassa lämpötilassa, yli $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 2–3 tunnin jälkeen, kun N_2 toimi keskeisenä plasmakaasuna jatkuvassa kaasuvirrassa⁴². Terva ja molekyylien sisäinen tai molekyylien välinen vesi hajotettiin ja muutettiin sitten synteetikaasuksi, joka voi pelkistää hapettuneet jalometallit metallisiksi jalometalleiksi. Tässä prosessissa sintrauslämpötilalla ja ilmakehällä on merkittävä rooli platinaryhmämetallien talteenotossa²

Vaikka sintrausprosessilla voidaan tehokkaasti ottaa talteen jalometallit katalyytistä, sen käyttö on edelleen rajallista. Tämä johtuu siitä, että haihtumisprosessi lisää tilojen voimakkaan korroosion aiheuttamia tuotantokustannuksia².

4.3. Talteenottomenetelmien vertailu

Hydro- ja pyrometallurgisilla menetelmillä on sekä hyötyjä että haittoja. Euroopassa jalometallien kierrätyksessä käytetään teollisessa mittakaavassa pyrometallurgisia menetelmiä. Pyrometallurgiaa on käytetty laajalti autojen katalyysaattoreiden kierrätyksessä lupaavilla platinaryhmämetallien talteenottomäärillä. Pyrometallurgiset prosessit vaativat kuitenkin erikoislaitteita, ovat energiaintensiivisiä ja tuottavat suuria määriä kuonaa ja ympäristön epäpuhtauksia. Tästä syystä on tehty laajoja ponnisteluja energiatehokkaiden ja ympäristöystävällisten vaihtoehtoisten prosessien kehittämiseksi platinaryhmämetallien talteenottamiseksi käytetyistä katalyysaattoreista⁴³.

Hydrometallurgisilla prosesseilla on useita etuja pyrometallurgiseen kierrätykseen verrattuna: alhaisempien prosessilämpötilojen käyttö, korkeammat puhdistusaannot, pienempi

energiankulutus, yhteismetallin uuttamispotentiaali ja parempi prosessin hallinta. Lisäksi jalometallien talteenotossa hydrometallurgisissa prosesseissa vapautuu vähäisesti jätekaasupäästöjä verrattuna pyrometallurgisiin prosesseihin, josta puolestaan vapautuu haitallisia ja myrkyllisiä kaasuja (dioksiinit, furaanit, Cl_2 , Br_2 , CO_2) ja haihtuvia metalleja (Pb, Hg, Cd), pölyä sekä esimerkiksi palonestoaineita^{10,13,17}. Lisäksi katalysaattoreiden kuumuuden kestävyys vuoksi jalometallien talteenotossa pyrometallurgiassa hyödynnetään rautaa tai kuparia. Tämä prosessi kuluttaa paljon energiaa ja siitä aiheutuu kaasupäästöjä, josta seuraa aikaa kuluttavia sekä hankalia liukenemis- tai erotusprosesseja, jotka väistämättä johtavat platinaryhmämetalli häviöihin⁴⁴. On kuitenkin otettava huomioon prosessin kesto, reagenssien luonne, kustannukset sekä nestemäisten jätteiden ja kaasumaisten päästöjen hallinta^{10,13,17}.

5. TALTEENOTETTUJEN JALOMETALLIEN PUHDISTUS

Liuotusprosessin kautta metallit siirtyvät liuokseen. Lopullisten jalometallien saamiseksi liuotusliuosta on käsiteltävä edelleen sen puhdistamiseksi. On ehdotettu erilaisia menetelmiä, mukaan lukien saostus, sedimentaatio, adsorptio ja liotinuutto. Jälkipuhdistus- ja talteenottomenetelmän valinta määräytyy olennaisesti liuotusprosessissa käytetyn reagenssijärjestelmän, liuotusliuoksen metallipitoisuuden sekä kohdemetallien ja epäpuhtauksien luokkien mukaan^{21,45}. Seuraavissa kappaleissa on lueteltu yleisesti käytettyjä menetelmiä talteenotettujen metallien puhdistuksessa.

5.1. Saostus ja sedimentaatio

Saostus on menetelmä kohdemetallien talteenottamiseksi liuoksesta. Se sisältää tiettyjen reagenssien lisäämisen liuokseen, jolloin kohdemetallit muodostavat liukenemattomia yhdisteitä ja saostuvat liuoksesta. Tämä tekniikka tunnetaan yksinkertaisuudestaan, koska se mahdollistaa samanaikaisen talteenoton ja erottamisen ilman irrotusprosessia. Sementointi, saostuksen alatyyppejä, käyttää perusmetalleja, kuten sinkkiä, rautaa ja alumiinia platinaryhmämetallien saostamiseen, jolloin saadaan metallimuotoinen tuote⁷.

