LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Prosessitekniikan pääaine

Teemu Elomaa

PLATINARYHMÄN METALLIEN TALTEENOTTO

Työn tarkastajat: Prof Antti Häkkinen

TkT Riina Salmimies

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Prosessitekniikan pääaine

Teemu Elomaa

Platinaryhmän metallien talteenotto

Tekniikan kandidaatintyö

2013

42 sivua, 4 kuvaa, 1 taulukko

Tarkastajat: Antti Häkkinen

Riina Salmimies

Hakusanat: Platinaryhmän metallit, PGM, jalostus, jalostusprosessi, platinametallit, talteenotto
Keywords: Platinum group metals, PGM, refining, refining process, platinoids, recovery

Tässä työssä on selvitetty platinaryhmän metallien eli platinan, palladiumin, iridiumin, osmiumin, rhodiumin ja ruteniumin talteenottoa. Ensiksi on kerrottu jokaisen metallin kemiallisia ja fyysisiä ominaisuuksia, jonka jälkeen on perehdytty malmin jalostusprosessiin aina ensimmäisistä analyyseistä lopputuotteen, eli puhtaan metallin valmistamiseen. Sen jälkeen on pohdittu platinametallien kierrättämistä sekä fissiosta saatavien platinametallien kannattavuutta ja talteenottomahdollisuuksia.

In this document is presented the recovery of platinum group metals, meaning platinum, palladium, iridium, osmium, rhodium and ruthenium. It begins with the presentation of each platinum group metals. After that is described the refining process, with each phase discussed starting from the first analyzes to the end product, meaning purifying the metals. That is followed by discussion about recycling of platinum group metals and platinum metals recovered via fission and their ways of recovery.

Alkusanat

Tämän työn tekemisessä minua ovat auttaneet kandidaatintyön ohjaajani Riina Salmimies, jonka neuvoilla ja ohjaamisella tämä työ on saanut vihdoin valmiin muodon, vanhempiani, joiden henkinen ja taloudellinen tuki opintojeni aikana on ollut korvaamatonta. Lisäksi haluan kiittää Ulla Tiililää työn kieliopillisen puolen ohjeistamisesta. Haluan myös kiittää kaikkia muita ihmisiä jotka ovat olleet tavalla tai toisella auttamassa tämän työn edistymisessä ja valmistumisessa sekä opintojen edistymisessä.

Sisällysluettelo

1. Johdanto 6
2. Platinametallien tuotanto maailmalla 7
3. Platinametallien esittely 9
3.1. Platina 9
3.2. Palladium 9
3.3. Iridium 10
3.4. Rodium 11
3.5. Osmium 11
3.6. Rutenium 12
4. Metallien louhinta ja jalostaminen sivukivestä 12
4.1. Yleisesti 12
4.2. Louhintaa ennen suoritettavat mineralogiset kokeet 14
4.3. Louhinta 15
4.4. Murskaus ja jauhatus 15
4.5. Kiintoaineen erottelu 16
4.6. Vaahdotus 17
4.7. Vedenpoisto ja kuivaus 20
4.8. Sulatus 22
4.9. Metallien kemiallinen erottelu 24
5. Platinametallien kierrätys 33
6. Platinaryhmän metallit fissiotuotteina 35
7. Johtopäätökset 36
8. Lähteet 39

Symboli- ja lyhenneluettelo

AAS	atomiabsorptiospektrometri
DMS	Dense-Medium Separation, erottaminen tiheän väliaineen avulla
NAA	neutroniaktivointianalysaattori
PGE	Platinum Group Elements, plainaryhmän alkuaineet
PGM	Platinum Group Metals, platinaryhmän metallit

A	radioaktiivisen säteilyn aktiivisuus pinta-ala yksikköä kohden	Bq cm^{-2}
α	radioaktiivisen säteilyn aktiivisuus massa yksikköä kohden	Bq g^{-1}
c_p	ominaislämpökapasiteetti vakiopaineessa	J kg^{-1} K^{-1}
ΔH_{fus}	sulamislämpö	kJ mol^{-1}
ppm	miljoonasosa	-
T_b, 1 atm	kiehumislämpötila 1 ilmakehän paineessa	℃
T_{fus}	sulamislämpötila	℃
ρ_L	sulan nesteen tiheys	kg m^{-3}
ρ_S, 25℃	kiinteän aineen tiheys 25℃ lämpötilassa	kg m^{-3}

1. Johdanto

Tässä työssä on keskitytty pääosin perinteisen platinametallien rikastusprosessin kuvaamiseen. Perinteisellä tarkoitetaan louhitun malmin rikastusprosessia murskauksesta kemialliseen käsittelyyn. Platinametallien talteenottoa on myös muunlaista, kuten kierrätyksestä ja fissiosta saatavia platinametalleja, mutta ne eivät olleet tämän työn päätarkastelukohteita. Kierrätyksen vaatimista prosessivaiheista on tehty paljon tutkimusta, ja tässä työssä on esitetty lyhyesti yksi tapa. Samoin fissiosta saatavasta platinametallista on tehty tutkimuksia. Tässä työssä on yritetty esittää lyhyesti menetelmän idea ja sen mahdollisuudet.

Platinaryhmän metalleja, eli platinaa, palladiumia, iridiumia, osmiumia, ruteniumia ja rhodiumia, kutsutaan yleisesti lyhenteellä PGM, Platinum Group Metals tai PGE, Platinum Group Elements. Metallit kuuluvat alkuainetaulukon ryhmiin 8, 9, 10 sekä jaksoihin 5 ja 6. Kaikki metallit ovat erittäin haponkestäviä, katalyyttisiä ominaisuuksia omaavia, paramagneettisia ja erittäin harvinaisia maaperässä. Tästä syystä platinametallien tuottaminen on hyvin kallista ja halvempien jalostamistapojen tutkiminen ja kehittäminen on jatkuvasti käynnissä. Platinametalleista etenkin platinan ja palladiumin kysyntä on teollisuudessa suurta. Platinametalleja käytetään auton katalysaattoreista, tietokoneiden kovalevyistä ja kännyköistä. Yleensä kaikissa elektronisissa laitteissa on jonkin verran platinametalleja. Kemianteollisuus on myös yksi suuri platinametallien kuluttaja. Platinametalleja käytetään hyvin monissa sovelluksissa platinametallien katalyyttisten ominaisuuksien takia. Platinan toinen käyttökohde teollisuuden ohella on korut. Koska platina ja kulta muodostavat hyvin kestäviä seoksia, on koruissa niiden seosten käyttö hyvin yleistä.

Perinteinen platinametallien talteenottoprosessi alkaa maaperässä olevan esiintymän kartoituksella. Tätä seuraa louhintapaikan valinta ja louhintalaitoksen rakentaminen sekä laitoksen käynnistäminen. Louhinnasta saatava malmi murskataan ja jauhetaan. Jauhamisen jälkeen kiintoaine erotellaan harmemineraaleista ja siirretään vaahdotukseen. Vaahdotuksesta saatu rikaste, eli vaahto, siirretään sulatukseen. Sulatuksesta saatu massa jäähdytetään ja jauhetaan, jonka jälkeen se käsitellään kemiallisesti.

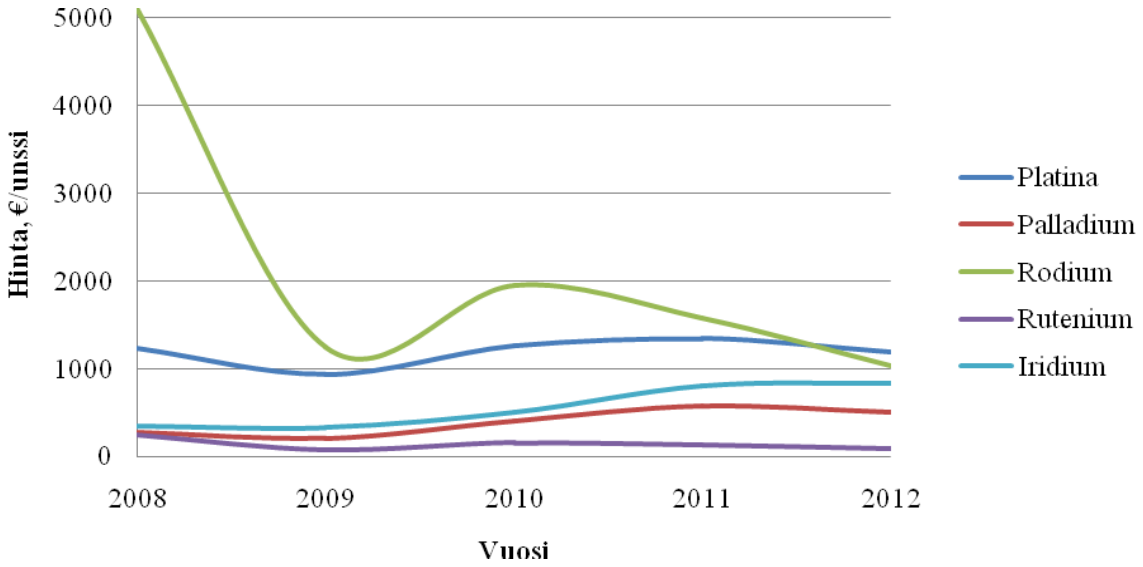
Työn alussa tehdään lyhyehkö katsaus luvussa 2 platinametallien kulutukseen maailmalla, sen kehitykseen ja hinnan muutoksiin. Tämän jälkeen on esitelty lyhyesti jokainen platinametalli erikseen luvussa 3. Luvun 4 kappaleet kertovat perinteisen rikastusprosessin vaiheet

yleispiirteittäin. Niissä ei ole pohdittu kokonaista prosessipiiriä, vaan yksittäisen prosessivaiheen tarkoitusta ja sitä, mitkä asiat vaikuttavat kyseessä olevan vaiheen tehokkuuteen. Kierrätyksestä on kerrottu luvussa 5. Platinametallien suurien tuotantokustannusten ja rajallisten esiintymien vuoksi niiden kierrättäminen on kasvavissa määrin kannattavaa, kun teollisuuden kysyntä kasvaa. Fissiosta saatavien platinametallien säteilytaso on usein turvarajojen yläpuolella, jolloin sovelluskohteet ovat rajalliset. Kuitenkin näille platinametalleille on käyttökohteita. Fissiosta saatavista platinametalleista on kerrottu enemmän luvussa 6.

2. Platinametallien tuotanto maailmalla

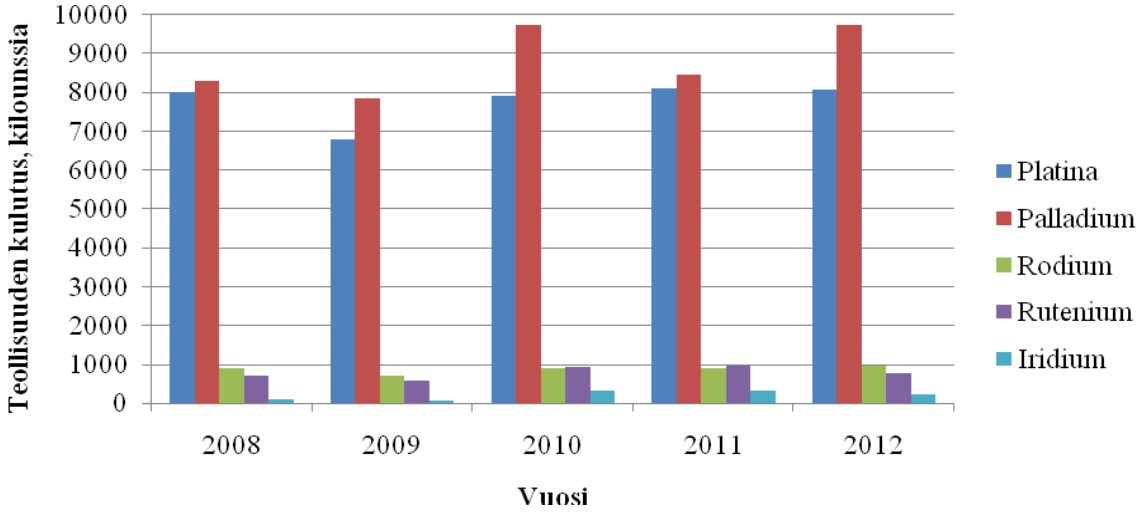
Platinametalleja on ympäri maailmaa maankuoressa. Paikat joista sitä voidaan kannattavasti louhia ja jalostaa, ovat kuitenkin rajallinen määrä. Kanada, Venäjä, Etelä-Afrikka ja Yhdysvallat vastasivat 93 %:sta koko maailman platinan tuotannosta sekä 93 %:sta palladiumin tuotannosta vuonna 2011 (USGS, 2012). Tällä hetkellä platinametalleja saadaan muiden metallien, kuten nikkelin ja kuparin, louhinnan ja jalostamisen sivutuotteina. Sekundäärisestä lähteestä, eli kierrätyksestä, saatava platinametallien määrä tukee kasvavissa määrin teollisuuden tarvitsemaa määrää.

Johnson Mattheyn (2012) tekemän selvityksen mukaan vuonna 2012 maailmassa tuotettiin 181,6 tonnia platinaa, 204,4 tonnia palladiumia ja 19,9 tonnia rodiumia. Teollisuuden tarvitsema iridiumin ja ruteniumin määrä vuonna 2012 oli vastaavasti 6,2 tonnia ja 21,8 tonnia (Johnson Matthey, 2012). Seuraavalla sivulla olevissa kuvissa on esitetty platinametallien hinnan ja kulutuksen kehitys maailmalla. Osmiumille ei löytynyt tietoja.



