

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

LUT Kemia

Erotustekniikan laboratorio

Kandidaatintyö

JALOMETALLIEN PELKISTYSKEMIKAALIT

Maria Kymäläinen

26.9.2014

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Maria Kymäläinen
Nimi: Jalometallien pelkistyskemikaalit
Osasto: Kemianteekniikka
Vuosi: 2014

Kandidaatintyö

Hakusanat: jalometallit, pelkistys, talteenotto, pelkistin

Tässä työssä esitellään kirjallisuudesta löytyneitä vaihtoehtoja jalometallien (Au, Ag, Pt, Pd, Is, Os, Rh, Ru, Re) homogeeniseen pelkistämiseen ja tekijöitä, jotka vaikuttavat pelkistimen valintaan. Jalometallien korkea hinta tekee niiden talteenoton pienistäkin pitoisuuksista kiinnostavaksi. Pelkistäminen on talteenoton viimeinen vaihe, jota voidaan käyttää myös puhdistusaskeleena. Pelkistimen valinnalla on suuri merkitys pelkistystulokseen. Myös pH:lla ja lämpötilalla on merkittävä vaikutus pelkistykseen. Ideaalinen pelkistyskemikaali on edullinen, selektiivinen, sillä on kohtuullinen pelkistysaika, se ei ole haitallinen, ei muodosta haitallisia sivutuotteita ja tarvittava prosessi on yksinkertainen. Lupaavia pelkistyskemikaaleja ovat esimerkiksi askorbiinihappo, vetyperoksidi ja muurahaishappo.

ABSTRACT

Author: Maria Kymäläinen
Title: Reducing agents for noble metals
Department: Department of chemical technology
Year: 2014

Bachelor's thesis

Keywords: noble metals, reduction, recovery, reducing agent

This work is a literature review of possible ways to homogeneously reduce noble metals (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Re) and of factors that affect the choice of a reducing agent. The recovery of noble metals from low concentrations is of interest because of the high price of noble metals. Reduction is the last phase of metal recovery and it can be used as a purification step. Choosing the right reducing agent is important. Also pH and temperature can affect significantly to the reduction. Ideal reducing agent is affordable and selective, it has reasonable reducing time, it is not harmful, it does not form harmful by-products, and the needed process is simple. For example ascorbic acid, hydrogen peroxide, and formic acid are promising reducing agents for noble metals.

SISÄLLYS

1. Johdanto	5
2. Jalometallit	5
2.1 Esiintyminen	6
2.2 Käyttö	6
2.3 Markkinat	7
2.4 Talteenotto	8
3. Jalometallien pelkistyskemikaalit	9
3.1 Kullan pelkistyskemikaalit	10
3.1.1 Oksalaatit	10
3.1.2 Suuret orgaaniset molekyylit	12
3.1.3 Rikkidioksidi	16
3.2 Hopean pelkistyskemikaalit	16
3.2.1 Hydratsiini	16
3.2.2 Vetyperoksidi	17
3.2.3 Natriumboorihydridi	18
3.3 Platinaryhmän metallien pelkistyskemikaalit	18
3.3.1 Formaliini	20
3.3.2 Hydratsiini	21
3.3.3 Kloori ja ammoniumkloridi	21
3.3.4 Muurahaishappo	22
3.4 Reniumin pelkistäminen	22
4. Yhteenveto	23
Lähteet	25

1. Johdanto

Tämä työ on kirjallisuusselvitys erilaisista vaihtoehdoista jalometallien pelkistyskemikaaleiksi ja tekijöistä, jotka vaikuttavat pelkistimen valintaan. Jalometallien vähäinen pitoisuus maankuoressa ja niiden korkea hinta kannustavat niiden talteenottoon jopa pienistä pitoisuuksista ja jätteistä. Pienet metallipitoisuudet konsentroidaan ja puhdistetaan esimerkiksi uuttamalla. Jalometallien talteenotossa on tavoitteena vanhojen perinteisten menetelmien korvaaminen ympäristöystävällisillä prosesseilla. Jalometallit voidaan saostaa liuksesta metalliseen muotoonsa pelkistämällä. Pelkistyskemikaalin valinnalla voidaan vaikuttaa merkittävästi lopputuotteen puhtauteen ja pelkistysnopeuteen. Kemiallinen saostaminen voi olla homogeenista tai heterogeenista. Heterogeeninen pelkistys tehdään elektrokemiallisesti tai elektrolyytisesti, jolloin pelkistyminen tapahtuu kiinteän aineen kuten aktiivihiilen, sementointipartikkelien tai katodin, pinnalla. Tässä työssä keskitytään homogeenisessä kemiallisessa pelkistyksessä käytettäviin kemikaaleihin. Ensin on yleiskatsaus jalometalleista. Sitten kerrotaan pelkistämisestä ja perehdytään erilaisiin pelkistyskemikaaleihin jalometalleiden talteenotossa.

2. Jalometallit

Jalometalleja ovat kulta, hopea ja renium sekä platinaryhmän metallit: platina, palladium, iridium, osmium, rodium ja rutenium. Platinaryhmän metallit ovat harvinaisia ja niiden talteenotto prosessi on monimutkainen. Jalometallit kestävät hyvin korroosiota. Joidenkin lähteiden mukaan myös kupari ja elohopea lasketaan jalometalleihin kuuluviksi, mutta ne ovat jätetty pois tästä työstä. (Kirk-Othmer, 1996)

2.1 Esiintyminen

Kulta on jakaantunut epätasaisesti maankuoreen. Helpoimmin havaitut esiintymät ovat kultasuonia, joissa kulta on rikastunut. Tällaisia esiintymiä on esimerkiksi Alaskassa ja Kaliforniassa. Tiedossa olevista kultaesiintymistä 40 % sijaitsee Etelä-Afrikassa, 35 % Brasiliassa ja 15 % entisen Neuvostoliiton alueella. (Ullmann, 2000)

Palladiumia esiintyy luonnossa vähäisinä pitoisuuksina, joten sitä otetaan talteen kierrätysmateriaaleista. Esimerkiksi jalometallikatalyytit koostuvat usein γ -aluminasta, joka on päällystetty jalometallilla. (Barakat *et al.* 2006)

Platinaryhmän metallit esiintyvät nikkeli-, kupari- ja rautasulfidimalmin yhteydessä. Hopeaa tuotetaan pääasiassa sivutuotteena perusmetallien ja kallisarvoisten metallien tuotannosta. Monimetallimalmit kattavat kaksi kolmasosaa maailman hopeavarannoista. Hopeaa esiintyy erityisesti Amerikan mantereen vuorijonossa, joka jatkuu Alaskasta Boliviaan. Hopeaa voidaan ottaa talteen myös kierrätysmateriaaleista, joita ovat esimerkiksi elektroniikka, kolikot ja valokuvaukseen käytettävät nesteet. (U.S. Geological Survey 2012; Kirk-Othmer, 1997)

Reniumilla on yksi mineraali, jota esiintyy entisen Neuvostoliiton alueella. Reniumia on löydetty myös Kadasta, Chilestä, Perusta, USA:sta ja Keski-Aasiasta. Reniumia esiintyy porfyriittikuparimalmiesiintymien yhteydessä molybdeniitissä. Renium korvaa molybdeenin MoS_2 :n hilassa. (Kirk-Othmer, 1997)