Behnamfard tutkimusryhmineen (2013) käytti natriumboorihydridiä kullan ja hopean talteenottamiseksi WPCB:n tiourea-liuotusliuoksesta (josta Cu on aiemmin poistettu), jolloin 100 % kullasta ja hopeasta saostettiin 8 g/l natriumboorihydridillä huoneenlämpötilassa vain 15 minuutin ajan⁴⁶. Hopeakloridin liukenemattomuuden vuoksi ($K_{sp} = 1,77 \times 10^{-10}$). Joda ja Rashchi käyttivät vuonna 2012 tehdyssä tutkimuksessa natriumkloridia saostamaan Ag^+ -ioneja WPCB HNO_3 -liuotusliuoksesta, jolloin 87,3 % hopeasta otettiin selektiivisesti talteen⁴⁷. Lisäksi joitain uusia menetelmiä, kuten oksalaattisaostusta sekä liottimen syrjäytyskiteyttämistä on raportoitu myös metallien talteenottoon WPCB-liuotusliuoksesta, joita on tutkittava edelleen kelpoisuuden, valikoivuuden ja jatkojalostusprosessin kannalta²¹.

Metallit, joilla on voimakas pelkistyspotentiaali, voivat toimia pelkistimenä sementoitaessa metalleja, joilla on suhteellisesti pienempi pelkistyspotentiaali. Erityisesti perusmetalleja,

kuten rautaa, sinkkiä, alumiinia ja kuparia käytetään korvaamaan jalometalleja liuoksessa. Prosessissa kohdemetalli sedimentoidaan katodille. Samalla tapahtuu pelkistimen anodista korroosiota, jota esiintyy pelkistimen hiukkasten pinnalla. Mitä tulee metallien sementoimiseen WPCB:iden liuotusliuoksesta, se voi tapahtua happamassa liuoksessa, joka on johdettu esimerkiksi tiourea-liuotuksesta tai emäksisessä liuoksessa, joka on johdettu syanidipohjaisesta liuotuksesta, tai tiosulfaattiliuotuksesta²¹.

Laajalti koettu ongelma sedimentaation aikana on sedimentoituvan metallipinnan passivoituminen, jossa muodostuu metallioksidi- tai -hydroksidikerros, joka puolestaan estää lisäpelkistysreaktion. Lisäksi merkittäviä haittoja ovat happamassa ympäristössä sementoituvan metallin suuri kulutus ja vedyn muodostuminen. Tämän lisäksi ylimääräinen sementoimismetallin lisäys löytyy myös sementtijäännöksessä, mikä vähentää kohdemetallin laatua.

Sinkki-sedimentaatiota, joka tunnetaan myös Merrill-Crowe-prosessina, hyödynnetään kaupallisesti. On raportoitu, että sinkki-sedimentoituminen on käytännössä vakio syanidiliuoksen pH-arvossa 8–11. Käytäntö on kuitenkin osoittanut, että mikäli syanidipitoisuus lasketaan liian alhaiseksi, reaktiot voivat passivoitua muodostamalla sinkkihydroksidi-kerroksen sinkkihiukkasten pinnalle. Lisäksi muut epäpuhtaudet, kuten Pb, Cu, Ni, As, Sb ja S, haittaavat reaktioita, mikä tarkoittaa, että epäpuhtauksien poistovaihe on ehkä suoritettava ennen sinkki-sedimentaatiota.

Saostuksen ja sedimentaation tärkeimmät haitat liittyvät suureen perusmetallien kulutuksen määrään sekä siihen, että pientiheyksistä lietettä muodostuu suuria määriä. Tämän lietteen erottaminen on haastavaa, koska sillä voi olla myös mahdollisia epäpuhtaus- ja passivointiongelmia. Lisäksi saostusprosessi voi tulla arvaamattomaksi korkean suolapitoisuuden liuoksissa puskuroivan vaikutuksen ja metallien yhteissaostumisen vuoksi, mikä puolestaan johtaa alhaiseen selektiivisyyteen ja tehokkuuteen⁷.

5.2. Adsorptio

Adsorptio on laajalti käytetty ja kustannustehokas tekniikka metallien talteenottoon erityisesti laimeissa liuoksissa. Se tarjoaa alhaiset kustannukset, korkean hyötysuhteen ja yksinkertaisen

prosessin. Lisäksi adsorbentit voidaan suunnitella kestäviksi käyttämällä vaarattomia, uusiutuvia raaka-aineita, kuten biomassajätettä, ja pitämällä niiden hiilijalanjäljen pienenä. Adsorptio voidaan jakaa kahteen luokkaan: fysikaalinen adsorptio ja kemiallinen adsorptio. Fysikaalinen adsorptio hyödyntää adsorbentin, kuten aktiivihiilen suurta ominaispinta-alaa kohdeionien adsorboimiseen. Tämän prosessin etuna on reaktion nopeus ja hyvä uudelleenkäytettävyys, mutta monimutkaisissa ratkaisuisissa selektiivisyys voi olla alhainen⁷.