Kuva 1. Platinametallien hinnan kehittyminen vuosien 2008 - 2012 aikana. (Johnson Matthey, 2012).

Alla olevassa kuvassa on esitetty platinametallien kulutus teollisuudessa vuosina 2008 - 2012. Osmiumille ei löytynyt tietoja, joten sitä ei ole esitetty. Kuvasta 2 näkee kuinka platina ja palladium ovat olleet selvästi kaikista kysytyimpiä.



Kuva 2. Platinametallien kulutus kaikista teollisista aloista yhteensä vuosina 2008 - 2012. (Johnson Matthey, 2012).

3. Platinametallien esittely

3.1. Platina

Platinan pitoisuus on maaperässä noin 0,01 ppm, joten se on harvinainen alkuaine. Vaikka pitoisuus on vähäinen, on se muihin ryhmän metallien pitoisuuksiin suhteutettuna melko suuri. Useimmin platinaa löydetään muiden ryhmän metallien kanssa. Esiintymät sijoittuvat jokien virtauspaikkojen hidastumiskohtiin, joissa sora kuluu virtauksen takia ja jättää metallit jäljelle, tai nikkeli-, kupari- ja rautasulfidimalmeissa sulfideina ja arsenideina. Platina on kovaa, ja sen pinta on hopean valkoinen sekä hyvin valoa taittava kiillotettuna. Lisäksi se on helposti muokattavaa huoneen lämpötilassa. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

Platina ei ole erityisen reaktiivinen kokonaisina kimpaleina ja on hyvin vastustuskykyinen ilmakehän aiheuttamalla korroosiolle huoneen lämpötilassa. Platina on palladiumiin verrattuna hyvin vastustuskykyinen hapettumisreaktioille hapen O_2, fluorin F_2 ja kloorin Cl_2 kanssa. Platinaa ei saa liuotettua kuin kuningasveteen, nestemäisiin alkalimetallioksideihin ja -peroksideihin, kuten Na_2O_2:een. Platina muodostaa oksideja hapetusluvulla +IV, kun $[Pt(OH)_6]^{2-}$ dehydrataan. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

3.2. Palladium

Palladium, kuten platina, on harvinainen maankuoressa; vain 0,015 ppm, hieman enemmän kuin platinaa 0,01 ppm. Platinaryhmän metalleista se on kuitenkin yleisin. Palladiumia esiintyy samoissa paikoissa kuin muitakin ryhmän metalleja ja samanlaisissa sulfidi- sekä arsenidiesiintymissä. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.) Koska palladiumia on vähän maaperässä, sitä itsessään ei louhita, vaan metallia saadaan enemmänkin muiden metalleiden louhinnan sivutuotteena. Palladiumin erotusmenetelmät riippuvat siitä, mitä muita metalleja kivessä on. (Haynes et al, 2013.)

Mekaanisilta ominaisuuksiltaan palladium on osin samanlainen kuin platina. Molemmat metallit ovat helposti muokattavissa, väriltään hopean valkoista ja heijastavat valoa hyvin (Greenwood ja Earnshaw, 1985). Palladiumilla on platinametalleista alhaisin tiheys, 12,0 (20 ℃) g/cm^3, ja sulamispiste, 1554,8 ℃. (Haynes, et al., 2013.) Kuten platina, palladium ei ole

kovin reaktiivinen kokonaisina kimpaleina (Seymour, et al, 2007.) Kuumennettaessa punahehkuiseksi, se reagoi hapen, fluorin ja kloorin kanssa. Lisäksi palladium liukenee hapettaviin happoihin, toisin kuin platina. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

Palladium muodostaa hapen kanssa mustaa palladiumoksidia PdO, kun metallia kuumennetaan 900 ℃ asteeseen. Oksidi ei liukene happoihin, jolloin sitä voidaan käyttää happamissa olosuhteissa pinnoitteena. Hapettumisluvun +IV palladium muodostaa vesiliuoksissa emäksen kanssa erittäin hapettavaa hydroksidisakkaa, joka 200 ℃ lämpötilaan kuumennettaessa muodostaa PdO. Platinan tavoin palladium muodostaa sekä mono- ja di-sulfideja. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

3.3. Iridium

Iridium on hyvin harvinainen platinaryhmän metalli. Sitä on vain 0,001 ppm maankuoressa. Esiintymisensä puolesta iridium on kuten muut ryhmänsä metallit eli se esiintyy niiden seassa. Iridium esiintyy yleensä osmiumin kanssa seoksena, joko osmiridiumina (iridium pitoisuus noin 50 %) tai iridiosmiumina (iridiumpitoisuus noin 70 %). Nämä esiintymät ovat pääosin Alaskassa ja Etelä-Afrikassa. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

Iridium on ryhmän metalleista toisiksi tiheintä, 22,562 (20 ℃) g/cm^3 (Haynes, et al., 2013). Pinnaltaan iridium on hopean hohtoinen, hieman keltaisen sävyä. Metalli on hyvin kovaa mutta haurasta, jolloin sen muokattavuus on vaikeampaa (Seymour, et al, 2007). Reaktiivisuudeltaan iridium on samanlaista kuin palladium, koska kuumennettaessa iridiumia punahehkuiseksi se reagoi hapen ja halogeenien kanssa. Iridium kestää happoja erittäin hyvin, tosin se liukenee kuningasveteen. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

Iridium ei muodosta hapen kanssa muita yhdisteitä kuin mustaa iridiumdioksidia IrO_2. Sitä saadaan, kun metallia kuumennetaan hapen kanssa, tai dehydraamalla iridiumhydroksidia, jota muodostuu $[IrCl_6]^{2-}$:n emäksisessä vesiliuoksessa. Iridiumin muodostamat rikkiyhdisteet ovat tunnettuja siitä, että ne eivät reagoi happojen kanssa kovin helposti, jos ollenkaan. Kloorin kanssa iridium muodostaa yhdisteitä vain hapetusluvulla +III. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

3.4. Rodium

Kuten muut platinaryhmän metallit, rodium on kovaa, pinnaltaan hopean värinen ja heijastaa valoa hyvin. Maankuoressa rodiumia on erittäin harvassa, vain 0,0001 ppm. Ryhmän metallien tapaan myös rodiumia löytyy muiden platinametallien läsnä ollessa. Kanadassa on tosin kaivos, jonka malmissa on 0,1 % rodiumia. Pääkäyttö rodiumilla on katalysointi, mutta sillä on myös useita eri alojen sovelluksia sulatusuunien pinnoitteista koruihin. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

Muiden ryhmän metallien tapaan, rodium on myös huonosti liukeneva happoihin ja emäksiin. Isoina, kokonaisina kimpaleina rodium ei liukene edes kuningasveteen. Metallin saa liukenemaan kuitenkin hienonnettuna väkevään rikkihappoon ja kuningasveteen. Rhodium muodostaa hapettuneen pintakerroksen kuumennettaessa. Hapen kanssa rodium muodostaa Rh_2O_3:n ja RhO_2:n, joista ensiksi mainittu on pysyvämpi yhdiste. Kuten iridium, rodium muodostaa rikin kanssa yhdisteitä, jotka eivät reagoi happojen kanssa. (Seymour, et al, 2007.)

Rodiumin tiedetään esiintyvän kahdessa eri olomuodossa, joko puhtaana alkuaineena tai hollingworthiitti-kiteenä, joka on arseenin, palladiumin, platinan, rodiumin ja rikin muodostama kide (Rh,Pt,Pd)AsS. Yleensä rodiumia löytyy epäpuhtautena muiden platinaryhmän metallien joukosta. (Seymour et al, 2007; Athena Mineralogy, 2012.)

3.5. Osmium

Maankuoressa osmiumia esiintyy 0,005 ppm, joten se kuuluu ryhmän harvinaisimpiin metalleihin. Osmiumia esiintyy samoissa paikoista kuin muitakin ryhmänsä metalleja.. Kuten yllä mainittu, osmiumia esiintyy myös iridiumin kanssa kahdessa erilaisessa metalliseoksessa, osmiridiumina tai iridiosmiumina. Muokattavuus on heikompi kuin yllä mainituilla metalleilla. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.) Pinta on valoa hohtava ja hopeansininen. Metalli on erittäin kovaa ja haurasta jopa korkeissa lämpötiloissa. Osmium on kaikista alkuaineista tiheintä, 22,587 (20 ℃) g/cm^3. (Haynes, et al., 2013.) Koska metalli on niin kovaa, sitä käytetään kovien metalliseosten tekemiseen. Kuten kaikki muutkin platinametallit, osmiumilla on katalyyttisiä ominaisuuksia, mutta sen pienen pitoisuuden takia on sillä suuri

markkinahinta, eikä sitä käytetä katalyyttinä vaan enemmänkin metalliseoksissa muiden platinaryhmän metallien kanssa. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

Happojen kestävyys on erittäin korkea, osmium sietää jopa kuningasvettä. Tästä syystä metallin liuottaminen on vaikeaa. Korkeissa lämpötiloissa osmiumin saa reagoimaan hapettavien aineiden, kuten fluorin tai kloorin, kanssa. Hapen kanssa hienojakoinen osmium muodostaa osmiumtetraoksidia OsO_4, kiehumispiste 130 ℃, konsentroidun typpihapon kanssa. Osmiumtetraoksidi on herkästi höyrystyvää. Kun muodostunutta tetraoksidia kuumennetaan ja lisätään kloorikaasua Cl_2, osmium höyrystyy. Se otetaan talteen alkoholin ja natriumhydroksidin liuokseen, josta se jalostetaan metalliksi. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

3.6. Rutenium

Ruteniumia on erittäin vähän maankuoressa, vain 0,0001 ppm. Rutenium on hyvin samankaltainen kuin osmium. Pinnaltaan rutenium on hopeanvalkoista, ja se heijastaa hyvin valoa. Ruteniumia saadaan yleensä muiden platinaryhmän metallien kanssa sivutuotteena. Ruteniumilla on korkea vastustuskyky happojen suhteen, eikä se liukene sellaisenaan kuningasveteen. Jos liuokseen kuitenkin lisätään kaliumkloraattia, rutenium hapettuu erittäin nopeasti. (Haynes et al., 2013.) Ruteniumin sulattaminen Na_2O_2 kanssa tuottaa veteen liukenevaa $[RuO_4]^{2-}$. Sen kiehumispiste on 40 ℃. Ruteniumin ja osmiumin tetraoksidit erotetaan toisistaan tislaamalla. Lisää yhteistä ruteniumilla on osmiumin kanssa se, että molempien tetraoksidit jalostetaan oksidimuodosta puhtaaksi metalliksi jatkokäsittelyllä ja muokattavuuden vaikeus muihin ryhmän metalleihin verratessa. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.) Rutenium on kovaa, mutta toisin kuin osmium se ei ole haurasta (Kirk-Othmer, 2007.)

4. Metallien louhinta ja jalostaminen sivukivestä

4.1. Yleisesti

Erottaminen ja puhdistus tapahtuvat hyödyntämällä ryhmän metallien kemiallisia ja fyysisiä ominaisuuksia. Platinametallien ja muiden metallien erottaminen tapahtuu lopullisesti

kemiallisessa käsittelyssä. Malmissa olevasta pitoisuudesta riippuen käytetään erilaisia prosessilaitteita jalostusprosessissa. Jos platinaa tai muita ryhmän metalleja on tarpeeksi, louhitaan niitä päätuotteena, ja kuparia, rautaa ja nikkeliä sivutuotteena ja toisinpäin. Yleisempää on kuitenkin platinametallien tuottaminen sivutuotteeksi. (Bernardis ja Grant, 2005.) Esimerkki tapauksesta, jossa platinamalmia louhitaan päätuotteena: Kanadan esiintymässä louhittava rodium on tärkeä komponentti, jota saadaan nikkeli-kupari-sulfidi malmista. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

Ennen kuin mitään jalostusprosessia aletaan suorittaa, tehdään aiotulla kaivospaikalla erilaisia mineralogisia kokeita. Tällä varmistetaan, mitä metalleja maaperästä löytyy ja selvitetään hankkeen kannattavuus. Analyysejä kuitenkin jatketaan louhinnan jatkuessa, jotta saataisiin tietoa malmisuonen pitoisuuden mahdollisista muutoksista sekä sen kulkusuunasta. Seuraava askel on kaivoksen perustaminen. Vasta tämän jälkeen aletaan kaivokselta toimittaa jalostusprosessiin raaka-ainetta. Talteenotto alkaa malmin louhinnalla, jota seuraa malmin murskaus sekä jauhatus, jota seuraa prosessissa syntyneiden pienten partikkeleiden magneettinen erottelu ja vaahdottaminen. Vaahdottamisesta saatu konsentroitu tuote on platinametalleille luokkaa 0,01 – 0,015 %. Saatu rikaste puhdistetaan kemikaaleista, jonka jälkeen rikasteesta poistetaan vesi. Tämän jälkeen massa siirtyy sulatukseen. Sulatuksen jälkeen massa käsitellään kemiallisesti, jotta saataisiin metallit erotettua toisistaan. Bernardis ja Grantin (2005) mukaan seosta käsitellään mm. kuningasvedellä, suolahapolla, ammoniakilla ja kloorilla. Greenwood ja Earnshaw (1985) kuvaavat kirjassaan prosessin kemialliseen osuuteen kuuluvan mm. kuningasvettä, rautadikloridia ja ammoniumkloridia.