2.2 Käyttö

Kultaa, platinaa ja palladiumia käytetään koruissa, koristeissa, hammaslääketieteessä, kelloissa, laboratorioastioissa, katalyyteissä, elektroniikassa, korroosiota kestävässä laitteissa ja monessa muussa käyttötarkoituksessa. Kaupallisesti eniten kultaa käytetään koruihin. (Shen ja Xue 2007)

Elektroniikassa ja koruissa käytetään metalliseoksia kullan lisäksi hinnan alentamiseksi. Palladiumia, platinaa ja hopeaa voidaan käyttää kullan korvikkeena. Hopean merkittävin käyttökohde oli ennen valokuvaus, mutta nykyisin sen käyttö valokuvauksessa on vähennyt merkittävästi viime vuosina digitaalisten kameroiden vuoksi. Hopean johtokyvyn ja biologisten ominaisuuksien vuoksi sen käyttö elektroniikassa sekä teollisissa ja lääketieteellisissä tarkoituksissa on lisääntynyt. (U.S. Geological Survey 2012)

Platinaryhmän metallien suurin käyttökohde on ajoneuvojen katalysaattoreihin vähentämään haitallisia päästöjä. Platinaryhmän metalleja käytetään esimerkiksi myös katalyytteinä, laboratoriotarvikkeissa, elektroniikassa, kovalevyissä ja nestekidenäyttöissä (U.S. Geological Survey 2012). Ruteniumia käytetään katalyyttinä petrokemian prosesseissa ja orgaanisissa synteeseissä. (Ullmann, 2000)

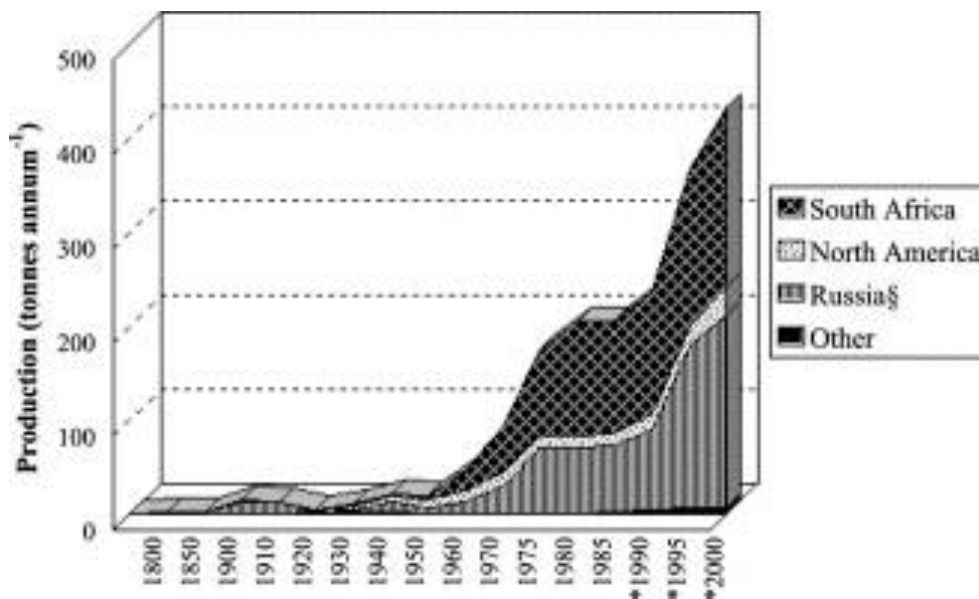
2.3 Markkinat

Kullan hinta on noussut merkittävästi vuodesta 2005 lähtien. Hopean hinta on myös moninkertaistunut vuoden 2005 tasosta. Myös platinan ja palladiumin hinta on noussut viimeisen kymmenen vuoden aikana. Ruteniumin hinta oli korkeimmillaan vuonna 2007 ja rodiumin vuonna 2008, mutta niiden hinta on laskenut uudelleen. Iridiumin hinta on noussut vuodesta 2005 vuoteen 2010 ja on yhä korkealla. (InfoMine 2012)

Kullan hintaan vaikuttaa merkittävästi dollarin heikentyminen ja maailman talouden epävarmuus (BBC news 2012). Hintojen merkittävä nousu tekee mielenkiintoiseksi jopa pienien jalometallipitoisuuksien talteenottamisen ja jätteen kierrättämisen. Merkittävimmät kaivostuottajamaat ovat esitelty taulukossa I. Etelä-Afrikka ja Venäjä ovat merkittävimmät platinaryhmän metallien tuottajat primäärisistä malmiesiintymistä (Kuva 1.). (Kirk-Othmer, 1996)

Taulukko I Kullan, hopean, platinan ja palladiumin suurimmat kaivostuottajat vuonna 2011 (U.S. Geological Survey 2012)

Kulta		Hopea		Platina		Palladium	
maa	tuotanto, t	maa	tuotanto, t	maa	tuotanto, t	Maa	Tuotanto, t
Kiina	355	Meksiko	4500	Etelä-Afrikka	139	Venäjä	85
Australia	270	Peru	4000	Venäjä	26	Etelä-Afrikka	78
USA	237	Kiina	4000	Kanada	10	Kanada	18
Venäjä	200	Australia	1900	Zimbabwe	9,4	USA	12,5



Kuva 1. Platinaryhmän metallien maailman laajuinen tuotanto (Bernardis *et al.*, 2005)

2.4 Talteenotto

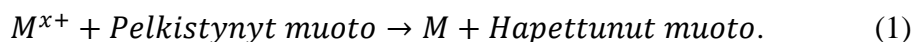
Metallien talteenotossa metalli tai mineraali liuotetaan nesteeseen, mikä vaatii sekä kompleksinmuodostajan, että hapettimen riittävän liuotusnopeuden saavuttamiseksi.

Pieniä määriä (1-20 g/t) jalometalleja sisältäviä liuoksia puhdistetaan ja konsentroidaan, jotta ne voidaan ottaa talteen tehokkaasti. Metallit adsorboidaan liuotuksesta uuttoaaineeseen, esimerkiksi aktiivihiileen tai ioninvaihtohartsiin. Uuttoaaine erotetaan prosessivirrasta ja talteenotettava metalli desorboidaan pienempään tilavuuteen nestettä, joka sopii metallin talteenottoon. Talteenottoprosesseissa arvokkaat metallit poistetaan liuoksesta saattamalla ne konsentroituihin kiinteään muotoon. Talteenotto voidaan tehdä useista erilaisista liuoksista, joissa metallien puhtaus ja pitoisuus vaihtelee suuresti. Talteenotto voidaan suorittaa metalleilla saostamalla, elektrolyyttisellä rikastuksella tai pelkistämällä. (Marsden ja House 2006)

Perinteisten jalometallien talteenottomenetelmien lisäksi on kehitelty useita uusia hydrometallurgisia menetelmiä. Viime vuosina ympäristöongelmat ovat olleet vakavampia ja monet maat ovat kieltäneet syanidin käytön. Tämän takia neste-nesteuuton käyttö on yleistynyt. (Shen ja Xue 2007)