Kemiallinen adsorptio hyödyntää puolestaan adsorbentin pintaelementtejä kemiallisten sidosten muodostamiseen kohdemetallien kanssa, mikä johtaa korkeaan selektiivisyyteen ja kapasiteettiin, mutta sillä voi olla hitaampi nopeus ja pienempi uudelleenkäytettävyys. HSAB:n (vahvat ja heikot hapot/emäkset) -konseptin mukaan jalometallit (heikot Lewis-hapot) houkuttelevat heikkoja Lewis-emäksiä, kuten tio- tai amiinifunktionaalisia ryhmiä, mikä tekee näitä ryhmiä sisältävistä adsorbenteista erittäin tehokkaita. Tulevaisuuden tutkimukset voisivat keskittyä tutkimaan funktionaalisten ryhmien vaikutuksia adsorptiokykyyn, erityisesti selektiivisyyden ja kapasiteetin parantamiseksi²¹.

Aktiivihiilen, yhtenä yleisimmistä kullan ja hopean talteenottoon käytetyistä adsorbenteista, on osoitettu omaavan nopean adsorptionopeuden, suuren adsorptiokapasiteetin, suhteellisen korkean kullan selektiivisyyden ja helpon desorption. Aktiivihiilen adsorptiota on sovellettu menestyksekkäästi kullan ja hopean talteenotossa syanidin liuotusliuoksesta, jota tyypillisesti edustavat hiili sellussa (*engl. carbon-in-pulp*, CIP) ja hiili liuottimessa (*engl. carbon-in-leach*, CIL) -uuttamistekniikat. Hiilen adsorption mekanismia ja kinetiikkaa eri liuosväliaineilla on tutkittu laajasti²¹.

Koska aktiivihiili voi myös osittain adsorboida perusmetalli-ioneja (esim. Cu-, Zn-, Fe- ja Ni-ioneja), vaaditaan usein erillinen vaihe ennen sen käyttöä kullan ja hopean talteenottoon. On raportoitu, että 98 % kullasta voidaan adsorboida käytettyjen piirilevyjen jodi-jodidi-liuotusliuoksesta (josta perusmetallit oli liuotettu aiemmin) käyttämällä 1 g/l, partikkelikooltaan 75 µm aktiivihiiltä 20 °C:ssa 30 minuutin ajan²¹.

5.3. Liuotinuutto

Liuotinuutto, joka tunnetaan myös nimellä neste-nesteuutto, on yksi tärkeimmistä ja eniten ehdotetuimmista menetelmistä platinaryhmämetalli-ionien selektiiviseen talteenottoon liuoksille⁴⁵. Liuotinuuttoa käytetään esimerkiksi pyrometallurgisia menetelmiä hyödyntävässä Johnson Matthey nimisessä yrityksessä. Kohdemetalli otetaan selektiivisesti talteen vesifaasista orgaaniseen faasiin (tai ioniseen nesteeseen), jonka jälkeen se erotetaan orgaanisesta/ionisesta nestefaasista väkevän vesiliuoksen tuottamiseksi. Liuotinuuton etuja ovat nopea talteenotto, hyvä selektiivisyys ja nopea kinetiikka. Liuotinuuttoa on tutkittu intensiivisesti platinaryhmämetallien talteenoton osalta⁷.

Ioniset nesteet (*engl. ionic liquids*, IL) ovat lisäämässä suosiotaan liuotinuutossa, mukaan lukien jalometallien talteenotossa, johtuen niiden alhaisesta myrkyllisyydestä, merkityksettömästä haihtumisesta ja biologisesta hajoavuudesta⁷.