Energian kulutuksen kannalta louhinta, murskaus ja jauhatus sekä sulatus ovat kaikista eniten energiaa kuluttavia. Esimerkkinä Makwiro Platinumin sulatusprosessi, joka vaatii tehoa 12,5 MW. Sen konsentraatin sulatusnopeus on 10 tonnia/tunti. (Jones, 2005.) Edellä mainituissa vaiheissa prosessin energian kulutuksen minimointi hyvin tärkeässä roolissa

On otettava huomioon, että alla kuvattu prosessikuvaus on yksinkertaistettu. Siinä ei ole otettu huomioon esimerkiksi vaahdotuksen sekundäärisiä prosesseja, joissa käsitellään primäärisen prosessin vaahtoutumatonta seosta. Seuraavissa kappaleissa käsitellään yksittäisen prosessivaiheen tehokkuuteen vaikuttavia asioita, ei kokonaisen prosessipiirin kuvaa tai piiriin kuuluvia primäärisiä ja sekundäärisiä prosessilaitteita.

4.2. Louhintaa ennen suoritettavat mineralogiset kokeet

Ennen kuin kiveä aletaan louhia, suoritetaan sarja erilaisia analyyttisiä menetelmiä, jotta saataisiin selville, onko kivessä tarpeeksi metalleja hankkeen kannattavuuden taattavaksi. Käytetyimpiä analyysimenetelmiä tutkimuksissa ovat atomiabsorptiospektrometria (AAS) ja röntgenspektrometria (Lindholm et al, 1982). Perinteisempiä todentamismenetelmiä on gravimetrinen ja volumetrinen menetelmä sekä UV/VIS absorptiospektrometria (IAEA, 2005).

Tärkeimmät selvitettävät arvot ovat malmimineraalien määrät, raekoot ja yhdistemuodot joissa metallit ovat. Lisäksi jotkut metallit ovat piilossa muiden mineraalien kiderakenteissa ja ovat näin ollen havaittavissa vain analyyttisesti. Tämä pystytään suorittamaan esim. mikroanalysaattorilla, jolla tutkitaan mikroskooppisten rakenneosien kemiallista koostumusta. Sitä käytetään yleensä elektronipyyhkäisymikroskoopin yhteydessä. Röntgendiffraktiota käytetään mineraalien tunnistamiseen ja niiden kiderakenteellisten ominaisuuksien tutkimiseen.

Laboratoriossa suoritetaan vielä jatkotutkimuksia, joissa selvitetään mahdollisten harmemineraalien läsnäolo, sillä harmemineraalien tyyppi vaikuttaa prosessivaiheisiin. Tällä saadaan mahdollisesti parannettua lopullista prosessin saantoa. (Lindholm et al, 1982.)

Platinaryhmän metalleja voidaan myös määrittää käyttämällä erilaisia atomiytimiä tutkivia menetelmiä, kuten röntgenfluoresenssia, neutroniaktivaatioanalyysiä tai protoni-indusoitua röntgensäde-emissiota. Johtuen kuitenkin näytteen sisältämistä epäpuhtauksista, joudutaan yleensä tekemään useita esikäsittelyjä, jotta lopullinen analysointi antaisi luotettavan tuloksen. Näihin kuuluu näytteen sterilointi, happokäsittely, polttokäsittely, joka on pelkistävien olosuhteiden, korkean lämpötilan ja vettä poistavien reagenssien yhdistelmä, sekä sulattaminen litiumboraatteihin, natriumhydroksidiin tai natriumperoksidiin. Kun neutroniaktivaatioanalyysiä (NAA) käytetään, voidaan matriisista poistaa epähaluttuja vaikutuksia käsittelemällä matriisi säteilyllä ennen analyysiä Koska metalleja on yleensä näytteessä hyvin pieninä pitoisuuksina, pitää laitteiden toteamisrajat olla yleensä ng/g-luokkaa. (IAEA, 2005.)

Analyyseillä louhinnan ja tuotannon aikana pyritään varmistamaan metallien mahdollisimman korkea tuotanto sekä louhinnan jatkamisen suunta. IAEA:n (2005) mukaan platinan ja

palladiumin pitoisuuden ollessa yli 100 ng/g näytteiden koko on 10 - 50 g, jotta saataisiin mahdollisimman edustava analyysi. Näin ollen näytteitä pitää konsentroida jollain menetelmällä ennen analyysiä. Esimerkkinä olisi konsentrointi polttokäsittelyllä ennen analysointia AAS:lla tai NAA:lla. Kun platinametallien konsentraatio on näytteessä korkea, voidaan käyttää analyysinä suoraa analyysimenetelmää, kuten röntgenfluoresenssia. (IAEA, 2005.)

4.3. Louhinta

Louhintamenetelmän valinta vaikuttaa suuresti koko malmiesiintymän hyödynnettävyyteen. Menetelmän valinta on riippuvainen louhittavan malmin arvokkuudesta, eli paikasta ja pitoisuuksista. Maanalaisissa kaivoksissa malmin asennosta sekä muodosta riippuen, louhinta tavat voivat olla hyvin rajatut. Louhintamenetelmään vaikuttavat myös ympäristöasiat sekä käytettävä kalusto. Nämä kaksi asiaa ovat yleensä kytköksissä yllä mainittuihin paikkaan ja pitoisuuteen. Yleensä toiminta lähtee avolouhinnasta, jos malmi on lähellä pintaa, josta siirrytään maanalaiseen louhintaan, joka voi tulla avolouhintaa halvemmaksi tietyille syvyyksille tultaessa. (Lindholm et al, 1982; Rissanen, 2010.)

Louhintaa voi myös tehdä merenpinnan alla mutta sen teknisiin yksityiskohtiin tai muuhun ei ole tässä työssä perehdytty (Seedhouse, 2011). Varmaa on, että tulevaisuudessa tullaan sijoittamaan merenalaiseen tutkimukseen ja meren alaisen malmin hyödyntämiseen.

4.4. Murskaus ja jauhatus

Murskauksessa malmin rakenne rikotaan ja lopputuotteen kokoluokka on yleensä 5 - 20 mm. Murskausprosessi muodostuu yleensä piireistä, joissa massavirtaa jaetaan prosessissa eteenpäin menevien ja ylisuurten partikkeleiden kesken. Jakaminen suoritetaan seulomalla. Piirit koostuvat yleensä useammasta sarjassa olevasta murskaimesta ja seulasta. Näin muodostuneet murskauspiirit varmistavat sen, että jauhatusprosessiin ei tule liian suurta syötettä. Mineraalit eivät yleensä irtoa toisistaan murskauksessa, vaan se tapahtuu jauhamisprosessissa. (Lindholm et al, 1982; Rissanen, 2010.)

Kun murskaimesta tuleva partikkelikoko on lopulta tarpeeksi pientä, siirrytään jauhatukseen, joka hienontaa materiaalia pienempiin kokoluokkiin, mihin murskaimet eivät yleensä pysty. Platinametallien kannalta seulakoon 5 - 53 mikronia läpäiseville partikkeleille saadaan paras talteenottoprosentti vaahdotuksessa, noin 80 - 90 %. Kun seulan koko kasvaa, kasvavat myös vaahdotukseen menevien partikkeleiden koko. Suuremmilla partikkeleilla saadaan kuitenkin huonompi talteenottoprosentti, 105 mikronilla saadaan vain noin 40 % platinametalleista talteen. (Anyimadu ja Rule, 2007.)

Jauhaminen voidaan suorittaa joko kuiva- tai märkäjauhatuksena. Märkäjauhaminen on yleisempää, tällöin saadaan lietemäinen syöttö kiintoaineen erotteluun, joka yleensä tehdään märästä massavirrasta, esimerkiksi magneettierottelussa. Lisäksi veden lisääminen jauhettavaan materiaaliin vähentää energian kulutusta jauhamisprosessissa. (Napier-Munn ja Wills, 2006.) Napier-Munnin ja Willsin (2006) mukaan energian kulutuksen väheneminen saattaa johtua partikkeleiden halkeamissa olevasta nesteestä, joka absorboi energian itseensä, sen sijaan että atomien sidosten energian vapautuisi muille sidoksille tehden niistä vahvempia. Tämä vapautuvan energian siirtyminen sidoksiin voidaan estää käyttämällä esimerkiksi vettä, joka voi tunkeutua partikkeleissa oleviin halkeamiin ja heikentää atomien välisten sidosten vahvuutta sekä kuten edellä mainittu, absorboi vapautuvan energian.

4.5. Kiintoaineen erottelu

Murskaamisen ja jauhamisen jälkeen massavirta johdetaan kiintoaineen erotteluun. Erotusmenetelmiä on esimerkiksi hydrosykloni -tyyppiset tiheyteen ja massaan perustuvat gravimetriset erottelumenetelmät ja magneettinen erottaminen.

Gravimetrisessä erottelussa voidaan käyttää sentrifugeja, laskeuttimia, selkeyttimiä ja sykloneita. Dense Medium Separation, tästä eteenpäin DMS, on hyvin tehokas erottelumenetelmä platinaryhmän metallien kanssa. Niitä on hyvin pienissä pitoisuuksissa malmissa ja näin ollen muuta metallia on hyvin paljon suhteessa platinametalleihin. Koska platinametalleja sisältävät mineraalit ovat muita mineraaleja yleensä paljon raskaampia, niiden erottaminen on helppoa, kun käytetään sopivan tiheyden omaavaa fluidia. (Ruff, 1980.) DMS on painovoimaan perustuva konsentrointimenetelmä. Sen ideana on erottaa aineita toisistaan tiheyserojen perusteella suuren tiheyden omaavassa nesteessä, joka on joko orgaaninen tai epäorgaaninen. Perinteisiä DMS laitteita käytetään malmeissa, joissa on joko

hyvin paljon arvokasta metallia tai sivukiveä, jolloin erotettavien massavirtojen määrät ovat suuret. DMS:n etuna on hyvin tehokas erotuskyky aineille, joilla on vain pieni tiheysero, ja erotustiheyden muuttamisen helppous. Haittapuolena on hinta; menetelmä on kallis. (Nagaraj, 2010.) Etenkin osmiumille ja iridiumille, niiden suurien tiheyksien ja pienen tiheyseron takia, tämä menetelmä sopii erittäin hyvin. DMS:n ero laskeutuksen ja/tai sakeutuksen välillä on siinä, että DMS:n tyyppejä on hyvin erilaisia, ja ne luokitellaan staattisiin tai dynaamisiin. Tyyppi riippuu syöttönopeudesta, syötössä olevien partikkeleiden koosta, fluidiin uppoavien ja siinä kelluvien massojen suhteesta. DMS:ssa voidaan käyttää magneettista erottelua samalla, toisin kuin suurissa laskeutus- tai sakeutusaltaissa. (Sastry ja Hogg, 1998.) Sakeutuksesta myöhemmin lisää kohdassa kuivaus ja vedenpoisto.

Magneettisessa erotusmenetelmässä saadaan erotettua platinaryhmän metallit ferromagneettisista materiaaleista. Tämä on mahdollista siksi, että kaikki kuusi ryhmän metallia ovat paramagneettisia eli niiden magneettiset ominaisuudet ovat hyvin paljon heikompia kuin esim. ferrometalleilla. Kuitenkin platina, palladium ja rodium muodostavat useita ferromagneettisia seoksia rautaryhmän metallien ja mangaanin kanssa. Tästä syystä louhintapaikasta joudutaan tekemään analyysejä kyseisten yhdisteiden läsnäolon varalta, muuten magneettierottelussa hyödyllisiä metalleja joutuu hukkaan. Magneettierottelu voidaan tehdä joko märästä tai kuivasta materiaalista. (Albert ja Rubin, 1971.)

4.6. Vaahdotus

Vaahdotuksessa pienet mineraalirakeet rikastetaan lietteessä siten, että tietyt mineraalit kiinnittyvät lietteeseen synnytettäviin ilmakupliin ja nousevat pinnalle, kun taas toiset eivät kiinnity ja uppoavat pohjalle lietteeseen. Kupliin tarttuvat partikkelit nousevat nesteen pinnalle ja muodostavat rikastevaahtoa, josta platinametallit ovat helppoja kerätä pois. (Hukki, 1964.)

Vaahdotettaessa platinaryhmän metalleja lietteeseen lisätään kemikaaleja, jotka heikentävät sivukivien pintojen hydrofobisuutta, toisin sanoen sivukivistä tehdään hydrofiilisiä. Näillä kemikaaleilla voidaan estää muita kuin platinametalleja sisältäviä mineraaleja joutumasta rikastevaahtoon. (Goodbody, 2011.) Ksantaatit ovat ksantaattihapon suoloja tai estereitä. Ksantaatin kemiallinen kaava on $ROCS_2^-M^+$, jossa R on alkyyliryhmä ja M on metalli (Na^+, K^+). (IUPAC, 2012.) Niitä voidaan lisätä seokseen, kun halutaan vaahdottaa sulfideja,

oksideja ja metalleja sisältäviä karbonaatteja sekä teollisuusmineraaleja, kuten fosfaatteja ja fluorisälpää. Huono puoli ksantaattien käytössä on se, että sulfideja ja oksideita samanaikaisesti vaahdotettaessa oksidit eivät kulkeudu vaahtoon ja saattavat joutua jätevirtaan, ellei toisentyyppistä kerääjäkemikaalia lisätä seokseen. (Goodbody, 2011.) Ksantaatien sijasta voidaan käyttää myös selektiivisempiä yhdisteitä sulfaattien, oksidien tai muiden metallien, esimerkiksi kuparin ja nikkelin suhteen, kuten ditiofosfaatteja (Bulatovic, 2007). Yleisesti erittäin sulfidipitoisen platinametallimalmin vaahdotuksen ominaisuudet ovat hyvin riippuvaisia yksittäisten sulfidimineraalien määrästä malmissa, sekä siinä olevan hydrofobisen harmemineraalin luonteen sekä esiintyvyyden suhteesta. Jokaisella sulfidimineraalilla, jotka ovat platinametalleja sisältäviä, esimerkiksi magneettikiisulla, rikkikiisulla ja pentlandiittilla, on erilaiset vaahdottamisen ominaisuudet jossain vaiheessa vaahdotusprosessia. Selektiivisyys sulfidimineraalien ja harmemineraalin välillä on periaatteessa suhteellisen heikko. Tästä syystä useimmissa tapauksissa hydrofobisten harmemineraalien hydrofobisuuden vaimentajia täytyy käyttää; toisin sanoen niistä täytyy tehdä hydrofiilisempiä. (Bulatovic, 2010.)