3. Jalometallien pelkistyskemikaalit

Pelkistyskemikaalin valinnalla voidaan vaikuttaa selektiivisyyteen ja tuotteen puhtauteen (Feather *et al.*1997). Kemiallisessa saostumisessa lisätään reagensseja saostamaan tietty aine. Kun saostumisessa tapahtuu elektronin siirto, kyseessä on saostuminen pelkistymällä. Homogeenisessä kemiallisessa pelkistyksessä liuokseen lisätään pelkistintä ja metalli pelkistyy ja pelkistin hapettuu:



Homogeeninen pelkistys voi olla ioninen tai ioniton. Esimerkiksi oksalaatti-ionia voidaan käyttää pelkistimenä ionisessa pelkistämisessä:



Ionittomia pelkistimiä ovat esimerkiksi formaldehydi ja hydratsiini. Hydratsiini reagoi seuraavasti:



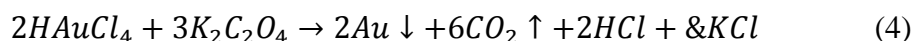
Saostumisessa on kaksi vaihetta: ytimen muodostus ja kidekasvu. Kun ytimen muodostusnopeus on suuri, saostuma on hienojakoista. Jos ytimen muodostus nopeus on pieni, saostuman partikkelikoko on suurempi. Saostuminen vaatii tietyt olosuhteet, jotta saadaan aikaiseksi erotus muista aineista. Saostaminen tulisi suorittaa tietyn pH-alueen sisällä, koska useimmat saostumat liukenevat uudelleen tämän alueen ulkopuolella. Saostuminen tulisi suorittaa myös optimilämpötilassa, koska useimmat saostumat ovat liukoisempia kuumissa liuksissa. Saostimen valintaan taloudellisuuden lisäksi vaikuttaa sen spesifisyys, jotta saataisiin puhtaita saostumia. Saostimen tulisi muodostaa saostumaa, joka on helppo suodattaa sekä muodostuneen saostuman tulisi olla liukenematon. (Habashi 2007)

3.1 Kullan pelkistyskemikaalit

Kulta on ensimmäinen alkuaine, jonka ihmiset tunnistivat metalliksi jo 8000 vuotta ennen ajanlaskun alkua. Vielä nykyisinkin yksityishenkilöt yhä etsivät kultaa huuhtomalla. Teollisuudessa kultaa otetaan yleisesti talteen syanidin ja aktiivihiilen avulla. Konsentraattia voidaan puhdistaa esimerkiksi Miller-prosessilla, elektrolyysillä tai neste-nesteuutolla. (Ullmann, 2000)

3.1.1 Oksalaatit

Navaladian *et al.* (2007) valmistivat kultananolankoja pelkistämällä $H AuCl_4$ -liuosta kaliumoksalaaatilla huoneenlämmössä. Kaliumoksalaatin lisäksi liuokseen lisättiin polyvinyylipyrroliinia (PVP). Kokeessa tutkittiin kaliumoksalaatin konsentraation vaikutusta. Kullan pelkistäminen kaliumoksalaatilla huoneenlämmössä tapahtuu helposti yhtälön (4) mukaisesti.



Oksalaatin konsentraation kasvaessa myös pelkistymisnopeus kasvoi. Jos kokeeseen ei lisätty PVP:a, ei muodostunut stabiileja Au-kolloideja. PVP kontrolloi kullan pelkistymisnopeutta vähentämällä kultakloridin ja oksalaatin välistä kontaktia

toimimalla steerisenä esteenä. Myös oksalaatin konsentraatiolla on merkittävä vaikutus kultapartikkelien muotoon. Pienemmillä oksalaatin konsentraatioilla muodostui pallomaisia ja anisotrooppisia partikkeleja, kun taas suuremmilla konsentraatioilla muodostui verkostoja, lankoja ja aggregaatteja. Lankamaiset partikkelit muodostuivat oksalaattidianionin silloittavan ominaisuuden vuoksi.

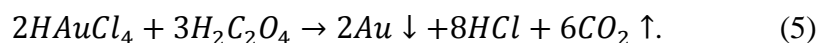
Hill ja Lear (1988) esittelivät menetelmän, jolla voidaan puhdistaa pieniä määriä kultaa elektroniikkajätteestä. Esipuhdistuksena perusmetallit liuotettiin typpihappoon. Suodattamalla erotettiin kultaa, joka sisälsi liukenemattomia metallisuoloja. Kuivattu suodos liuotettiin pieneen määrään kuningasvettä. Seuraavaksi kuningasvesi laimennettiin vedellä ja suodatettiin liukenemattomien aineiden erottamiseksi. Laimennettu kuningasvesiliuos uutettiin dibutyylkarbitolilla. Kultaa pelkistettiin sekoittamalla uutosta kaliumoksaaliliuoksen kanssa. Havaittiin, että 0,6g kultaa vaatii pelkistyäkseen 1g kaliumoksaalia. Pelkistynyt kultajauhe pestiin, kuivattiin ja sulatettiin. Kaliumoksaalilla kultaa pelkistyy yön yli sekoittamalla huoneenlämmössä. Hillin ja Learin mukaan kaliumoksaali oli tälle menetelmälle paras testatuista pelkistimistä, jotka olivat: natriumboorihydridi, oksaalihappo, askorbiinihappo, kaliumoksaali, hydroksyyliamiini, hydroksyyliamiini hydrokloridi, natriumaskorbaatti, muurahaishappo ja natriumformiaatti.

Vuonna 1971 INCO Europe Ltd otti käyttöön kaupallisen prosessiin kullan erotuksen jalometalleista uuttamalla dietyleeniglykoli-dibutylietterillä. Kultaa otetaan talteen orgaanisesta faasista pelkistämällä oksaalihapolla. Kultaa saadaan pelkistettyä käytännöllisesti katsoen kvantitatiivisesti ja korkealla puhtaudella. (Barnes ja Edwards 1982)

Pelkistäminen suoraan orgaanisesta faasista eräprosessina johtaa jopa 40 %:n liuottimen menetykseen yhdessä erässä. Minataur-prosessissa kultaa pelkistetään selektiivisen uuton jälkeen takaisinuuhtoliuoksesta. Tällöin oksaalihapolla voidaan saavuttaa 99,999 %:n puhtaus. Oksaalihapolla saadaan hyvin puhdasta kultaa, mutta menetelmä on hidas ilman lämmittämistä. Minataur-prosessi on edullinen ja se

mahdollistaa jatkuvatoimisen talteenoton. Menetelmä sopii hyvin myös tapauksiin, joissa kulta erotetaan muista metalleista. Onnistuneiden pilot-kokeiden ja laskelmien jälkeen täysimittainen jalostamo on rakennettu vuonna 1997 Harmonyn kultakaivokselle Etelä-Afrikkaan. (Feather *et al.* 1997)

Shen ja Xue (2007) pelkistivät kultaa takaisinuuttoliuksesta ensin nostamalla pH:ta natriumhydroksidilla ja sekoittamalla 5 %:sen oksaalihapon kanssa tunnin ajan 70 °C lämpötilassa. Saostuneen kullan puhtaus oli 99,995 %. Oksaalihappo pelkistää kullan seuraavan yhtälön mukaisesti:



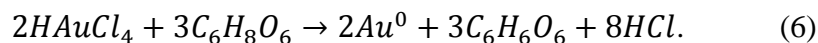
3.1.2 Suuret orgaaniset molekyylit

Suuria orgaanisia molekyylejä, kuten polysakkarideja, voidaan käyttää pelkistiminä. Niiden funktionaalisilla ryhmillä on pelkistäviä ominaisuuksia. Nämä ovat ympäristöystävällisiä pelkistyskemikaaleja.