6. KIERRÄTYS UUSIKSI KATALYTTIMATERIAALEIKSI

Jalometallien jalostusta uusiksi katalyyttimateriaaleiksi on tutkittu suhteellisen vähän. Aihe on tuore, ja monet hankkeet ja projektit ovat valmistuneet 2020-luvulla tai ovat vielä käynnissä. Aiheesta ei löydy vielä paljon tietoa. Muutamia tutkimuksia ja hankkeita on kuitenkin toteutettu, jossa käydään läpi kestävämpiä malleja jalometallien talteenottamiseksi ja uudelleenkäyttämiseksi katalyyteistä. Euroopan unioni on rahoittanut vuonna 2021 PLATIRUS-hankkeen, jossa on pyritty kehittämään innovatiivinen, kustannustehokas ja ympäristöystävällinen ratkaisu platinaryhmämetallien talteenottamiseksi toissijaisista lähdemateriaaleista upouusiksi ajoneuvojen katalyyteiksi kierrätetyistä materiaaleista. Etenkin menetelmien ympäristöystävällisyyteen on keskitetty hankkeessa. Varsinkin pyrometallurgisista menetelmistä on pyritty keskittymään pois päin, sillä vaikka pyrometallurgiset prosessit ovat tehokkaita jalometallipitoisuuden parantamisessa ja siten epäpuhtauksien vähentämisessä, ne ovat prosesseja, jotka vaativat korkean lämpötilan eli kuluttavat suuren määrän energiaa. Toisaalta myös monet tutkitut hydrometallurgiset prosessit tuottavat myrkyllisiä päästöjä ja niiden toteutus suurella skaalalla voi olla haastavaa. PLATIRUS-hankkeessa esitetyt menetelmät ovat uusia ja vielä kehitysasteella^{17,48}.

Moschovi tutkimusryhmineen julkaisi vuonna 2021 artikkelin, joka käsitteli PLATIRUS-lähestymistavan avulla saatujen kierrätettyjen platinaryhmämetallien avulla valmistettujen uusien ajoneuvojen katalyyttien suorituskyvyn validointia. Artikkelin omien tietojen mukaan, se oli ensimmäinen tutkimus, joka oli suoritettu epäpuhtauksia sisältävistä kierrätetyistä platinaryhmämetalliliuoksista valmistettujen ajoneuvojen katalyyttien suorituskyvyn arvioimiseksi (ilman lisäjalostusvaiheita)⁴⁹.

Artikkelien tutkimien kierrätettyjen platinaryhmämetallien avulla valmistettujen uusien ajoneuvojen katalyyttien todettiin ilmentävän samanlaisia katalyyttistä suorituskykyä kuin kaupallisilla katalyyteillä. Kokeet suoritettiin sekä vanhoilla että uusilla näytteillä. Käytettyjen kierrätettyjen platinaryhmämetalliliuosten (tässä artikkelissa metallintraattien) todettiin sisältävän tunnistettuja epäpuhtauksia, joita esiintyy yleisesti käyttöään lopussa olevissa ajoneuvojen katalyyteissä, kuten sinkkiä, kalsiumia, lyijyä sekä fosforia. Tällaisten alkuaineiden tiedetään kerrostuvan katalyytteihin autojen käytön aikana, koska niitä on

mukana moottorin poistokaasuissa öljyn ja polttoaineen lisäaineiden palamisen seurauksena. Siten näiden epäpuhtauksien havaitseminen käytettyjen katalysaattoreiden kierrätyksestä peräisin olevissa metalliliuoksissa voi olla perusteltua⁴⁹.

CHemPGM-projekti on osa Euroopan unionin rahoittamaa Horizon 2020 -hanketta ja on käynnissä vuoden 2026 syyskuuhun asti. Projektin tavoitteina valmistaa talteenotetuista jalometalleista uusia ajoneuvojen katalyyttejä, myös valmistaa muun tyyppisiä katalyyttejä hiilineutraaliuteen perustuen. Mahdollisesti uusi katalyytti valmistettaisiin suoraan käytettyjen katalysaattoreiden raskaasta uuttoliuksesta. Projektissa tutkitaan myös voivatko hydrometallurgisten ja/tai mekanokemiallisten käsittelyjemme liuotusjärjestelmät olla arvokkaita esiasteita uusien katalyyttien synteesille, mikä antaa meille mahdollisuuden eliminoida platinaryhmämetallien erottelu ja talteenotto prosessin kalliit puhdistusvaiheet^{17,49}.

CEBRA-projekti keskittyy käytetyistä ajoneuvojen katalyyteistä peräisin olevien platinaryhmämetallien kierrätykseen ja niiden käyttämiseen uusien ajoneuvojen katalyyttien valmistukseen integroimalla 100-prosenttisesti kierrätettyjä platinaryhmämetallia ja korvaamalla ne osittain kuparilla, joka on edullinen metalli verrattuna platinaryhmämetalleihin. Tammikuussa 2020 alkanutta hanketta koordinoi MONOLITHOS Catalysts & Recycling Ltd (Kreikka) – Industrial SME, ja konsortiota täydentää neljä muuta eurooppalaista organisaatiota^{50,51}.