Magneettikiisu on suhteellisen hitaasti vaahtoutuva mineraali: erityisesti kiderakenteeltaan monokliininen magneettikiisu vaahtoaa hitaasti. Tämän tyyppinen kiderakenne on yleinen magneettikiisussa. Magneettikiisun vaahtoutuvuus vähenee, kun käytetään yllä mainittuja harmemineraalien hydrofobisuuden vaimentajia, esimerkiksi guarkumia ja dekstriiniä. Sen vaahtoutuvuutta saadaan lisättyä käyttämällä pieniä määriä kuparisulfaattia $CuSO_4$. Pentlandiitti ja kuparikiisu vaahtoutuvat hyvin, kun käytetään ksantaatteja. Kaikista huonoin sulfidimineraali vaahdotuksessa on violariitti, ja se aiheuttaa suurta häviötä platinametalleille rikastehiekkaan vaahdotusprosessissa. (Bulatovic, 2010.)

Rikastevaahdon platinametallien pitoisuus vaikuttaa merkittävästi jatkokäsittelyyn. Koska platinametalleja saadaan yleensä sivutuotteena, esimerkiksi kupari- ja nikkelikaivoksilta, on vaahdotuksessa tässä tapauksessa paljon enemmän näitä kahta metallia ja niiden erilaisia yhdisteitä kuin platinametalleja yhteensä. Tästä syystä oikean kemikaalin käyttö on ratkaisevassa asemassa platinametallien talteenoton kannalta. Bulatovicin (2010) mukaan käyttämällä vaahdotuksessa natriumamyyli- ja natriumisobutyyliksantaatteja saadaan vaahdotuksen talteenottoa parannettua huomattavasti. Lisäksi merkaptaanin käyttö ksantaattien kanssa parantaa vielä entisestään talteenottoa.

Jos vaahdotukseen tulevassa syötteessä on paljon kromia, se aiheuttaa negatiivisia vaikutuksia hydro- ja pyrometallurgisiin prosessivaiheisiin. Kromimineraaleissa ei ole juuri ollenkaan platinametalleja sisältäviä sulfideja: ne alentavat vaahdon laatua, heikentävät platinametallien vaahdotusta ja kuluttavat vaahdotuksessa käytettäviä kemikaaleja hyvin paljon. Lisäksi kromia kulkeutuu hyvin paljon vaahtoon. Bulatovicin (2010) mukaan platinametallien talteenottoa voidaan parantaa huomattavasti käyttämällä tilanteeseen parasta mahdollista ksantaattia ja kromimineraalien aktiivisuuden vaimentajia.

Veden pH:lla on myös hyvin suuri merkitys. Tähän tulokseen on päätynyt Muzenda (2010) tutkimuksessaan, ja toteaa että pH:n noustessa yli 7, putoaa vaahdotuksen talteenottoprosentti. Kun pH on yli 7, alkaa veteen saostua metallihydroksideja. Pohjalle vajotessaan nämä kiintoaineet vetävät platinametalleja mukanaan. Vaahdotuksessa käytettävän veden lähteen pitää olla tarkkaan mietitty, sillä veden laatu vaikuttaa myös konsentraatin talteenottoon. (Muzenda, 2010.) Kierrätysveden laadun parantaminen ja sivukiven poisto on suositeltavaa, sillä sivukiveä kerääntyy käytettävään veteen ja huonontavat saatavan vaahdon laatua ja määrää. Muzendan (2010) mukaan liuenneet kiintoaineet ovat vedessä läsnä kolloidisina partikkeleina ja saattavat jäädä veteen joko vapaina partikkeleina tai tarrautuneina mineraalien pintoihin ja muodostaa hydrofiilisen kalvon. Näin muodostunut hydrofiilinen mineraalipartikkeli poistuu pintaan kosketuksessa olevasta vaahdosta ja jää veteen.

Muzenda (2010) toteaa tutkimuksessaan, että myös veden johtokyvyllä on vaikutusta konsentraatin talteenottoon. Tutkimuksessaan hän päätyi siihen tulokseen, että putkistovedellä, jonka johtokyky on 100 µs/cm, oli paras talteenottoprosentti kaikille ryhmän metalleille. Todennäköisesti tämä johtuu vedessä olevista varautuneista ioneista, jotka haittaisivat vaahdotusprosessia. Johtokyky kasvaa ionien konsentraatioiden kasvaessa.

Tutkimuksensa lopussa Muzenda (2010) suosittelee, että kierrätysveden ja putkistoveden yhdistelmää käytetään vaahdotusprosesseissa. Vesiseosta pitää kuitenkin puhdistaa, sillä vaahdotusprosessiin kertyy lopulta suuret määrät sivukiveä. Puhdistusprosessilla myös säädetään vaahdotukseen kulkeutuvan veden kokonaistilavuusvirtaa. (Muzenda, 2010.)

Vaahdotuksessa voidaan käyttää mekaanista sekoitusta prosessin nopeuden tehostamiseksi. Deglon (2005) toteaa työssään, että mekaanisen sekoitustehon nostaminen vaahdotuksessa yleisesti parantaa platinamalmin vaahdottamisen nopeutta mutta pienentää vaahdossa olevan konsentraatin laatua. Laadun huonontuminen todennäköisesti johtuu sekoitustehon kasvamisen aiheuttamisista turbulenttisista virtauksista, jotka vaikuttavat partikkeleiden ja

kuplien välisiin vuorovaikutuksiin, huonosti vaahtoutuvista partikkeleista tai kelluvasta harmemineraalista. Koska platinametalleja on kuitenkin hyvin pienissä määrin, miljoonasosina vaahdotuksessa, vaikuttaa kaikki ylimääräinen harmemineraali hyvin suuresti konsentraatin laatuun. (Deglon, 2005.)

Sekoitustehokkuuteen vaikuttaa sekoittimen muoto ja pyörimisnopeus sekä sekoittimen muodon aiheuttamat virtaukset. Deglonin (2005) mukaan vaahdotuksen talteenotto kasvaa jyrkästi kun, sekoittimen kierrosnopeus kasvaa, tiettyyn rajaan asti. Raja on riippuvainen syötön koostumuksesta. Syyksi hän tarjoaa sitä, että suurempi kierrosnopeus aiheuttaa enemmän kuplien ja partikkeleiden välisiä kontakteja, mutta korkeilla kierroslukemilla syntyy myös enemmän kupla-partikkeli yhdistelmän hajoamisia, mikä johtuu turbulenttisuuden kasvusta. (Deglon, 2005.)

Pyke et al (2003) käyttivät tutkimuksessaan 6-siipistä halkaisijaltaan 0,048 m olevaa Rushton-turbiinia tankissa, jonka tilavuus oli 2,25 dm^3. Heidän mukaansa suurilla kierrosnopeuksilla syntyvien partikkelikuplakontaktien kasvanut määrä ei riitä peittämään kasvaneen turbulenttisuuden ja syntyneiden voimien aiheuttaman partikkelin ja kuplan sidoksen välisen epävakauden aiheuttamaa häviötä. Tämä pätee karkeammille partikkeleille paremmin kuin muille, ja tällä tavalla sekoitusta käyttämällä saadaan eniten keskikokoisia partikkeleita kerättyä vaahtoon. (Pyke et al, 2003.) Koska keskikokoisia partikkeleita on yleensä aina eniten, saadaan niitä tällöin myös otettua talteen eniten. Tästä syystä partikkelikokojakauman pitäisi olla hyvin keskelle painottunut, mikä pitää ottaa huomioon jauhatusprosessissa. Koska pieniä ja suuria partikkeleita jää osaksi pois rikastevaahdosta, täytyy niille tällöin olla jatkovaahdotusprosessi, jossa ei käytetä sekoitusta, tai jokin muu metodi, jotta nämä partikkelit saataisiin talteen.

4.7. Vedenpoisto ja kuivaus

Vedenpoistossa ja kuivauksessa on tarkoitus poistaa vaahdotuksesta saatavasta massasta mahdollisimman paljon nestettä, jotta sulatusvaiheessa ei kuluisi energiaa turhan nesteen poistamiseen. Prosessivaihtoehtoja on erilaisia, esimerkiksi sakeuttaminen, sekä erilaiset suodatuksen muodot. Sakeuttimesta saatavan tuotteen voi vielä tarvittaessa suodattaa ja sen jälkeen kuivata termisesti (Bateman Engineering N.V., 2011.) Sakeuttimia on neljää eri tyyppiä: perinteinen, high density, high rate ja ultra high rate. Sakeuttimen päätehtävänä on

konsentroida lietteessä olevaa kiintoainetta painovoimalla toteutetun laskeutuksen avulla. Sakeuttimen toiminta perustuu tasapainossa olevaan ainetaseeseen, eli sakeuttimeen syötetään ainetta samaa nopeutta kuin sieltä tulee ainetta ulos. (Dahlström et al, 1997.) Suodatukseen voidaan käyttää erityyppisiä vakuumisuodatustapoja, kuten nauhasuodatusta, tai jatkuvaa painesuodatusta (Bateman Engineering N.V., 2011).

Perinteisessä sakeuttimessa on mahdollista flokkulanttien käyttö, tosin laite toimii myös ilman niitä. Tässä sakeutustavassa ovat alivirtauksen tiheys ja läpivirtaus suuri. Tuote syötetään syöttökaivoon, josta se tulee altaaseen jo laskeutuneiden kiintoaineiden yläpuolelle. (Spiller, 2002.)

High density -tyyppisessä sakeuttimessa pidennetään kiintoaineiden viipymisaikaa. Flokkulanttien käyttö tämän tyyppisessä sakeuttimessa on pakollista. High density -sakeuttimen nimi tulee alitteen suuremmasta tiheydestä, joka saattaa olla 10 - 12 % korkeampi kuin perinteisessä sakeuttimessa. Syöttö tulee laskeutuneiden kiintoaineiden alueelle. (Spiller, 2002.)

High rate -tyyppisen sakeuttimen kapasiteetti on 2 - 8 kertaa suurempi kuin perinteisellä sakeutimella, tästä syystä sakeutintyypin nimi on high rate. Kuten edellisessä sakeutintyypissä, myös tässä on tärkeää käyttää flokkulantteja. High rate -tyyppinen sakeutin päästää vähemmän kiintoainetta ylivirtaukseen, ja sillä on pienempi alitteen tiheys kuin perinteisellä sakeutusmenetelmällä. Huonona puolena tälle tyypille on, että se tarvitsee jatkuvaa valvontaa vikatilanteiden välttämiseksi. (Spiller, 2002.)

Ultra high rate -tyyppisessä sakeuttimessa on vähemmän liikkuvia osia kuin yllä mainituilla. Lisäksi siinä kierrätetään syöttövirtaa sisäisesti, säästäen flokkulantin määrää sekä tarvittavaa syöttövirtaa. Yleensä ylite ei ole kovin sameaa ja alitteella on suuri tiheys. Suurin etu muihin sakeuttimiin on kuitenkin sen kapasiteetti. Vaikka tämän tyyppisellä sakeuttimella on halkaisijan koko 33 - 50 % siitä, mitä high rate -tyyppisen halkaisija on, sen kapasiteetti on silti yhtä suuri. Tästä syystä tämän tyypin nimi on ultra high rate. (Spiller, 2002.)

Kaikissa suodatuksen muodoissa on tärkeää suodatinmateriaalin oikea valinta, sillä suodattimen pinnan ominaisuudet vaikuttavat hyvin paljon lopputulokseen. Veden poistamisen ja kuivattamisen ero on siinä, että veden poistossa massaan jää vielä prosessin jälkeen vettä. Tämän jäännösveden poistaminen voidaan tehdä käyttämällä termistä kuivatusta.

Kuivaukseen tarkoitettuja laitteita on hyvin monenlaisia ja niiden käyttötarkoitus vaihtelee kuivaimeen syötettävän materiaalin ominaisuuksien mukaan. Borden ja Levyn (2006) mukaan flash-kuivaimet ovat sopivia rakeisille, jauhemaisille, tahnamaisille ja kiteisille tuotteille. Viipymäaika flash-kuivaimissa on hyvin lyhyt, ja tämän tyyppistä kuivainta käytetään poistamaan erityisesti poistamaan pintakosteutta. Flash-kuivaimet ovat Borden ja Levyn (2006) mukaan käytössä useissa kaivosalan haaroissa. Rakenteeltaan flash-kuivaimet ovat yksinkertaisia ja, niillä on alhaiset käyttökustannukset. Toinen kaivosteollisuuden käyttämä kuivaustyyppi on spray-kuivaus (Mujumdar, 2006). Spray-kuivaus on erittäin tärkeä sovellus, etenkin vaahdotuksen konsentraatin kuivauksessa. Mujumdarin (2006) mukaan spray-kuivaus voi korvata perinteisen vedenpoistomenetelmän, jota seuraisi kuivaus rumpukuivaimessa tai polttouunissa. Spray-kuivauksella vaahdotuksen konsentraatti voidaan kuivata alle 0,5 % kosteuspitoisuuteen. Tämä on tärkeää, jos kuivattava materiaali sulatetaan käyttämällä liekkisulatusta. (Mujumdar, 2006.) Kuivauksessa poistettava vesi myös vähentää sulatusuunissa muodostuvaa vesihöyryn määrää.