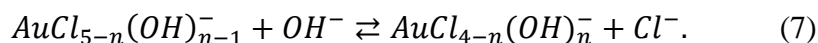
Morrow *et al.* (2009) valmistivat monodispergoituja kultananopartikkeleja käyttämällä dietyyliaminoetyylidekstraania pelkistimenä ja stabiloijana. Kokeissa havaittiin, että pH:lla on suuri merkitys dekstraanin tehokkuuteen pelkistimenä. Stabiileja kolloidisia kultaliuoksia voidaan saada laimeissa liuoksissa elektrostaattisen stabilointimekanismin avulla. Erityisen mielenkiintoisia ovat stabiloijat, jotka voivat toimia myös pelkistimenä. Tällaisia aineita ovat suuret orgaaniset molekyylit, esimerkiksi polysakkaridit, joiden funktionaalisilla ryhmillä on pelkistävä ominaisuus. Pelkistys tapahtui nopeammin korkeassa pH:ssa 12, jolloin siihen kului 7, tuntia. Alhaisessa pH:ssa 4 pelkistys kesti 240 tuntia. Tällöin muodostuneet partikkelit olivat suurempia ja ne eivät muodostaneet kolloidista liuosta. Kun lämpötila oli 50°C, kulta pelkistyi nopeasti kolloidiseksi liuokseksi. Alhaisemmassa lämpötilassa 25°C pelkistys tapahtui hyvin hitaasti ja partikkelit olivat hieman suurempia kuin 50°C lämpötilassa. Kun pelkistys tapahtui 80°C lämpötilassa, muodostui suuria aggregaatteja. Pelkistys tulee suorittaa korotetussa

pH:ssa ja lämpötilassa, jotta saavutetaan riittävän nopea ja täydellinen kullan pelkistyminen. Vaikka $[AuCl_4]$ on epästabiili happamissa olosuhteissa, pelkistys on nopeampi emäksisissä olosuhteissa, koska pH:lla on suuri vaikutus aminodekstraanin pelkistyskykyyn.

Paclawski *et al.* (2012) tutkivat kullan pelkistämistä glukoosilla mikroreaktorissa. Korkea pH nopeutti pelkistymistä merkittävästi. Kullan redox-potentiaali on korkea, joten se voidaan pelkistää alkuainemuotoonsa useilla eri aineilla. Sokereita käytetään yleisesti useiden metallien pelkistämisessä, mutta ne ovat melko tehottomia pelkistämään kultapartikkeleja $HAuCl_4$ -liuoksesta. Kuitenkin askorbiinihappo ja iso-askorbiinihappo ovat tehokkaita pelkistimiä. Stabiileita kolloidisia kultaliuoksia voidaan valmistaa ilman stabiloivia lisäaineita, kun stabilointi tapahtuu elektrostaattisesti. Iso-askorbiinihapolla pelkistettäessä reaktio voidaan suorittaa huoneenlämmössä ilman lisäaineita ja kulta pelkistyy muutamissa sekunneissa:

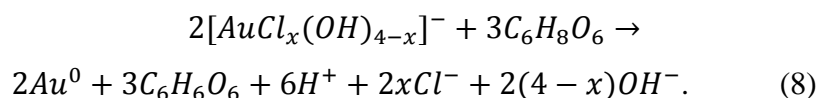


Muodostuneet kultapartikkelit ovat kooltaan 30-40 nm. Tällä tavalla pelkistetyt kolloidiset liuokset ovat stabiileita kauan, ainakin vuoden ajan, ilman mitään lisäaineita. Tämä viittaa siihen, että partikkelit ovat elektrostaattisesti stabiloituja. Kultapartikkeleilla on korkea negatiivinen varaus. Kun kultaliuoksen konsentraatiota nostetaan, muodostuneet kolloidiset liuokset ovat vähemmän stabiileja. Korkeampi konsentraatio lyhentää reaktioaikaa ja partikkelien koko kasvaa hieman. Kun iso-askorbiinihappoa lisätään suuri ylimäärä, ensin muodostuu aggregaatteja, jotka hajoavat ajan kuluessa. Suolahapon lisääminen kultaliuokseen lisää $AuCl_4^-$ -kompleksi-ionin stabiilisuutta. Emäksen lisääminen aiheuttaa asteittaisen Cl^- -ionien korvautumisen OH^- -ioneilla, mikä tarkoittaa stabiilisempien kultahydroksokompleksien muodostumista, jotka ovat vaikeampia pelkistää.



pH vaikuttaa suuresti liuosten reaktiivisuuteen. Nopein reaktioaika saavutettiin pH:lla 3,5, jolloin vapaa suolahappo on neutraloitu ja kloridi-ionien korvautuminen hydroksidi-ioneilla on merkityksetön. Reaktioaika kasvoi merkittävästi alemmassa sekä korkeammassa pH:ssa. (Andreescu *et al.* 2006)

Goia *et al.* (1999) valmistivat kultaliuosta iso-askorbiinihapolla pelkistäen monodispergoituja pallomaisia kultapartikkeleja, joiden halkaisija oli 80 nm-5 µm. Reaktio tapahtui 20°C lämpötilassa. Partikkelien kokoa voitiin säätää muuttamalla pH:ta. Suurempia kultapartikkeleita voidaan valmistaa hitaasti kasvattamalla tai nanopartikkelien aggregaatiolla. Iso-askorbiinihapolla on askorbiinihapon pelkistysominaisuudet, mutta se ei ole biologisesti aktiivinen. Kultaliuokseen lisättiin arabikumia suojaavaksi kolloidiksi. Myös iso-askorbiinihappoa sisältävään pelkistysliuokseen lisättiin arabikumia. Pelkistysreaktio oli nopea, se kesti muutamista sekunneista minuuttiin. Partikkelien erottamista helpotettiin eliminoimalla arabikumi säätämällä pH arvoon 0,6 ja kuumentamalla liuosta tunti 85°C lämpötilassa. Kulta-atomit muodostuvat elektronin siirron kautta pelkistimeltä hapettuneelle ja liuenneelle kultaionille seuraavan reaktion mukaisesti:



Kun metalliatomien konsentraatio liuoksessa saavuttaa kriittisen ylikyllästymisen, tapahtuu räjähdysmäinen ydintenmuodostus. Sekä kullan, että iso-askorbiinihapon redox-potentiaali on pH-riippuvainen. Ylikyllästyneessä liuoksessa muodostuneet ytimet kasvavat primäärisiksi nanopartikkeleiksi, jotka aggregoituvat suuremmiksi yksiköiksi, kun systeemin olosuhteet eliminoivat hylkimisen partikkelien väliltä. Ydintenmuodostus voi tapahtua myös kiinteillä pinnoilla, kuten reaktioastian seinillä.