CEBRA-projektin tarkoituksena on kaupallistaa uusien platinaryhmämetallien kierrätysprosessi, jota käytetään 1000 litran reaktorissa, platinaryhmämetallien talteenottamiseksi käytetyistä ajoneuvojen katalysaattoreista ja dieselhiukkassuodattimista. Talteenotettuja platinaryhmämetallia käytetään tämän jälkeen uusien katalyyttien valmistukseen kaikkiin hyötyajoneuvomerkkeihin ja -malleihin. CEBRA:n teknologian kilpailuetuja ovat lisääntynyt platinaryhmämetallien talteenotto lähes 90 %, alhaisemmat käyttökustannukset 30 %:n tehonkulutuksen alenemiseen sekä yksikön asennuksen ja käytön yksinkertaisuus ja joustavuus. Projekti on päättynyt vuoden 2022 joulukuussa^{50,51}.

7. YHTEENVETO

Tässä työssä oli tarkoitus tutkia jalometallien talteenottoa ja kierrätystä teollisuuden sivuvirroista, sekä jalostusta uusiksi katalyyttimateriaaleiksi. Teollisuuden sivuvirroista tutkittaviksi valittiin katalysaattorit sekä piirilevyt, niiden sisältäessä jalometalleja. Jalometallien talteenotto katalysaattoreista ja piirilevyistä riippuu suurelta osin näiden koostumuksesta, mutta yhteisiä menetelmiä löydettiin.

Katalysaattorit sisältävät rodiumia, platinaa sekä palladiumia, piirilevyt puolestaan kultaa ja hopeaa. Täten tutkielmassa keskityttiin näiden jalometallien talteenottoon. Kierrätys voitiin jakaa karkeasti kolmeen osaan: esikäsitteilyyn, talteenottoon sekä talteenotettujen jalometallien puhdistukseen. Esikäsitteilyvaihe voitiin jakaa mekaaniseen esikäsitteilyyn, kalsinointiin sekä kemialliseen esikäsitteilyyn. Katalysaattorit saattoivat käydä läpi kaikki kolme esikäsitteilyvaihetta, piirilevyille saattoi riittää pelkkä mekaaninen esikäsitteily. Lisäksi hydrometallurgisiin menetelmiin perustuva talteenotto voi vaatia useamman esikäsitteilyvaiheen.

Jalometallien talteenotto voidaan jakaa hydro-, pyro-, bio- tai sähkömetallurgisiin menetelmiin. Tutkielma rajattiin käsittelemään hydro- ja pyrometallurgisia menetelmiä. Pyrometallurgiset menetelmät ovat käytössä teollisuudessa jalometallien kierrätyksessä teollisuuden sivuvirroista. Pyrometallurgisista menetelmistä on kuitenkin pyritty keskittymään pois päin, sillä vaikka pyrometallurgiset prosessit ovat tehokkaita prosesseja, ne vaativat korkean lämpötilan eli kuluttavat tällöin suuren määrän energiaa. Hydrometallurgisilla prosesseilla on useita etuja pyrometallurgiseen kierrätykseen verrattuna: alhaisempien prosessilämpötilojen käyttö, korkeammat puhdistusaannot, pienempi energiankulutus, yhteismetallin uuttamispotentiaali ja parempi prosessin hallinta. Toisaalta myös monet tutkitut hydrometallurgiset prosessit tuottavat myrkyllisiä päästöjä ja niiden toteutus suurella skaalalla voi olla haastavaa. Tutkielmaan valittiin esiteltäväksi sekä paljon tutkittuja, mutta myös vasta kehitysasteella olevia pyro- ja hydrometallurgisia menetelmiä.

Puhdistetun metallin jatkokäyttämiseksi liuotusliuosta on käsiteltävä edelleen puhdistuksessa. On ehdotettu erilaisia menetelmiä, mukaan lukien saostus, sementointi, adsorptio ja liuotinuutto. Jälkipuhdistus- ja talteenottomenetelmän valinta määräytyy

olennaisesti liuotusprosessissa käytetyn reagenssijärjestelmän, liuotusliuoksen metallipitoisuuden sekä kohdemetallien ja epäpuhtauksien luokkien mukaan. Tutkielmassa tutkittiin vain yleisesti tunnettuja puhdistusmenetelmiä, ja varhaisella kehitystasolla olevat menetelmät rajattiin pois.

Jalometallien jalostusta uusiksi katalyyttimateriaaleiksi on tutkittu vielä suhteellisen vähän. Aihe on tuore, ja monet hankkeet sekä projektit ovat valmistuneet 2020-luvulla tai ovat vielä käynnissä. Nostin esille tutkielmassa kolme eri projektia/hanketta, jotka keskittyvät katalyysaattoreiden katalyyttimateriaalin jalometallien talteenottoon ja kierrätykseen uusiksi katalyyttimateriaaleiksi. Hankkeet ja projektit keskittyivät pääasiallisesti nostamaan esille uusia ympäristöystävällisempiä ratkaisuja jalometallien kierrätykseen katalyysaattoreista. Tulevaisuudessa tutkimusten tulisi keskittyä ympäristöystävällisyyden lisäksi taloudellisuuteen ja toteutettavuuteen teollisella mittakaavalla.