4.8. Sulatus

Koska metalleilla on suuri ominaislämpökapasiteetti ja sulamislämpö, tarvitaan niiden muuttamiseen kiinteästä nesteeksi hyvin paljon energiaa. Koska käytetty energia sitoutuu aineeseen, joka kuljettaa energian pois, on sulan massan vapautuvan lämmön talteenotto ja hyödyntäminen erittäin tärkeää, jotta prosessin tehokkuutta saataisiin parannettua ja kustannuksia laskettua. Sulatusprosessi onkin murskaamisen ja hienontamisen ohella suurimpia energian kuluttajia koko jalostusprosessissa.

Tässä vaiheessa prosessia vaahdotuksesta saatu platinametallirikaste muutetaan yhtenäiseksi nestemäiseksi massaksi. Sulatusprosessissa kuivauksesta tullut aine syötetään sulatusastiaan, jossa poistuu pii, rauta ja rikkiä. Syötettävä kiintoaine voi sisältää seuraavia: platinametalleja, kuparia, nikkeliä, rautaa, hopeaa, kultaa, kobolttia, rikkiä ja kromia. (Crundwell et al, 2011.) Platinametallien pitoisuus on 1000 - 2000 g/tonnia sulaa massaa. Tyypillinen sulatettu massa koostuu Crundwell et al (2011) mukaan seuraavasti: 45 - 49 % Ni, 28 - 30 % Cu, 1,5 - 3 % Fe, 0,5 % Co ja 15 - 23 % S. Kuumennukseen käytetään kolmea perusmenetelmää: kaikki sähköön perustuvia, jotka ovat käytössä teollisessa käytössä. Sulatuksessa voidaan myös

käyttää liekkisulatusta, joka on perin kehitetty kuparin sulatukseen. (Crundwell et al, 2011; Griffith, 2009; Aspola et al, 2012.)

Liekkisulatuksessa kiintoaine kuivataan ennen sulatusuuniin syöttämistä. Kuivattu kiintoaine johdetaan liekkisulatusuuniin, jossa se sulatetaan ja hapetetaan, jolloin saadaan korkea-laatuista metallikiveä, kuonaa ja poistokaasua, joka sisältää rikkidioksidia. Käytettävä prosessi-ilma on happirikastettua. Metallikivi otetaan säännöllisesti sulatusuunista ja jauhetaan. (Aspola et al, 2012.)

Induktiosulatuksessa sulatusastian lämpötilaa säädetään suurtaajuisella vaihtovirralla. Jäähdytys toteutetaan ympäröivällä vesijäähdytetyllä kuparikelalla. (Griffith, 2009.)

Elektronisädesulatuksessa käytetään lämpöä kestävää katodia, jonka elektroneita kiihdytetään vakuumissa suurjännitteisellä tasavirralla. Nämä elektronit johdetaan sulatettavaan metalliin, josta tulee anodi, korkeaa lämpöä kestävään säiliöön. Elektronisädettä ohjataan magneettikentällä. Tällä menetelmällä saadaan aikaiseksi lämpötiloja, jotka ovat yli 2100 ℃. (Griffith, 2009.)

Valokaarisulatuksessa sähköjännitettä johdetaan argonkaasussa volframi-katodin ja sulatettavan metallin välillä. Sulatettava metalli on vesijäähdytetyn kuparianodin päällä. Tasavirran jännite on välillä 50 - 80 V ja virta tuhansia ampeereita. Koska volframilla on korkea sulamispiste, 3422 ℃, sitä voidaan käyttää kaikkien kuuden metallin sulattamiseen. (Griffith, 2009.)

Suurille määrille, 1 - 20 kg platinaa tai palladiumia, induktiokuumennus on nopein ja tehokkain. Korkeammassa lämpötilassa sulaville iridiumille ja rodiumille induktiokuumennus ei kuitenkaan ole sopivin. Näille käytetään arkkisulatusta, yleensä iridium ja rodiumin määrä on vähemmän kuin 1 kg (Griffith, 2009.) Seuraavalla sivulla olevaan taulukkoon on koottu sulatusprosessin kannalta oleellisia tietoja.

Taulukko I Platinaryhmän metallien termisiä ja fyysisiä ominaisuuksia. (Haynes et al, 2013, kohdat 6 ja 12.)

	Platina	Palladium	Iridium	Osmium	Rutenium	Rodium
T_{fus} [℃]	1768,2	1554,8	2446	3033	2333	1963
T_b, 1 atm [℃]	3825	2963	4428	5008	4147	3695
ρ_L [kg m^{-3}]	19 770	10 380	19 000	20 000	10 650	10 700
ρ_S, 25℃ [kg m^{-3}]	21 500	12 000	22 560	22 590	12 100	12 400
c_p [J kg^{-1} K^{-1}]	133	244	131	130	238	243
ΔH_{fus} [kJ mol^{-1}]	22,175	16,74	41,12	57,85	38,59	26,59

Sulatuksesta tuleva massa jäähdytetään hitaasti hapen läsnä ollessa, jotta saataisiin rikkipitoisuutta metallikivessä pienennettyä poistamalla se rikkidioksidina. Jäähdytyksen jälkeen massa vielä murskataan, esimerkiksi leukamurskaimissa, jota seuraa jauhatus, joka voidaan suorittaa esimerkiksi sarjalla kuulamyllyjä. Tämän prosessin jälkeen voidaan jauhettu materiaali viedä vielä magneettierottimen läpi, jotta saataisiin varmasti kaikki magneettiset yhdisteet pois. (Seymour et al, 2007.) Konsentraatin sulatusnopeus vaihtelee noin 10 - 100 t/h. Outokummun liekkisulatus pystyy sulattamaan 135 - 180 t/h konsentraattia. (Jones, 2005.)

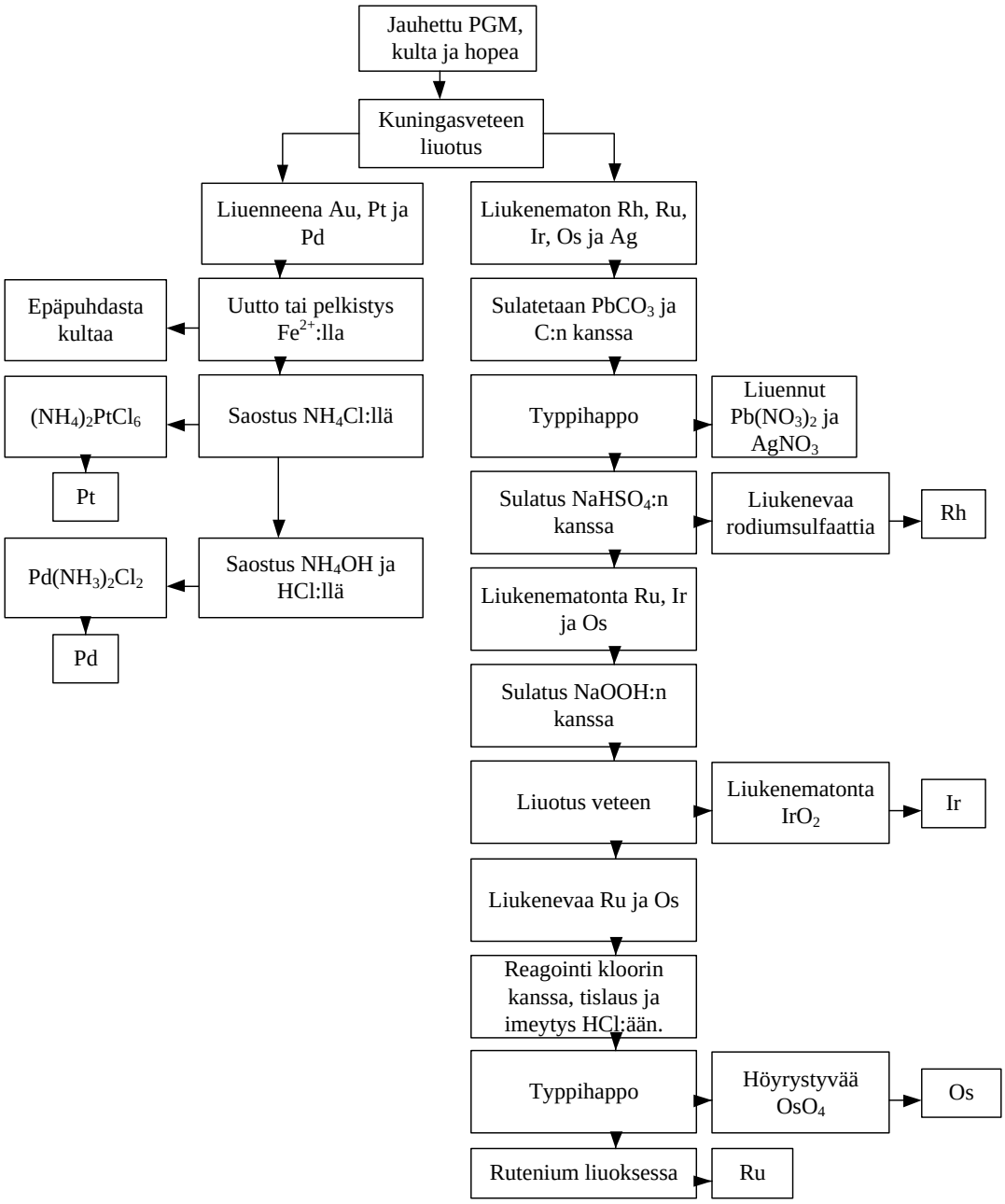
4.9. Metallien kemiallinen erottelu

Sulatuksesta tuleva massa sisältää kuparia, nikkeli, kobolttia ja platinaryhmän metalleja. (Seymour et al, 2007). Kuten edeltävässä kappaleessa kerrottiin, tuote murskataan ja jauhetaan hienoksi jauheeksi, joka liuotetaan kuningasveteen. Reaktiossa syntyvät tuotteet näkyvät yhtälöissä 1 - 3. Kemiallisen käsittelyn prosessivaiheet on kuvattu seuraavalla sivulla olevassa lohkokaaviossa, kuva 3.

$$\mathrm{Au_{(s)} + 4\ HCl_{(aq)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow HAuCl_{4(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} + NO_{(aq)}} \quad (1)$$

$$\mathrm{3\ Pd_{(s)} + 12\ HCl_{(aq)} + 2\ HNO_{3(aq)} \rightarrow 3\ H_2PdCl_{4(aq)} + 4\ H_2O_{(l)} + 2\ NO_{(aq)}} \quad (2)$$

$$\mathrm{3\ Pt_{(s)} + 18\ HCl_{(aq)} + 4\ HNO_{3(aq)} \rightarrow H_2PtCl_{6(aq)} + 8\ H_2O_{(l)} + 4\ NO_{(aq)}} \quad (3)$$



Kuva 3. Platinametallien puhdistus kemiallisesti Lähtöaine on hienonnettua sulatuksesta saatavaa kiintoainetta. (Seymour et al, 2007.)

Tällöin erottuvat kulta, platina ja palladium, jotka liukenevat ja loput eli kupari, nikkeli, koboltti, rutenium, rhodium, iridium osmium ja hopea jäävät kiinteään faasiin. Tämän jälkeen faasit erotetaan, ja nestefaasi uutetaan tai pelkistetään Fe^{2+}:lla, jolloin erottuu epäpuhdas kulta. Kullan erottamisen jälkeen nestefaasi saostetaan ammoniumkloridilla, jolloin syntyy $(NH_4)_2PtCl_6$. Tästä yhdisteestä saadaan erotettua platina kalsinoimalla sakka, joka käy läpi vielä oman puhdistusprosessinsa, yhtälö 4.

$$(NH_4)_2PtCl_{6(s)} + CaCO_{3(s)} \xrightarrow{Lämpöä} Pt_{(s)} + CaO_{(s)} + CO_{2(g)} + 2\ NH_4Cl_{(g)} + 2\ Cl_{(g)} \qquad (4)$$

Ammoniumkloridin lisäämisen jälkeen, kun platina on erotettu, lisätään ammoniumhydroksidia ja suolahappoa, jolla saostetaan palladium. Syntyvä yhdiste on $Pd(NH_3)_2Cl_2$, yhtälö 5.

Palladium saadaan erotettua kalsinoimalla, yhtälö 5, jolloin saadaan epäpuhdasta palladiumsakkaa, joka täytyy vielä puhdistaa kalsiumista, esimerkiksi vedellä.

$$(NH_3)_2PdCl_{2(s)} + CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\text{Lämpöä}} Pd_{(s)} + CaO_{(s)} + CO_{2(g)} + 2\ NH_{3(g)} + Cl_{2(g)} \qquad (5)$$

Kun palladium, platina ja kulta ovat liuenneet kuningasveteen, erotetaan faasit ja jäljelle jäänyt kiinteä aine sulatetaan $PbCO_3$:n ja hiilen kanssa. Seos jäähdytetään ja jauhetaan, ja syntyneeseen faasiin lisätään kuumaa typpihappoa. Tällöin muodostuu $Pb(NO_3)_2$ ja $AgNO_3$, jotka ovat liuenneena nestefaasiin.