Kun kultaa pelkistettiin natriumsitraatilla, ylimääräiset sitraatti-ionit adsorboituivat metallipartikkelien pinnalle tuottaen riittävän suuren pintavarauksen estääkseen partikkelien aggregaation. Sitruunahappo on heikompi pelkistin, joten pelkistäminen tulee suorittaa 70-80°C lämpötilassa ja pelkistäminen kestää jopa tunnin. (Andreescu *et al.* 2006)

Sitraatilla pelkistettyjen kultapartikkelien muotoon ja kokoon voidaan vaikuttaa olosuhteita muuttamalla. Sitraatti toimii reaktiossa pelkistäjänä ja stabiloijana.

Patungwasa *et al.* (2008) valmistivat kultapartikkeleja kuumentamalla kaliumsitraattia, johon lisättiin kiehuva kulturaliosta. Seosta keitettiin 20 minuuttia. Kun pH:ta nostettiin, partikkelien koko pieneni. Kun pH on alle 3,8, partikkelit eivät ole dispergoituneet ja laskeutuvat nopeasti.

Sokerijuurikasselluloosaa käytettiin kultananolankojen valmistuksessa pelkistimenä ja stabiloijana. Pelkistäminen sokerijuurikasselluloosalla voidaan suorittaa huoneenlämmössä ja se on ympäristöystävällinen menetelmä. Selluloosa jää jätteeksi sokerin valmistuksesta. Selluloosa pestiin ja suodatettiin melassin poistamiseksi, jonka jälkeen se kuivatettiin ja jauhettiin. Sokerijuurikasselluloosa sisältää orgaanisia happoja, aminohappoja, proteiineja sekä sakkarideja, jotka mahdollistavat pelkistämisen. pH vaikuttaa pelkistyneiden kultapartikkelien kokoon ja muotoon. Kun pH oli 9, partikkelit olivat 10 nm kokoisia ja pallomaisia. Kun pH oli 11, muodostui ohuita kultananolankoja. Kulturaliuoksen konsentraatiota nostamalla pitoisuuteen 200 mg/L nanopartikkelien koko kasvoi. Tällöin syntyi halkaisijaltaan alle 50 nm:n kokoisia nanolankoja. Selluloosan sisältämät sokerit toimivat pelkistäjänä ja proteiinit stabiloijina. Tällä menetelmällä voidaan valmistaa kultananolankoja ilman pinta-aktiivisten aineiden tai polymeerien lisäämistä ja ilman siemenkiteitä. Ensin kultaionit muodostavat ytimiä, partikkelit kasvavat, aggregoituvat ja lopulta muodostuu kultananolankoja. Tämä menetelmä mahdollistaa myös muiden metallien, kuten hopean ja platinan pelkistämisen. Muihin biologisiin menetelmiin verrattuna sokerijuurikasselluloosa mahdollistaa jätteen uudelleen käytön, helpon käsittelyn ja scale-upin. (Castro *et al.* 2011)

Persimonitanniiniuutetta on käytetty kullan selektiiviseen saostamiseen suolahappoliuoksesta, joka sisälsi myös perusmetalleja. Kullan kvantitatiivinen talteenotto saavutettiin kun suolahapon konsentraatio oli alle 0,5 mol/dm³. (Syed 2012)

3.1.3 Rikkidioksidi

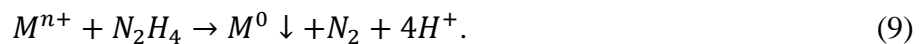
Mintekin Minataur-prosessi koostuu kolmesta yksikköoperaatiosta: liuotus, neste-nesteuutto ja saostaminen. Kulta pelkistetään metalliksi takaisinuuttoliuoksesta joko oksaalihapolla tai rikkidioksidilla. Rikkidioksidilla pelkistämällä kullan puhtaus oli 99,99 %. Oksaalihapolla pelkistäminen on hitaampi, kalliimpi ja vaikeampi kontrolloida kuin käytettäessä rikkidioksidia. (Feather *et al.* 1997)

3.2 Hopean pelkistyskemikaalit

Kullan tavoin hopea esiintyy luonnossa myös metallisessa muodossaan, joten se on yksi ensimmäisistä metalleista, joita ihminen on käyttänyt. Perinteiset talteenottomenetelmät hopealle on syanidiprosessi, jonka jälkeen hopea sementoidaan sinkillä ja menetelmä, jossa hopea adsorboidaan aktiivihieleen, josta se takaisinuutetaan kuumalla emäksisellä liuoksella ja viimeinen puhdistusvaihe tehdään elektrolyytisellä rikastuksella. Taloudellisin tapa ottaa talteen hopeaa köyhistä malmeista on kasauutto, jossa natriumsyanidia ruiskutetaan murskatun malmin päälle. (Kirk-Othmer, 1997)

3.2.1 Hydratsiini

Hydratsiini on voimakas pelkistäjä, jota käytetään useissa kemiallisissa prosesseissa. Sitä voidaan käyttää pelkistämään useita eri metallikationeja (M^{n+}) alkuainemuotoon (M^0):



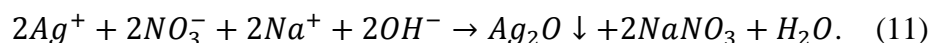
Hydratsiini voi reagoida liuenneen hapen kanssa. Tämän takia pelkistyksestä jäänyt reagoimaton hydratsiini voidaan poistaa ilmastuksella:



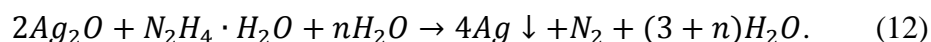
Hydratsiini voi olla haitallista jos sen pitoisuus liuoksessa ylittää tietyn rajan. Hydratsiini on mahdollinen karsinogeeni ja höyrystyneenä voi ärsyttää silmiä aiheuttaen väliaikaista sokeutumista. Tämän takia on tärkeää kontrolloida hydratsiinin

määrää. Pelkistysreaktio on nopea hydratsiinia käytettäessä ja veteen liuennut happi ei vaikuta reaktioon. Hydratsiinin hajoaminen hapen vaikutuksesta on melko hidasta: 0,05 M hydratsiiniliuoksesta oli hajonnut 20 % 16 tunnin ilmakehälle altistuksen jälkeen. Chen ja Lim (2002) tutkivat hopean pelkistämistä hydratsiinilla. He havaitsivat, että hydratsiini on tehokas pelkistäjä ja pH:n vaikutus reaktiolle on merkittävä. Optimaalinen pelkistys saavutetaan kun pH on suurempi kuin 11. (Chen ja Lim 2002)

Nanopartikkelien kemiallinen pelkistäminen sisältää asiaankuuluvan metallisuolan pelkistämisen sopivan stabiloijan läsnä ollessa, mikä kontrolloi partikkelien kasvua agglomeraatiolla. Hopeanitraatin joukkoon lisättiin natriumhydroksidia, jolloin hopeanitraatti reagoi hopeaoksidiksi:



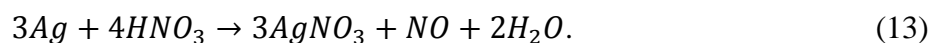
Saostuneet hopeaoksidipartikkelit agglomeroituvat ja muodostavat pelkistyessään suuria partikkeleja, jotka ovat kooltaan useita mikrometrejä. Nanopartikkeleja valmistettaessa oksidi liuotetaan veteen, johon lisätään natriumlauryylisulfaattia, jolloin 10–15 minuutin jälkeen muodostuu kolloidinen liuos. Hopeaoksidi pelkistettiin hydratsiinilla. Reaktiossa vapautuu suuri määrä lämpöä.