8. LÄHDELUETTELO

- (1) Helmenstine, A. M. Ph. D. *A List of Precious Metals*. <https://www.thoughtco.com/list-of-precious-metals-608467>.
- (2) Liu, C.; Sun, S.; Zhu, X.; Tu, G. Metals Smelting-Collection Method for Recycling of Platinum Group Metals from Waste Catalysts: A Mini Review. *Waste management & research* **2021**, *39* (1), 43–52. <https://doi.org/10.1177/0734242X20969795>.
- (3) Ding, Y.; Zhang, S.; Liu, B.; Zheng, H.; Chang, C.; Ekberg, C. Recovery of Precious Metals from Electronic Waste and Spent Catalysts: A Review. *Resour Conserv Recycl* **2019**, *141*, 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.
- (4) Yakoumis, I.; Moschovi, A. M.; Giannopoulou, I.; Panias, D. Real Life Experimental Determination of Platinum Group Metals Content in Automotive Catalytic Converters. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **2018**, *329* (1), 12009. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/329/1/012009>.
- (5) Taninouchi, Y.; Watanabe, T.; Okabe, T. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Electroless Nickel Plating and Magnetic Separation. *Mater Trans* **2017**, *58*. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2017801>.
- (6) 03/01982 Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives: Kaspar, J. et al. *Catalysis Today*, 2003, *77*, (4), 419–449. *Fuel and energy abstracts* **2003**, *44* (5), 330. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(03\)92098-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(03)92098-4).
- (7) Xia, J.; Ghahreman, A. Platinum Group Metals Recycling from Spent Automotive Catalysts: Metallurgical Extraction and Recovery Technologies. *Sep Purif Technol* **2023**, *311*, 123357. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123357>.
- (8) Crundwell, F.; Crundwell, F. K. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*; Elsevier: Oxford, 2011.
- (9) Barefoot, R. R. Determination of Platinum at Trace Levels in Environmental and Biological Materials. *Environ Sci Technol* **1997**, *31* (2), 309–314. <https://doi.org/10.1021/es960712i>.

- (10) Lu, Y.; Xu, Z. Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards: A Review for Current Status and Perspective. *Resour Conserv Recycl* **2016**, *113*, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.007>.
- (11) Kaya, M. *Waste Printed Circuit Board (WPCB) Recovery Technology: Disassembly and Desoldering Approach*; 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11246-9>.
- (12) Yakoumis, I.; Panou, M.; Moschovi, A. M.; Pantias, D. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts: A Review. *Clean Eng Technol* **2021**, *3*, 100112. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100112>.
- (13) Saternus, M.; Fornalczyk, A. Possible Ways of Refining Precious Group Metals (PGM) Obtained from Recycling of the Used Auto Catalytic Converters. *Metallurgija* **2013**, *52* (2), 267–270.
- (14) Saguru, C.; Ndlovu, S.; Moropeng, D. A Review of Recent Studies into Hydrometallurgical Methods for Recovering PGMs from Used Catalytic Converters. *Hydrometallurgy* **2018**, *182*, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.012>.
- (15) Kasuya, R.; Miki, T.; Morikawa, H.; Tai, Y. Synthesis of Sodium Platinates and Their Dissolution Behaviors in Hydrochloric Acid: Effects of Lithium Carbonate Addition on Platinite Formation. *Int J Miner Process* **2014**, *128*, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.02.005>.
- (16) Upadhyay, A. K.; Lee, J.; Kim, E.; Kim, M.; Kim, B.-S.; Kumar, V. Leaching of Platinum Group Metals (PGMs) from Spent Automotive Catalyst Using Electro-Generated Chlorine in HCl Solution: Leaching of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalyst. *Journal of chemical technology and biotechnology (1986)* **2013**, n/a. <https://doi.org/10.1002/jctb.4057>.
- (17) Grilli, M. L.; Slobozeanu, A. E.; Larosa, C.; Paneva, D.; Yakoumis, I.; Cherkezova-Zheleva, Z. Platinum Group Metals: Green Recovery from Spent Auto-Catalysts and Reuse in New Catalysts—A Review. *Crystals (Basel)* **2023**, *13* (4), 550. <https://doi.org/10.3390/cryst13040550>.