Faasit erotetaan ja kiinteä jäljelle jäänyt faasi sulatetaan $NaHSO_4$ kanssa, yhtälö 6. Tästä syntyy rodiumsulfaattia, joka liukenee veteen. Tätä seuraa monivaiheinen liuotus ja uudelleen kiteytysprosessi, josta saadaan puhdasta rodiumia. Tähän tarvitaan monivaiheinen liuotus ja uudelleenkiteytysprosessi.

$$2\ Rh^{3+}{}_{(s)} + 3\ NaHSO_{4(aq)} \rightarrow Rh_2(SO_4)_{3(aq)} + 3\ Na^+{}_{(aq)} + 3\ H^+{}_{(aq)} \qquad (6)$$

Rodiumin erottamisesta jäljelle jäänyt kiinteä faasi sulatetaan NaOOH:iin 500℃ lämpötilassa, yhtälö 7. Jälleen jäähdytetään ja jauhetaan, saatuun jauheeseen lisätään vettä, jolloin saadaan veteen liukenematonta iridiumdioksidia, IrO_2. (Seymour et al, 2007.)

$$Ir^{2+}{}_{(aq)} + NaOOH_{(aq)} \rightarrow IrO_{2(s)} + Na^+{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad (7)$$

Se voidaan kuitenkin liuottaa kuningasveteen, josta se saostetaan ammoniumkloridilla, epäpuhtaana ammoniumheksakloroiridaattina(IV), $(NH_4)_2IrCl_6$.

Suola erotetaan nesteestä, ja puhdistetaan liuottamalla yhdiste uudelleen ja saostamalla epäpuhtaudet pois sulfideina. Typpihappoa ja ammoniumkloridia käytetään puhdistamaan ammoniumheksakloroiridaatti epäpuhtauksista. Puhdistettu yhdiste poltetaan ja pelkistetään vedyllä, jotta saataisiin puhdasta iridium-metallia, yhtälö 8.

$$(NH_4)_2IrCl_{6(s)} + 2\ H_{2(g)} \rightarrow Ir_{(s)} + 2\ NH_{3(g)} + 6\ HCl_{(aq)} \qquad (8)$$

Nestefaasi, josta iridium on erotettu, sisältää liuennutta natriumrutenaattia ja natriumosmaattia. Näihin suoloihin kun lisätään klooria, saadaan höyrystyviä tetraoksideja, yhtälöt 9 ja 10.

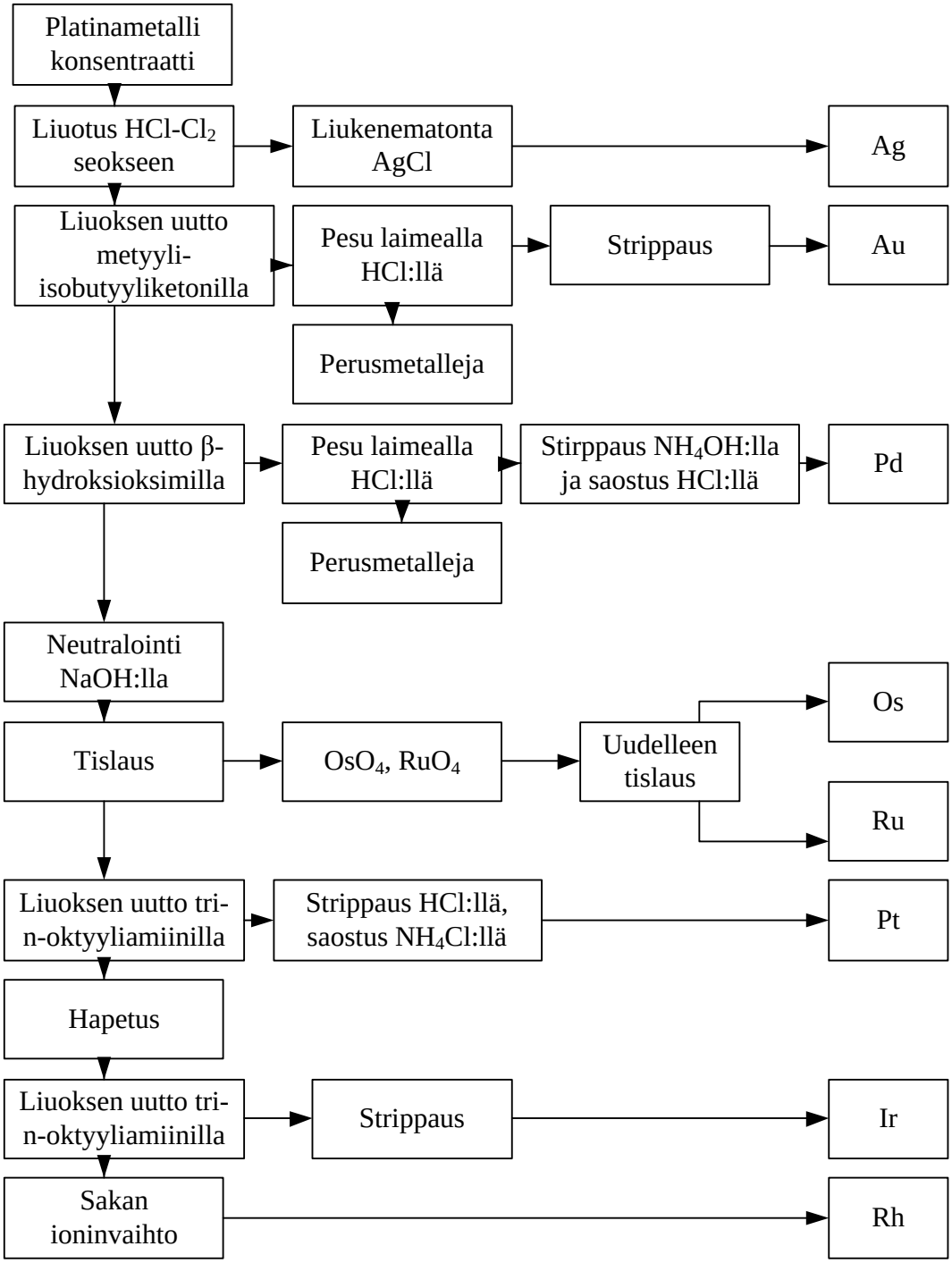
$$Na_2RuO_{4(aq)} + Cl_{2(g)} + 2\,e^- \rightarrow [RuO_4]^{2-}{}_{(g)} + 2\,NaCl_{(aq)} \qquad (9)$$

$$Na_2OsO_{4(aq)} + Cl_{2(g)} + 2\,e^- \rightarrow [OsO_4]^{2-}{}_{(g)} + 2\,NaCl_{(aq)} \qquad (10)$$

Nämä tetraoksidit erotetaan tislaamalla ja absorboimalla suolahappoon. Tämän jälkeen osmium voidaan erottaa ruteniumista keittämällä saatua klooripitoista seosta typpihapon kanssa. Kuumennuksessa erottuu höyrystyvää osmiumtetraoksidia, OsO_4, josta osmium saadaan erotettua hapesta, yhtälöt 16 - 18. Koska ruteniumin on liuenneena liuoksessa, saadaan se erotettua ja puhdistettua erikseen osmiumista. Jatkokäsittelyllä saadaan hajotettua rutenium ja happi erikseen tetraoksidista, yhtälö 19. (Seymour et al, 2007.)

Perinteisen jalostusprosessin ongelmana on se, että mikään yksittäinen liuotus-uudelleenkiteytys vaihe ei anna täydellistä metallien erottumista. Sekalaista saostamista tapahtuu, ja kiteen muoto aiheuttaa suodinväliaineen tukkeutumista. Tästä syystä tarvitaan useita kertoja toistettava pesu ja suodatus -vaihe, joka pidentää prosessia ja on työläs. Lisäksi erilaisia kemikaaleja kuluu paljon koko prosessin aikana. Myös eri kemikaalien varastointi täytyy ottaa huomioon. Osa reaktiotuotteista on hyvin myrkyllisiä, kuten OsO_4, jolloin turvallisuustekijät täytyy huomioida erityisen tarkasti.

Toinen prosessi, jota on suunniteltu korvaamaan perinteinen käsittely, on liuotinuutto-tekniikka (Seymour et al, 2007.) Sen ideana on laimean metalleja sisältävän nesteliuoksen käsittely sopivalla uuttoaineella, yleisimmin amiinilla tai oksimilla, jonka jälkeen syntynyt seos liuotetaan veteen sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen. Tällöin metalli-ioni muodostaa komplekseja uuttoaineen kanssa, ja näin liukenee orgaaniseen faasiin. Koska orgaaninen faasi ja vesifaasi ovat toisiinsa liukenemattomia, saadaan ne erotettua toisistaan. Orgaaniseen faasiin lisäämällä toista vesipohjaista komponenttia, voidaan metalli-ionit siirtää takaisin vesifaasiin, josta metallit saadaan otettua talteen. Alla on esitetty prosessin lohkokaavio kuvassa 4.



Kuva 4. Liuotinuutto-tekniikan mukainen lohkokaavio. (Seymour et al, 2007).

Liuotinuutto-tekniikalla voidaan yksittäiset metallit erottaa toisistaan käyttämällä sopivia liuottimia. Sillä on kuitenkin suhteellisen korkeat käyttökustannukset, mikä johtuu monista erilaisista tarvittavista liuottimista, talteenoton tarvitsemista materiaaleista ja orgaanisten liuosten tarvitsemasta varastointitilasta. Haittapuolena tälle menetelmälle on liuottimen mahdollisesti tarvittava regenerointi, käytetyn liuottimen vaihtaminen uuteen ja vanhan hävitys. Tämä tekniikka kuitenkin saattaa tulla halvemmaksi tulevaisuudessa, koska liuottimet

kehittyvät ja jalometallien viipymisaika prosessissa on pienempi kuin perinteisessä menetelmässä. (Seymour et al, 2007.)

Kaikki liuotinuuttoprosessit perustuvat platinaryhmän metallien kloorikomplekseihin. Tämä johtuu platinametallien kloorikompleksien hyvästä liukenemiskyvystä. Oikean liuottimen valinta on riippuvainen metallin kemiasta nestefaasissa, koska liuotusprosessissa pitää ottaa huomioon kompleksi-ionien luonne ja pelkistymisalttius.

Platinaryhmän metallit muodostavat pysyvämpiä komplekseja kuin perusmetallit. Vakaimmat platinametallien kompleksit ovat niitä, joilla on raskaammat elektronin luovuttaja-atomit. (Seymour et al, 2007.) Keskimääräisesti kompleksien pysyvyys on ligandien osalta seuraava: S~Cl > I > Br > Cl > N > O > F. Orgaaniseen faasiin siirtyminen edellyttää hyvin pysyvien kompleksien käyttöä, esimerkiksi rikkiligandit kuten tioeetterit. Kompleksin vahva pysyvyys on myös huono asia, sillä metallien orgaanisesta faasista siirtäminen takaisin vesifaasiin on sitä vaikeampaa, mitä vahvempi ligandi on kyseessä.

Yleisesti liuotinuuttoprosessi on seuraava: sulatuksesta tullut platinametallien konsentroitu ja jauhettu tuote liuotetaan kloorin ja suolahapon seokseen, jolloin hopea erottuu liukenemattomana hopeakloridina AgCl, joka voidaan suodattaa erikseen. Tästä kiintoaineesta hopea saadaan erotettua puhtaaksi metalliksi. Nestefaasissa on kultatetrakloridia, $AuCl_4$, joka uutetaan metyyli-isobutyyli-ketonilla. Muodostunut orgaaninen faasi pestään laimealla suolahapolla, jolloin erottuvat perusmetallit. Tämän jälkeen orgaaniseen faasiin lisätään rautajauhetta, joka pelkistää kullan puhtaaksi kiinteäksi metalliksi.

Kullan ja hopean erottamisen jälkeen liuos käsitellään β-hydroksioksimilla, jota käytetään palladiumin erottamiseen. β-hydroksioksimi tekee $[PdCl_4]^{2-}$ kanssa ligandin vaihtoreaktion. Muodostunut orgaaninen faasi pestään laimealla suolahapolla, jolla erotetaan perusmetallit. Tämän jälkeen palladium siirretään orgaanisesta faasista vesifaasiin, jossa on ammoniumhydroksidia, josta se saostetaan suolahapolla. Jäljelle jäänyt liuos neutraloidaan natriumhydroksidilla, jonka jälkeen seos tislataan ruteniumin ja osmiumin tetraoksidien erottamista varten. Saatu tisle tislataan vielä uudestaan, jotta saadaan erotettua nämä kaksi höyrystyvää tetraoksidia toisistaan. Jäänyt neste pelkistetään rikkidioksidilla, jotta saadaan iridiumin hapetusluku muutettua +IV:stä +III:ksi. Tällä estetään iridiumin kulkeutuminen samaan faasiin platinan, $[PtCl_6]^{2-}$, kanssa. (Seymour et al, 2007.)

Platina uutetaan orgaaniseen faasiin tri-*n*-oktyyliamiinilla. Platina erotetaan orgaanisesta faasista konsentroidulla suolahapolla, ja se saostetaan ammoniumkloridilla, jolloin muodostuu $(NH_4)PtCl_6$. Orgaaninen faasi hapetetaan ja tehdään happamaksi, jotta saataisiin Ir(III) muutettua Ir(IV):ksi. Tri-*n*-oktyyliamiinia käytetään uudestaan, iridiumin uuttamiseen. Iridium pelkistyy orgaanisessa faasissa taas hapetusluvulle III, ja se saadaan otettua talteen suolahapolla. Jäljelle jäänyt metalli on rodium, joka saadaan otettua talteen epäpuhtauksista alkuperäisessä liuoksessa saostamalla tai käyttämällä ioninvaihtoa. (Seymour et al, 2007.)