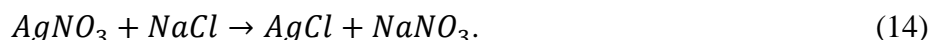
Saostuneet hopeapartikkelit olivat pallomaisia ja kooltaan 60–120 nm. (Nersisyan *et al.* 2003)

3.2.2 Vetyperoksidi

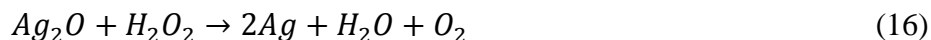
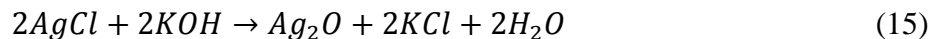
Naseri Joda ja Rashchi (2012) tutkivat hopean ja kuparin talteenottamista piirilevyistä. Piirilevyt leikattiin paloiksi ja liuotettiin typpihappoon. Hopean liuetessa muodostui hopeanitraattia:



Havaittiin, että hopea voidaan erottaa selektiivisesti muista metalleista kun se saostetaan natriumkloridin avulla hopeakloridiksi:



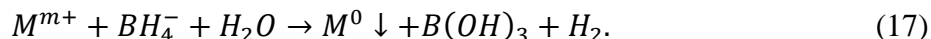
Saostuma oli puhdasta hopeakloridia, jonka partikkelit olivat kooltaan noin 200 nm. Kaliumhydroksidilla saatiin hopeakloridista hopeaoksidia. Hopeaoksidi pelkistettiin metalliseksi hopeaksi vetyperoksidilla.



Muodostuneet hopeapartikkelit olivat kooltaan alle 400 nm.

3.2.3 Natriumboorihydridi

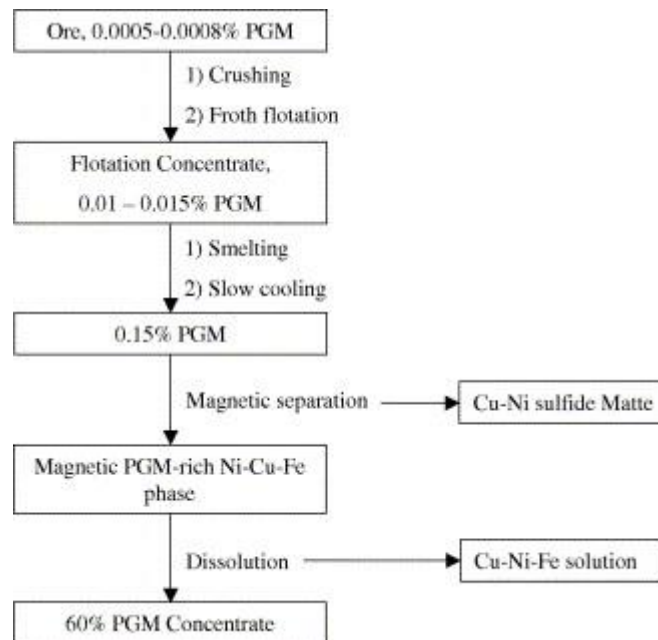
Natriumboorihydridi on voimakas pelkistin, joka pelkistää metallin seuraavan reaktion, jossa M on metalli, mukaisesti:



Reaktiossa muodostuu $B(OH)_3$:a, joka voi olla myrkyllinen. Myrkyllinen epäpuhtaus ja natriumboorihydridin korkea hinta tekevät sen käytöstä pelkistimenä metallien talteenotossa epäsuotuisan. (Chen ja Lim 2002)

3.3 Platinaryhmän metallien pelkistyskemikaalit

Platinaryhmän metallit ovat ominaisuuksiltaan hyvin samanlaisia. Kaikki niistä ovat erittäin harvinaisia. Ne esiintyvät vapaina metalleina tai sulfideina ja arsenideina. Yleensä niitä tuotetaan kullan, kuparin tai nikkelin valmistuksen yhteydessä, jolloin ne jäävät elektrolyytisessä puhdistuksessa anodiliejuun. (Laitinen ja Toivonen, 2004)



Kuva 2. Platinaryhmän metallien konsentroidint sulfidi malmeista. (Bernardis *et al.*, 2005)

Platinaryhmän metallien erottamiseksi toisistaan korkealla saannolla ja puhtaana lopputuotteena on kehitetty monivaiheisia puhdistusprosesseja (Kuva 2.). Talteenottomenetelmä räätälöidään jokaiselle raaka-aineelle erikseen ja menetelmä voi olla hyvinkin erilainen esimerkiksi primääriselle malmille tai anodiliejulle. Ensin malmi murskataan ja jauhetaan, jonka jälkeen se konsentroidaan flotaatiolla ja sulatetaan. Perinteinen jalostusprosessi perustuu selektiiviseen liuotukseen ja saostamiseen. Konsentroidut platinaryhmän metallit käsitellään kuningasvedellä kullan, platinan ja palladiumin liuottamiseksi. Iridium, osmium, rodium ja rutenium eivät liukene. Liuenneista jalometalleista ensin erotetaan kulta pelkistämällä tai uuttamalla. Seuraavaksi liuos käsitellään ammonium kloridilla, joka muodostaa sakan platinan kanssa, jota täytyy vielä puhdistaa. Ammonium hydroksidilla ja suolahapolla saadaan saostettua palladiumyhdistettä, jota täytyy vielä käsitellä sen puhdistamiseksi. Iridium, osmium, rutenium ja rodium sulatetaan lyijykarbonaatin ja hiilen kanssa. Sula kiinteytetään ja kuona poistetaan. Platinaryhmän metallit jäävät lyijyfaasiin, joka sulatetaan ja käsitellään kuumalla typpihapolla hopean ja lyijyn poistamiseksi. Platinaryhmän metallit jäävät liukenemattomaan jäännökseen, joka

sulatetaan natriumbisulfaatin kanssa, jolloin rodium muodostaa liukenevaa rodiumsulfaattia, joka voidaan uutaa vedellä. Loput metallit sulatetaan natriumperoksidin kanssa, jolloin rutenium ja osmium muodostavat liukoiset suolat. Näitä käsitellään kloorilla, jonka jälkeen suoritetaan erotus tislamalla ja absorbointi suolahappoon. Tämän jälkeen suolahappoliuosta keitetään typpihapon kanssa, joka saa aikaan haihtuvaa osmiumtetroksidia ruteniumin jäädessä liukseen. Liukenematon iridiumoksidi hapetetaan typpihapolla ja saostetaan ammoniumkloridilla. Muodostunut suola puhdistetaan liuottamalla se uudelleen ja saostamalla epäpuhtaudet sulfideina. Typpihappoa ja ammoniumkloridia käytetään uudelleen saostamisessa, jolloin muodostuu puhdasta $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$:a, joka poltetaan ja pelkistetään vedyllä metalliseksi iridiumiksi. Liuotus-saostus menetelmällä on heikko erotustehokkuus, koska mukana saostuu aina vähän epäpuhtauksia. (Kirk-Othmer, 1996)