- (18) Udayakumar, S.; Razak, M. I. B. A.; Ismail, S. *Recovering Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCB): A Short Review*; 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.364>.
- (19) Yakoumis, I.; Moschovi, A.; Panou, M.; Pantias, D. Single-Step Hydrometallurgical Method for the Platinum Group Metals Leaching from Commercial Spent Automotive Catalysts. *Journal of sustainable metallurgy* **2020**, *6* (2), 259–268. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00272-9>.
- (20) Atkinson, G. B.; Kuczynski, R. J.; Desmond, D. P. Cyanide Leaching Method for Recovering Platinum Group Metals from a Catalytic Converter Catalyst. 5,160,711, 1992.
- (21) Li, H.; Eksteen, J.; Oraby, E. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs): Current Status and Perspectives – A Review. *Resour Conserv Recycl* **2018**, *139*, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007>.
- (22) Montero, R.; Guevara, A.; De La Torre, E. Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column. **2012**, *2*, 590–595.
- (23) Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M.; Tuncuk, A. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Cyanide and Non-Cyanide Lixiviants – A Review. *Waste Management* **2015**, *45*, 258–271. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- (24) Bisceglie, F.; Civati, D.; Bonati, B.; Faraci, F. D. Reduction of Potassium Cyanide Usage in a Consolidated Industrial Process for Gold Recovery from Wastes and Scraps. *J Clean Prod* **2017**, *142*, 1810–1818. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.103>.
- (25) Altansukh, B.; Haga, K.; Ariunbolo, N.; Kawamura, S.; Shibayama, A. Leaching and Adsorption of Gold from Waste Printed Circuit Boards Using Iodine-Iodide Solution and Activated Carbon. *Engineering Journal* **2016**, *20* (4), 29–40.
- (26) Nelson, D.; Scott, S.; Doostmohammadi, M.; Jafari, H. Methods, Materials and Techniques for Precious Metal Recovery. US 2017/0369967 A1, December 28, 2017.

- (27) Hasani, M.; Khodadadi, A.; Koleini, S. M. J.; Saeedi, A. H.; Pérez-Pacheco, Y.; Meléndez, A. M. Platinum Leaching from Automotive Catalytic Converters with Aqua Regia. *J Phys Conf Ser* **2017**, *786* (1), 12043. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/786/1/012043>.
- (28) Hilson, G.; Monhemius, A. J. Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future? *J Clean Prod* **2006**, *14* (12), 1158–1167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.005>.
- (29) Zheng, S.; Wang, Y.; Chai, L. Research Status and Prospect of Gold Leaching in Alkaline Thiourea Solution. *Miner Eng* **2006**, *19* (13), 1301–1306. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.12.009>.
- (30) Nguyen, V. N. H.; Song, S. J.; Lee, M. S. Separation of Palladium and Platinum Metals by Selective and Simultaneous Leaching and Extraction with Aqueous/Non-Aqueous Solutions. *Hydrometallurgy* **2022**, *208*, 105814. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105814>.
- (31) Kim, B.-S.; Lee, J.; Seo, S.-P.; Park, Y.-K.; Sohn, H. Y. A Process for Extracting Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts. *JOM (1989)* **2004**, *56* (12), 55–58. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0237-9>.
- (32) Morcali, M. H. A New Approach to Recover Platinum-Group Metals from Spent Catalytic Converters via Iron Matte. *Resour Conserv Recycl* **2020**, *159*, 104891. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104891>.
- (33) Peng, Z.; Li, Z.; Lin, X.; Tang, H.; Ye, L.; Ma, Y.; Rao, M.; Zhang, Y.; Li, G.; Jiang, T. Pyrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts. *JOM (1989)* **2017**, *69* (9), 1553–1562. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2450-3>.
- (34) Juvonen, R.; Lakomaa, T.; Soikkeli, L. Determination of Gold and the Platinum Group Elements in Geological Samples by ICP-MS after Nickel Sulphide Fire Assay: Difficulties Encountered with Different Types of Geological Samples. *Talanta (Oxford)* **2002**, *58* (3), 595–603. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00330-2).