Greenwoodin ja Earnshawn (1985) mukaan rutenium ja osmium erotetaan seuraavasti: sulatuksesta tullut tuote käsitellään kuningasvedellä, joka poistaa platinan, palladiumin ja kullan. Hopea poistetaan kuumentamalla lyijykarbonaatin kanssa, samalla kun liuokseen lisätään vahvaa typpihappoa. Hopean poistamisen jälkeen jäljelle jäänyt liukenematon kiintoaines sulatetaan $NaHSO_4$:n kanssa. Kiintoaine jauhetaan ja suodatetaan vedellä. Muodostunut liuos sisältää liuennutta $Rh_2(SO_4)_3$, jäljelle jääneeseen kiintoaineeseen lisätään Na_2O_2, ja se sulatetaan sekä jäähdytetään, yhtälöt 11 - 13.

$$2\ Rh^{3+}{}_{(s)} + 3\ NaHSO_{4(aq)} \rightarrow Rh_2(SO_4)_{3(aq)} + 3\ Na^+{}_{(aq)} + 3\ H^+{}_{(aq)} \qquad (11)$$

$$Ru^{2+}{}_{(s)} + 2\ Na_2O_{2(aq)} \rightarrow [RuO_4]^{2-}{}_{(aq)} + 4\ Na^+{}_{(aq)} \qquad (12)$$

$$Os^{4+}{}_{(s)} + 2\ Na_2O_{2(aq)} + 2\ OH^-{}_{(aq)} \rightarrow [OsO_4(OH)_2]^{2-}{}_{(aq)} + 4\ Na^+{}_{(aq)} \qquad (13)$$

Jälleen jauhetaan ja pestään vedellä, jolloin nestefaasin jää $[RuO_4]^{2-}$ ja $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$. Jäljelle jäänyt kiintoaine on iridiumdioksidia, yhtälö 14.

$$Ir_{(s)}{}^{2+} + Na_2O_{2(aq)} \rightarrow IrO_{2(s)} + 2\ Na^+{}_{(aq)} \qquad (14)$$

Nestefaasiin lisätään kloorikaasua ja sitä kuumennetaan. Tällöin muodostuu osmiumin ja ruteniumin höyrystyviä tetraoksideja, yhtälöt 15 ja 16.

$$[RuO_4]^{2-}{}_{(aq)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{\text{Lämpöä}} RuO_{4(g)} + 2\ Cl^-{}_{(aq)} \qquad (15)$$

$$[OsO_4(OH)_2]^{2-}{}_{(aq)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{\text{Lämpöä}} OsO_{4(g)} + 2\ H_20_{(l)} + 2\ Cl^-{}_{(aq)} \qquad (16)$$

Tetraoksidit otetaan talteen suolahappoon, jonka jälkeen liuosta kuumennetaan. Kuumennuksella saadaan erotettua osmium ja rutenium toisistaan. Osmiumtetraoksidi otetaan

talteen natriumhydroksidin ja alkoholin liuokseen, jolloin muodostuu $[OsO_4(OH)_4]^{2-}$, yhtälö 17. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

$$OsO_{4(g)} + 3\ NaOH_{(aq)} + 3\ CH_3OH_{(aq)} \rightarrow [OsO_2(OH)_4]^{2-}{}_{(aq)} + 2\ Na^+{}_{(aq)} + 2\ CH_3OH_{(aq)} + CH_3OO^-Na^+{}_{(aq)} \quad (17)$$

Tähän lisätään ammoniumkloridia, jolloin saadaan kiinteää $OsO_2(NH_3)_4Cl_2$. Syntynyt sakka poltetaan vedyn kanssa, jolloin saadaan puhdasta osmium metallia, yhtälö 18.

$$OsO_2(NH_3)_4Cl_{2(s)} + 3\ H_{2(g)} \rightarrow Os_{(s)} + 4\ NH_{3(g)} + 2\ H_2O_{(g)} + 2\ HCl_{(g)} \quad (18)$$

Kun ruteniumin tetraoksidi on otettu talteen höyrystämisen jälkeen suolahappoon, se muodostaa suolahapossa ja lämmössä liuoksen, jossa rutenium on muodossa H_3RuCl_6.

$$2\ RuO_{4(aq)} + 19\ HCl_{(aq)} \xrightarrow{\text{Lämpöä}} 2\ H_3RuCl_{6(aq)} + 2\ Cl_{2(aq)} + 3\ HOCl_{(aq)} + 5\ H_2O_{(l)} \quad (19)$$

H_3RuCl_6 käsitellään ammoniumkloridilla, jolloin syntyy $(NH_4)_3RuCl_6$. Tämä yhdiste poltetaan vedyn kanssa, jolloin saadaan puhdasta rutenium-metallia, yhtälö 20.

$$2\ (NH_4)_3RuCl_{6(s)} + 3\ H_{2(g)} \rightarrow 2\ Ru_{(s)} + 6\ NH_{3(g)} + 12\ HCl_{(g)} \quad (20)$$

Rodiumin ja iridiumin talteenotto on Greenwoodin ja Earnshawn (1985) mukaan on aluksi samanlainen kuin ruteniumilla ja osmiumilla: tässä jatketaan vain siitä eteenpäin, kun rodium ja iridium on saatu erotettua ruteniumista ja osmiumista. $Rh_2(SO_4)_3$:n vesiliuos käsitellään natriumhydroksidilla, jolloin saadaan kiinteää $Rh(OH)_3$:a. Se liuotetaan suolahappoon, jolloin saadaan $H_3(RhCl_6)$:a, joka on liuenneena nestefaasiin. Tähän lisätään $NaNO_2$:a ja ammoniumkloridia, jolloin saadaan kiinteää $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$. Se erotetaan nestefaasista ja sulatetaan suolahappoon, josta saadaan $(NH_4)_3[RhCl_6]$, joka on liuenneena nestefaasiin. Yhdiste höyrystetään ja poltetaan vetykaasussa, jolloin saadaan puhdasta rodium-metallia, yhtälö 21. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

$$(NH_4)_3[RhCl_6]_{(aq)} + 3\ H_{2(g)} \rightarrow Rh_{(s)} + 4\ NH_{3(g)} + 6\ HCl_{(g)} \quad (21)$$

Iridiumin jatkokäsittely alkaa veteen liukenemattomana IrO_2:na, joka liuotetaan kuningasveteen. Liuotuksen jälkeen lisätään ammoniumkloridia. Syntynyt yhdiste on $(NH_4)_3[IrCl_6]$, joka kiteytetään ja sitten poltetaan vetykaasussa. Polttamisesta saadaan puhdasta iridium-metallia, yhtälö 22.

$$2\ (NH_4)_3[IrCl_6]_{(s)} + 3\ H_{2(g)} \rightarrow 2\ Ir_{(s)} + 6\ NH_{3(g)} + 12\ HCl_{(g)} \qquad (22)$$

Platinan ja palladiumin erottamisesta Greenwood ja Earnshaw (1985) kertovat seuraavasti: sulatuksesta saatu tuote jauhetaan ja liuotetaan kuningasveteen. Tällöin erottuvat, kuten yllä kerrottu, platina, palladium, hopea ja kulta erikseen muista metalleista. Metallit ovat liuoksessa seuraavina yhdisteinä: $HAuCl_4$, H_2PdCl_4 ja H_2PtCl_6. Liuos käsitellään rauta(II)kloridilla, jolloin saadaan kulta erotettua muista metalleista. Syntynyt sakka on puhdasta kultaa ja rauta(III)kloridia, yhtälö 23. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

$$HAuCl_{4(aq)} + 3\ FeCl_{2(s)} \rightarrow Au_{(s)} + 3\ FeCl_{3(s)}\ HCl_{(aq)} \qquad (23)$$

Kullan erottamisen jälkeen liuokseen lisätään ammoniumkloridia. Syntynyt sakka on NH_4PtCl_6, ja liuokseen jää palladiumin yhdiste H_2PdCl_4. Sakka erotetaan nestefaasista ja kuumennetaan. Syntyy epäpuhdasta platinaa, joka liuotetaan kuningasveteen. Seokseen lisätään natriumkloridia, ja se höyrystetään. Jäljelle jää epäpuhdasta Na_2PtCl_6:a, johon lisätään $NaBrO_3$:a, yhtälöt 24 ja 25. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

$$Rh_{(s)} + 2\ NaBrO_{3(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow Rh(OH)_{4(aq)} + 2\ NaBrO_{2(aq)} \qquad (24)$$

$$Ir_{(s)} + 2\ NaBrO_{3(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow Ir(OH)_{4(aq)} + 2\ NaBrO_{2(aq)} \qquad (25)$$

$NaBrO_3$:lla saadaan poistettua mahdolliset jäljelle jääneet rodium- ja iridium-metallit hydrokseina. Liuokseen lisätään ammoniumkloridia, jolloin muodostuu $(NH_4)_2PtCl_6$:a. Saatu sakka poltetaan, jolloin saadaan puhdasta platina metallia. Palladiumin jalostaminen jatkuu platinasta erottamisen jälkeen lisäämällä liuokseen ylimäärä ammoniumhydroksidia ja sitten suolahappoa. Syntynyt sakka on epäpuhdasta $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Sakka erotetaan, ja se liuotetaan uudelleen ammoniumhydroksidiin. Tämän jälkeen liuokseen lisätään suolahappoa pitoisuudessa biljoonasosa. Muodostunut sakka on puhdasta $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, ja sen hajottaminen lämmöllä tuottaa puhdasta palladium metallia, yhtälö 26. (Greenwood ja Earnshaw, 1985.)

$$(NH_3)_2PdCl_{2(s)} \xrightarrow{\text{Lämpöä}} Pd_{(s)} + 2\ NH_{3(g)} + 2\ Cl_{2(g)} \qquad (26)$$

5. Platinametallien kierrätys

Platinametallien kierrätyksestä on kirjoitettu hyvin paljon tutkimuksia, mutta tässä työssä kierrätykseen ei ole paneuduttu tarkemmin, vaan kierrätys aihe on esitetty hyvin kompaktisti. Kierrätyksestä saatava platina on tärkeä osa teollisuuden käytössä olevia resursseja ja tulevaisuudessa olisi suotavaa, että kierrätetyn platinametallin osuus käytetystä kasvaisi. Autojen katalysaattoreissa on platinametalleja, lähinnä platinaa, palladiumia ja rodiumia. Koska autoja poistuu vuosittain käytöstä erittäin paljon, on niissä olevan platinametallin talteenotto kannattava vaihtoehto.

Platinametallien kulutuksen kasvu luo painetta tuotannolle. Platinametallit eivät sanamukaisesti kulu käytössä, ne vain muuttuvat käyttökohteesta toiseksi. Käytetty määrä ei siis katoa. (Hagelüken, 2012.) Hagelükenin mukaan pelkästään tietokoneen emolevyssä on noin 80 g/tonni ja kännykän kuulokkeessa 130 g/tonni palladiumia. Aiemmin mainittuihin auton katalysaattoreihin mahtuu 2000 g PGM/tonni platinametalleja. Verrattuna louhittavan malmin pitoisuuksiin, keskiarvo < 10 g PGM/tonni, on kierrätyksestä saatava määrä hyvin paljon suurempi. (Hagelüken, 2012.)

Kierrättäminen ei ole kuitenkaan yksinkertainen prosessi. Monimutkaiset tuotteet, kuten autot ja tietokoneet, vaativat hyvin säädetyn kierrätysketjun. Ketju koostuu tuotteiden keräämisestä, purkamisesta, oleellisten kappaleiden esikäsittelystä ja lopulta talteen otettavan metallin käsittelyprosessista. Jälkimmäinen vaatii suuren mittakaavan metallurgisia prosesseja. (Hagelüken, 2012.) Teollisten sovellusten kierrätysprosentti on platinametalleilla hyvin korkea, 80 - 90 %. Autoissa olevien platinametallien kierrätysprosentti on maailmassa keskiarvoltaan 50 - 60 %. Elektronisten sovellusten kierrättäminen on hyvin huonoa, vain 5 - 10 % niissä olevista platinametalleista päätyy takaisin käyttöön. Hagelüken (2012) toteaa, että tämän osuuden nostamiseksi tarvittaisiin parempaa tuotteiden elämänkaaren lopussa olevaa kierrätysmahdollisuutta; asenteiden pitäisi muuttua jätekäsittelystä resurssien hallintaan ja yleistä tietoutta elektroniikan kierrätyksestä pitäisi parantaa. Hallitukset ovat viime vuosina heränneet tosiasiaan, että harvinaisten mineraalien kierrätystä täytyy parantaa: Euroopan komissio julkaisi raportin kesäkuussa 2010 aiheesta kriittiset raaka-aineet (Ayres ja Peiró, 2013.)

Ensimmäinen vaihe kierrätysprosessin sulatuksessa on perinteinen kuparisulatin, jossa sulatuksessa vapautuva rikkidioksidi otetaan talteen ja muutetaan rikkihapoksi myöhemmässä

vaiheessa. Nikkelin arsenidit ja antimonit erotetaan ja lähetetään erilliseen nikkelisulattamoon, josta platinametalli jäännökset siirretään takaisin kuparisulattamoon. Tästä saatu sulate uutetaan ja siitä erotetaan seleeni. Kuparin yhteydessä olevat arvokkaat metallit, platinametallit, kulta ja hopea, siirtyvät jatkojalostukseen, joissa ne erotetaan toisistaan. (Ayres ja Peiró, 2013). Puhtaudeltaan kierrätyksestä saatavat tuotteet ovat samaa luokkaa kuin louhittavasta malmista saatavat tuotteet. (Crundwell et al, 2011.)