Neste-nesteuutto on nykyaikaisempi menetelmä platinaryhmän metallien talteenottoon. Neste-neste uuttoa on kehitetty 1970-luvulta lähtien ja se on otettu teolliseen käyttöön vuodesta 1995 lähtien. Uuttamalla talteenottoaika on merkittävästi lyhyempi kuin perinteisellä liuotus-saostus-menetelmällä. Konsentroidut platinaryhmän metallit liuotetaan suolahapon ja kloorin avulla. Hopea ei liukene ja se voidaan suodattaa pois. Kulta uutetaan ja suoritetaan pesu suolahapolla muiden epäpuhtauksien poistamiseksi. Platinaryhmän metallit voidaan pelkistää vesiliuoksesta käyttämällä hydratsiinia tai formiaattia, joka on muurahaishapon suola. (Kirk-Othmer, 1996; Ullmann, 2001)

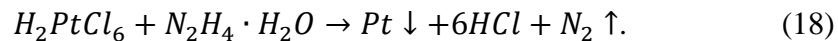
3.3.1 Formaliini

Formaliini on formaldehydin vesiliuos. Formaliini muodostaa hapetusprosessissa myrkyttömiä kaasumaisia aineita. Platinaryhmän metalleja liuotettiin fosforihappoliuoksiin, jotka lämmitettiin sataan asteeseen, jonka jälkeen formaliini lisättiin ja niiden annettiin reagoida lämpötilan noustessa kunnes havaittiin saostumaa. Platina pelkistyi lämpötiloissa, jotka olivat 130°C yläpuolella, täydellisen

pelkistymisen saavuttaminen riippuu formaliinin kulutuksesta ja ajasta, jonka liuoksen annetaan reagoida. Palladium pelkistyi alkaen 150°C lämpötilasta nopeammin kuin platina ja se vaati myös vähemmän formaliinia. Lämpötiloissa 135-140°C rodium muodosti amorfista rodiumia, joka muuttui isotermisissä olosuhteissa metalliseksi. Korkeammissa lämpötiloissa ei ollut välituotteita. Iridiumia ja ruteniumia ei saatu saostumaan tällä menetelmällä. (Patrushev 1998)

3.3.2 Hydratsiini

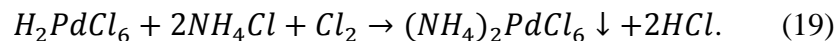
Shen ja Xue (2007) pelkistivät takaisinuuttoliuoksesta ensin palladiumin ja kullan toisilla pelkistyskemikaaleilla, jonka jälkeen platinan talteenottamiseksi pH nostettiin natriumhydroksidilla arvoon 7,0 huoneenlämmössä. Kun liuokseen lisättiin hydratsiinia, platina pelkistyi:



Suodatettuun saostumaan sekoitettiin natriumkloridia, jota lisättiin 2-3 kertaa platinan määrän verran. Seos pasutettiin 500°C lämpötilassa, jonka jälkeen se pestiin vedellä ja kuivattiin. Platinajauheen puhtaus oli 99,991 %.

3.3.3 Kloori ja ammoniumkloridi

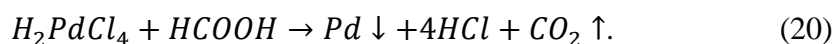
Palladiumin talteenottamiseksi takaisinuuttoliuoksesta käytettiin klooria hapettimena ja liuokseen lisättiin ammoniumkloridia huoneenlämmössä palladiumin saostamiseksi:



Saostuma pestiin 10 % ammoniumkloridilla, joka oli kyllästetty kloorilla. Tämän jälkeen saostumaa pasutettiin 650°C lämpötilassa kolme tuntia typpikaasun kanssa. Lopputuotteeksi saatiin palladiumjauhetta, jonka puhtaus oli 99,992 %. (Shen ja Xue 2007)

3.3.4 Muurahaishappo

Barakatin *et al.* (2006) mukaan paras palladiumin liuotus saadaan 7 % suolahappoa ja 5 % vetyperoksidia sisältävällä liuoksella, 2 h retentioajalla, 60 °C lämpötilassa ja nesteen ja kiintoaineen suhteella 10/1. Palladium voidaan pelkistää metalliksi muurahaishapolla:



Muurahaishapolla pelkistämällä on monia etuja verrattuna muihin pelkistimiin. Muurahaishappo pelkistää palladiumin suoraan metalliseen muotoon, joten jatkokäsittelyksi riittää kuivaus. Muurahaishappo hajoaa hiilidioksidiksi, joka ei likaa liuosta tai aiheuta saasteongelmia. Muurahaishappo erottaa palladiumin tehokkaasti korkealla saannolla. Palladium pelkistyi nopeasti minuutissa kun lämpötila oli 100 °C ja pH 7. Tällöin muodostui erittäin hienojakoinen kolloidinen liuos, josta palladium oli vaikea erottaa suodattamalla. Seoksen lämmittämistä suositeltiin jatkettavan vähintään 30 minuuttia, jolloin muodostui suurempia mustia partikkeleja, jotka ovat helpommin suodatettavissa. Palladiumin erotus pelkistämällä paranee kun lämpötila ja muurahaishapon tilavuussuhde kasvavat. Barakat *et.al.* (2006) havaitsivat, että pH:lla ei ole vaikutusta palladiumin pelkistymiseen. Kuitenkin pH:n tulisi olla alle 4, jotta voitaisiin välttää palladiumin hydrolysoituneiden muotojen muodostuminen ja liuenneen alumiinin hydrolyysi, joka saastuttaisi palladiumpulverin. Kun palladiumia pelkistettiin muurahaishapolla lämpötilassa 100 °C, 30 minuutin ajan muurahaishapon tilavuussuhteella 0,5, talteenoton tehokkuus oli suurempi kuin 99 % ja puhtaus oli 98 %.

3.4 Reniumin pelkistäminen

Renium löydettiin vasta vuonna 1925. Renium on yksi vähiten esiintyvistä luonnollisesti esiintyvistä alkuaineista. Renium esiintyy yleensä molybdeniitin yhteydessä. Molybdeniittikonsentraattia pasuttamalla suurin osa reniumista muuttuu haihtuvaksi ReO₇:ksi. Se pestään NaOH-liuoksella reagoiden rikin oksidien kanssa. Anioninvaihtimella tai neste-nesteuutolla erotetaan ReO₄⁻ muista aineista. Perrenaatti-onia sisältää liuosta käsitellään suolahapolla ja vetysulfidikaasulla. Reaktio tuottaa

ReS₂-liejua, joka erotetaan suodattamalla. Liejuun lisätään H₂O₂:a ja NH₄OH:a. Nämä reagoivat muodostaen NH₄ReO₄-liuosta. Muodostunut suola voidaan kiteyttää haihduttamalla tai muuttaa metalliseen muotoonsa pelkistämällä vetykaasulla. Pelkistäminen tehdään usein kahdessa vaiheessa. Ensin pelkistetään 300-350 °C lämpötilassa ReO₂:ksi, joka pelkistetään 800 °C lämpötilassa metalliseksi reniumiksi. Reniumia voidaan ottaa talteen myös molybdeniitin pasutuksessa muodostuneesta lentotuhkasta. (Kirk-Othmer, 1997; Ullmann, 2000)