- (35) Compernelle, S.; Wambeke, D.; De Raedt, I.; Kimpe, K.; Vanhaecke, F. Direct Determination of Pd, Pt and Rh in Fire Assay Lead Buttons by Laser Ablation-ICP-OES: Automotive Exhaust Catalysts as an Example. *J Anal At Spectrom* **2011**, *26* (8), 1679–1684. <https://doi.org/10.1039/c1ja10079c>.
- (36) Kolliopoulos, G.; Giannopoulou, I.; Yakoumis, I.; Pnias, D.; Balomenos, E. Behavior of Platinum Group Metals during Their Pyrometallurgical Recovery from Spent Automotive Catalysts. *Open Access Library Journal* **2014**, *1* (5), 1–9.
- (37) Benson, M.; Bennett, C. R.; Patel, M. K.; Harry, J. E.; Cross, M. Collector-Metal Behaviour in the Recovery of Platinum-Group Metals from Catalytic Converters. *Institution of Mining and Metallurgy. Transactions. Section C: Mineral processing and extractive metallurgy* **2000**, *109* (1), 6–10. <https://doi.org/10.1179/mpm.2000.109.1.6>.
- (38) Benson, M.; Bennett, C. R.; Harry, J. E.; Patel, M. K.; Cross, M. The Recovery Mechanism of Platinum Group Metals from Catalytic Converters in Spent Automotive Exhaust Systems. *Resour Conserv Recycl* **2000**, *31* (1), 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00062-8).
- (39) Kim, C.-H.; Woo, S. I.; Jeon, S. H. Recovery of Platinum-Group Metals from Recycled Automotive Catalytic Converters by Carbochlorination. *Ind Eng Chem Res* **2000**, *39* (5), 1185–1192. <https://doi.org/10.1021/ie9905355>.
- (40) Drobot, W.; Lechavelier, H. A. Recovery of Metals. 4,293,334, October 6, 1981.
- (41) Reddy, B. R.; Raju, B.; Lee, J. Y.; Park, H. K. Process for the Separation and Recovery of Palladium and Platinum from Spent Automobile Catalyst Leach Liquor Using LIX 84I and Alamine 336. *J Hazard Mater* **2010**, *180* (1), 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.022>.
- (42) Chiang, K.-C.; Chen, K.-L.; Chen, C.-Y.; Huang, J.-J.; Shen, Y.-H.; Yeh, M.-Y.; Wong, F. F. Recovery of Spent Alumina-Supported Platinum Catalyst and Reduction of Platinum Oxide via Plasma Sintering Technique. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2011**, *42* (1), 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.05.003>.

- (43) Wiecka, Z.; Cota, I.; Tylkowski, B.; Regel-Rosocka, M. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Converters and Their Conversion into Efficient Recyclable Nanocatalysts. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24593-2>.
- (44) Ilyas, S.; Kim, H. Recovery of Platinum-Group Metals from an Unconventional Source of Catalytic Converter Using Pressure Cyanide Leaching and Ionic Liquid Extraction. *JOM (1989)* **2022**, *74* (3), 1020–1026. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-05119-6>.
- (45) Saternus, M.; Fornalczyk, A.; Gasior Władysław; Debski Adam; Terlicka Sylwia. Extraction and Purification of PGM Solutions Obtained from Metallurgical Treatment of Used Automotive Catalytic Converters. *Metal 2019* **2019**, 1381–1386.
- (46) Behnamfard, A.; Salarirad, M. M.; Veglio, F. Process Development for Recovery of Copper and Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards with Emphasize on Palladium and Gold Leaching and Precipitation. *Waste management (Elmsford)* **2013**, *33* (11), 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.
- (47) Naseri Joda, N.; Rashchi, F. Recovery of Ultra Fine Grained Silver and Copper from PC Board Scraps. *Sep Purif Technol* **2012**, *92*, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.022>.
- (48) Nicol, G.; Goosey, E.; Yıldız, D. Ş.; Loving, E.; Nguyen, V. T.; Riaño, S.; Yakoumis, I.; Martinez, A. M.; Siriwardana, A.; Unzurrunzaga, A.; Spooren, J.; Atia, T. A.; Michielsen, B.; Dominguez-Benetton, X.; Lanaridi, O. Platinum Group Metals Recovery Using Secondary Raw Materials (PLATIRUS): Project Overview with a Focus on Processing Spent Autocatalyst: Novel Pgm Recycling Technologies Ready for Demonstration at next Scale. *Johnson Matthey technology review* **2021**, *65* (1), 127–147. <https://doi.org/10.1595/205651321X16057842276133>.
- (49) Moschovi, A. M.; Giuliano, M.; Kourtelesis, M.; Nicol, G.; Polyzou, E.; Parussa, F.; Yakoumis, I.; Sgroi, M. F. First of Its Kind Automotive Catalyst Prepared by Recycled PGMs-Catalytic Performance. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 942. <https://doi.org/10.3390/catal11080942>.

- (50) VRW. *Spent autocatalysts as a raw material to produce new ones – The Cebra project.* Auto Recycling World. <https://autorecyclingworld.com/spent-autocatalysts-as-a-raw-material-to-produce-new-ones-the-cebra-project/> (accessed 2023-06-26).
- (51) *CEBRA: Integrated Circular Economy Business Model for Decoupling Europe from PGM Supply.* Eit RawMaterials. <https://eitrawmaterials.eu/project/cebra/> (accessed 2023-06-26).