4. Yhteenveto

Pelkistyskemikaalin valinnalla on suuri merkitys lopputuotteen puhtauteen ja pelkistymisaikaan. Pelkistysajalla on vaikutusta partikkelien kokoon. Pelkistysajan tulisi olla kohtuullisen nopea, jotta jalometallit eivät viivy prosessissa kovin pitkään. Pelkistysnopeuden ei tulisi olla liian nopea, koska tällöin partikkeleista muodostuu hyvin pieniä, jolloin voi olla hankalaa erottaa ne liuoksesta. Ideaalisen pelkistyskemikaalin ostaminen ja käyttäminen on edullista, se pelkistää metallin selektiivisesti, se ei ole haitallinen ympäristölle ja reaktiossa ei synny haitallisia sivutuotteita tai jätteitä. On tärkeää, että metalli pelkistyy sellaiseen muotoon, jotta ei tarvita minkäänlaista jatkokäsittelyä. Mitä yksinkertaisempi prosessi, sitä edullisemmaksi se koituu. Lämpötilalla ja pH:lla on merkittävä vaikutus pelkistyksessä, niillä voidaan vaikuttaa pelkistysnopeuteen ja siihen, että olosuhteet ovat pelkistymisen kannalta otolliset. On edullisempaa jos niiden säätöä ei tarvitse tehdä tai jos säätö on vähäinen.

Esitellyistä pelkistyskemikaaleista teollisessa tuotannossa on käytetty ainakin oksaalihappoa, rikkidioksidia ja vetyä. Heterogeeniset pelkistysmenetelmät ovat yhä laajasti käytössä. Kirjallisuudesta löytyy useita mahdollisia vaihtoehtoja jalometallien pelkistämiseen. Erityisesti suurten orgaanisten molekyylien käyttö vaatii lisää tutkimusta. Edullisuus ja ympäristöystävällisyys tekevät niiden käytöstä houkuttelevaa. Esimerkiksi askorbiinihappo vaikuttaa erinomaiselta

pelkistyskemikaalilta sen tehokkaan pelkistyskyvyn, hinnan ja vaarattomuuden puolesta. Myös vetyperoksidi ja muurahaishappo reagoivat tuottamatta haitallisia sivutuotteita. Reniumin pelkistämistä ja käyttöä on tutkittava lisää. Sitä ei tunneta vielä kovin hyvin ja sitä voi olla mahdollista käyttää useammissa teollisissa sovelluksissa.

Lähteet

Andreescu, D., Sau, T.K., Goia, D.V., Stabilizer-free nanosized gold sols, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**(2006), s. 742-751.

Barakat, M.A., Mahmoud, M.H.H., Mahrous, Y.S., Recovery and separation of palladium from spent catalyst, *Applied Catalysis A: General*, **301**(2006), 2, s. 182-186.

Barnes, J.E., Edwards, J.D., Solvent extraction at Inco's Acton precious metal refinery, *Chemistry and Industry*, March 6 (1982), 151-155.

Bernardis, F.L., Grant, R.A., Sherrington, D.C., A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, *Reactive and Functional Polymers*, **62**(2005), 3, s. 205-217.

BBC News, <http://news.bbc.co.uk/2/hi/business/8390779.stm>, 16.10.2012.

Castro, L., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., Gonzalez, F., Biosynthesis of gold nanowires using sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, **46**(2011), s. 107-1082.

Chen, J.P., Lim, L.L., Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals, *Chemosphere*, **49**(2002), s. 363-370.

Feather, A., Sole, K.C., Bryson, L.J., Gold refining by solvent extraction – the Minataur Process, *The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, July/August (1997), s. 169-172.

Goia, D.V., Matijevic, E., Tailoring the particle size of monodispersed colloidal gold, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **146**(1999), s.139-152.

Habashi, F., *Textbook of Hydrometallurgy*, 2nd ed., Les Copies de la Capitale inc., Québec, 2007, s. 532-541.

Hill, J. W., Lear, T. A., Recovery of Gold from Electronic Scrap, *Journal of Chemical Education*, **65**(1988), 9, s.802.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 19, Kroschwitz, J.I., Executive ed., Howe-Grant, M., ed., 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1996, s.347-407.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, Kroschwitz, J.I., Executive ed., Howe-Grant, M., ed., 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1997, s.335-346.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 22, Kroschwitz, J.I., Executive ed., Howe-Grant, M., ed., 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1997, s.163-177.

Laitinen, R., Toivonen, J., *Yleinen ja Epäorgaaninen Kemia*, 16. painos, Otatieto, Helsinki, 2004, s.306, 311-314.

InfoMine, <http://www.infomine.com/investment/precious-metals/>, 16.10.2012.

Marsden, J.O., House, C.I., *The Chemistry of Gold Extraction*, 2nd ed., Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, 2006, s. 233-403.

Morrow, B.J., Matijevic, E., Goia, D.V., Preparation and stabilization of monodisperse colloidal gold by aminodextran, *Journal of Colloid and Interface Science*, **335**(2009), s.62-69.

Naseri Joda, N., Rashchi F., Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps, *Separation and Purification Technology*, **92**(2012), s.36-42.

Navaladian, S., Janet, C. M., A Facile Room-Temperature Synthesis of Gold Nanowires by Oxalate Reduction Method, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(2007), 38, S. 14150-14156.

Nersisyan, H.H., Lee, J.H., Son, H.T., Won, C.W., Maeng, D.Y., A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion, *Materials Research Bulletin*, **38**(2003), s.949-956.

Paclawski, K., Streszewski, B., Jaworski, W., Luty-Błoch, M., Foltzner, K., Gold nanoparticles formation via gold(III) chloride complex ions reduction with glucose in the batch and in the flow microreactor systems, *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **413**(2012), s. 208-215.

Patrushev, V.V., Reduction of platinum group metals in phosphoric acid solutions by formalin, *Hydrometallurgy*, **50**(1998), s.89-101.

Patungwasa, W., Hodak, J.H., pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction, *Materials Chemistry and Physics*, **108**(2008), s.45-54.

Shen, Y. F., Xue, W. Y., Recovery palladium, gold and platinum from hydrochloric acid solution using 2-hydroxy-4-sec-octanoyl diphenyl-ketoxime, *Separation and Purification Technology*, **56**(2007), 3, s. 278-283.

Syed, S., Recovery of gold from secondary sources – A review, *Hydrometallurgy*, **115-116**(2012), 30-51.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 17, Renner, H., Schlamp, G., Hollmann, D., Lüscho, H. M., Tews, P., Rothaut, J., Dermann, K., Knödler, A.,

Hecht, C., Schlott, M., Drieselmann, R., Peter, C. and Schiele, R., ed., Wiley-VCH, Weinheim, julkaistu internetissä 2000, s. 93-143.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 28, 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. and Schiele, R., ed., Wiley-VCH, Weinheim, julkaistu internetissä 2001, s. 318-388.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 31, Nadler, H. G., ed., Wiley-VCH, Weiheim, julkaistu internetissä 2000, s. 527-537.

U.S. Geological Survey: Mineral Commodity Summaries 2012, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>, 17.10.2012.