Käytettyjen autojen katalysaattorien kierrätyksestä saatu platina ja palladium, on suurin kierrätetyn platinan ja palladiumin lähde. Vuonna 2012 platinaa kierrätettiin 29,3 tonnia ja palladiumia 43,2 tonnia. (Johnson Matthey, 2012.) Tästä syystä katalysaattoreiden kierrätysprosessin tulee olla hyvin optimoitu. Tutkimuksessa Johnson-Matthey-sulatusprosessin optimoimiseksi todettiin, että kyseisessä prosessissa on kuitenkin parantamisen varaa. (Benson et al, 2000.) Ongelmana oli sulatuksessa laskeutuvan platinametallin käyttäytyminen ja talteenotto kerääjämetalliin. Tutkimuksessa todettiin, että kerääjämetallin roolin merkitys prosessin tehokkuuden määrittäjänä oli hyvin suuri. Lisäksi sulatuksessa tapahtuva sekoitus oli myös hyvin merkittävä tekijä. Mitä intensiivisempi sekoitus, sitä enemmän platinametalleja kerääntyi kerääjämetalliin. Ehdotettu sulatusprosessi oli seuraava: murskatut katalysaattorit ja kerääjämetalli sekoitetaan säiliössä ja sulatetaan plasmapolttimella. Metalliseoksen sulaessa platinametallipartikkelit absorboituvat ensiksi sulaviin kerääjämetallipisaroihin. Plasmapolttimen sammuttua platinametalleja sisältävät metallipisarat laskeutuvat, jolloin ne saadaan kerättyä säiliön pohjalta. (Benson et al, 2000.) Tällöin, mikäli mekanismi on oikea, platinametallien talteenottoon vaikuttaa kerääjämetallipisaroiden laskeutumisnopeus, kerääjämetallipisaroiden kokojakauma ja sulatuksessa sekoittamiseen käytetty aika. (Benson et al, 2000.) Tutkimuksen päätteeksi todetaan, että kokeiltu mekanismi, jolla platinametalleja otetaan talteen, on viallinen. Tutkimuksesta saatu data kuitenkin tukee prosessireittiä, ja tutkimuksen tekijät toteavat, että saatu data voisi luoda perustan, josta prosessia voidaan optimoida. Prosessia enemmän kattavan matemaattisen mallin ja kokeiden tekeminen olisi seuraavana edistämisvaiheena. (Benson et al, 2000.)

Tulevaisuudessa kierrätyksellä tulee olemaan kasvava merkitys platinametallien tuottajana, sillä louhittavia malmeja ei ole loputtomasti. Koska louhimisen sekä jalostamisen kustannukset nousevat vähitellen, aletaan etsiä uusia, ehkä hyvinkin kalliita tapoja tuottaa tarvittavia metalleita. Tulevaisuudessa myös halvempien menetelmien etsiminen jatkuu. Todennäköisempää on kuitenkin, että halvempien sijasta käytetyt menetelmät kallistuvat.

6. Platinaryhmän metallit fissiotuotteina

Platinametallien jalostaminen ydinpolttoaineesta on suhteellisen uusi idea, mutta tutkimusta on asiasta tehty kuitenkin paljon. Koska tämän työn tarkoitus oli yleisesti kartoittaa platinametallien talteenottoa, ei tässä kappaleessa paneuduta tarkemmin ydinpolttoainejätteestä saataviin platinametalleihin. Aihe tulee silti katettua toivottavasti tarpeeksi laajasti, että lukija ymmärtää, mistä on kysymys ja idean potentiaali tulee selväksi.

Nestemäisistä hyvin radioaktiivisista jätteistä saatavat platinametallit voisivat Kolarikin ja Renardin (2005) mukaan huomattavasti täydentää luonnosta louhittavien metallien määrää. Tämä on mahdollista, koska käytettyä ydinpolttoainetta syntyy jatkuvasti. Tässä kappaleessa on keskitytty vain palladiumiin ja rodiumiin, jotka voidaan puhdistaa muista fissiotuotteista vaarattomiksi tuotteiksi. Saaduissa tuotteissa on jäljellä luontainen radioaktiivinen säteily, mikä palladiumin fissiossa on heikko, ja rodiumilla säteilyn taso on hyväksyttävillä tasoilla 30 vuodessa. (Kolarik ja Renard, 2005.)

Fissiosta saatavia platinametalleja voidaan eristää radioaktiivisesta jätteestä käytetyn ydinpolttoaineen Purex-prosessissa (Kolarik ja Renard, 2005.) Purex-prosessissa käytetystä ydinpolttoaineesta erotetaan uraani ja plutonium fissiotuotteistaan sekä fissiotuotteet toisistaan uuttamalla (Koelzer, 2005.) Platinametallit ovat pääosin kiinteässä sakassa, jota jää jäljelle polttoaineen liuotuksessa, aikaisessa vaiheessa prosessia sekä vesipitoisessa jätehöyryssä, jota tulee ensimmäisessä prosessipiirissä. (Kolarik ja Renard, 2005.)

Fissiosta saatavan palladiumin isotoopeista vain yksi on radioaktiivinen, ^{107}Pd. Sen puoliintumisaika on $7 \cdot 10^6$ vuotta ja se on beeta-säteilevä. Tämän isotoopin osuus fissiotuotteista on 17 p- %, loput ovat pysyviä isotooppeja. Tämän vuoksi fissiosta saatava palladium olisi hyvin pysyvää, eikä materiaalihäviötä tapahtuisi sovelluksen käyttöaikana lähes ollenkaan. Kuitenkin, beeta-säteilyä ei voi jättää huomioimatta; sen intensiteetti isotoopilla 107 on 520 Bq/cm^2. (Kolarik ja Renard, 2005.) Tämä on Kolarikin ja Renardin (2005) mukaan enemmän kuin useimpien maiden turvallisuussäädökset sallivat. Käytännössä käyttö olisi hyvin rajoittunutta tai kiellettyä kokonaan ellei radioaktiivista isotooppia saada poistettua tai sen vaikutusta vaimennettua turvalliselle tasolle.

Fissiosta saatava rodium koostuu lähinnä täysin vakaasta isotoopista ^{103}Rh, ja vain hyvin pieniä massaosuuksia on radioaktiivisia isotooppeja 102 ja 102m. Puoliintumisajat

isotoopeilla ovat vastaavasti 2,9 vuotta ja 207 päivää. ^{102}Rh hajoaa elektronisieppauksella, ja sitä syntyy ^{102m}Rh:n päätuotteena, joka on beeta- ja positronisäteilijä. Eristetyn rodiumin ominainen radioaktiivinen säteily 5 vuoden varastoinnin jälkeen on noin 10^7 Bq/g. (Kolarik ja Renard, 2005.)

Ruteniumilla on 2 radioaktiivista isotooppia, atomimassat 103 ja 106, ja niiden massaosuudet fissiotuotteessa ovat vastaavasti 0,0036 ja 3,8 p- %. Molemmat ovat beeta-säteilijöitä, mutta isotooppi 106 lähettää myös gamma-säteilyä. (Kolarik, ja Renard, 2005.)

Radioaktiiviset isotoopit voidaan poistaa atomihöyry-laserisotooppierotuksella tai plasmaerotuksella. Erottaminen kuitenkin nostaa valmistuskustannuksia, kuten kaikki muukin jalostaminen, ja riippuen luonnosta saatavan metallien markkinahinnasta ei erottaminen välttämättä ole kannattavaa. Toisessa lähestymistavassa ainoastaan palladiumin ja rodiumin vakaita isotooppeja saataisiin lopputuotteiksi, mikäli rutenium olisi yksinään ilman muita säteileviä tekijöitä. Tällä tarkoitetaan ^{106}Ru:n beeta-hajoamista ^{106}Rh:ksi, joka hajoamistuotteena antaisi vakaata ^{106}Pd:a. Rodiumia saataisiin, kun ^{103}Ru hajoaa ^{103}Rh:ksi. Tällä tavalla kuitenkin jäisi hyödyntämättä suuria määriä palladiumia ja rodiumia, jotka jäisivät radioaktiiviseen jätteeseen. (Kolarik ja Renard, 2005.)

7. Johtopäätökset

Platinametallien talteenottoprosessissa täytyy ottaa huomioon monta seikkaa, tärkein kuitenkin on jalostusprosessin kannattavuus. Mahdollisimman kustannustehokkaan prosessin saamiseksi on tärkeää, että jalostusprosessiin valitaan juuri kyseiselle malmille sopivat laitteet ja kemikaalit. Mikäli hanke todetaan kannattavaksi, täytyy seuraavaksi pohtia ympäristölle aiheutuvia seurauksia, jos hanke toteutettaisiin. Koska platinametallien talteenotto on yleensä sivutuotteesta, on kannattavaa jättää louhinta ja murskaus jollekin toiselle osapuolelle ja itse keskittyä jalostusprosessiin, jos aikoo jalostaa pelkästään platinametalleja. Toistaiseksi vain Etelä-Afrikassa louhitaan platinametalleja päätuotteena. Koska platinametallit ovat teollisuudelle jatkossakin elintärkeitä materiaaleja, on niiden saatavuuden varmistamiseksi tulevaisuudessa pidettävä huolta platinametallien riittävyydestä käyttämällä kaikkia mahdollisia resursseja.

Platinan suurin käyttökohde teollisuudelle on katalysointi. Kun platinan tuotanto alkaa vähentyä, tulee platinaa sisältävien korujen hinta todennäköisesti nousemaan. Saattaa jopa olla, että syntyy yrityksiä, jotka ostavat ihmisiltä platinakoruja jalostettavaksi teollisuuden käyttöön. Platinaa sisältävät kotitalouksille tarkoitettujen tuotteiden hinnat saattavat nousta hyvin korkealle. Mikäli platinaa löydetään jostain hyvin suuria määriä ennen hyödyntämättömältä paikalta, kuten meren pohjasta, helpottaisi se kaikkien teollisuuden alojen platinan tarvetta.

Palladium on platinan ohella käytetyin katalyysimateriaali. Teollisuuden päästöjen pienentämiseen käytetään samalla tavalla platinaa ja palladiumia kuin auton katalysaattoreissa. Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi tehtävät päästön rajoitukset tarkoittavat, että haitallisia kaasuja joudutaan muuttamaan haitattomammiksi. Tämä todennäköisesti tarkoittaa, että autokatalyysin osuus kasvaa ja palladiumia tuotetaan lisää. Tietenkin on olemassa mahdollisuus, että ilmastonmuutoksen eteen ei tehdä mitään. Ilmaston lämpenemisestä seuraa, että napajäätiköt ja Venäjän Siperian ikirouta sekä Grönlannin jääpeite sulavat vähitellen. Onkin mahdollista, että paljastunut maa saisi aikaan tutkimuksia maaperän platinametallipitoisuudesta.

Rodium on 3. suurin tuotetuista platinametalleista maailmalla palladiumin ja platinan jälkeen. Puhdasta rodiumia ei käytetä autojen katalysaattoreissa, vaan se on seoksena palladiumin tai platinan kanssa. Koska rodium on kuitenkin kallista verrattuna palladiumiin ja platinaan, siitä olisi kallista tehdä yksinään komponentteja katalysaattoreihin, kun platinan, palladiumin ja rodiumin seoksista voidaan muodostaa tarpeeksi tehokkaita katalysaattoreita. Vuonna 2012 platinan, palladiumin ja rodiumin keskimääräiset hinnat olivat vastaavasti: 1197,16 €/unssi, 499,92 €/unssi ja 1030,26 €/unssi (Johnson Matthey, 2012). Koska rodium on kallista ja sitä on maaperässä vain vähän, sen kaikki kierrättäminen olisi hyvin suositeltavaa tulevaisuudessa, mikäli uusia rodium-esiintymiä ei löydetä. Tämä voi osoittautua vaikeaksi ja jopa osaksi kustannustehottomaksi. Tämä johtuu siitä, että autot kulkeutuvat ympäri maailmaa, kun niiden elinkaari päättyy sen sijaan, että ne romutettaisiin samassa maassa kuin ne on tuotettu.

Ruteniumia käytetään pääosin sähkön kanssa tekemissä oleviin komponentteihin. Koska rutenium on tärkeä komponentti elektroniikkatuotteille, sen vähentyminen kaivoksissa aiheuttaisi näiden tuotteiden hinnan nousua. Olisi erittäin hyvä sähkö- ja sähkökemiallisenteollisuuden kannalta, jos ruteniumin tilalle löytyisi jokin halvempi ja

helpommin tuotettava materiaali. Yhteiskunnassa jossa arkipäivän elämä perustuu mikrosiruihin ja tietokoneisiin, tulisi näiden laitteiden tuottaminen ja käytöstä poistaminen jälkeinen kierrättäminen tehdä mahdollisimman materiaalihäviöttömästi. Todennäköisesti tulevaisuudessa ruteniumin käyttö vähenee vähemmän tärkeissä sovelluksissa ja lopulta sitä käytetään vain tärkeimmissä käyttö kohteissa, mikäli uusia esiintymiä ei löydetä.

Ruteniumin sovelluksiin kuuluu metalliseosten ominaisuuksien parantaminen ja erilaisissa kemiallisissa reaktioissa katalysoivina reagensseina toimiminen. Aurinkoenergian talteenotossa on kehitetty 3. sukupolven aurinkokennoja, joissa rutenium on yhtenä komponenteista (Desilvestro ja Hebting, 2013). Artikkelissaan Desilvestro ja Hebting (2013) kertovat tutkimuksen aiheena olleen aurinkokennon olevan tehokas sekä halpa tuottaa. Todennäköisesti ruteniumia aletaan käyttää enemmän aurinkokennoihin, mikä johtuu pyrkimyksistä korvata fossiilinen energia uusiutuvilla energianlähteillä. Koska ruteniumia tuotetaan tällä hetkellä hyvin vähän, tulee tarvetta tutkia uusia esiintymiä ruteniumin saannin turvaamiseksi, mikäli kysyntä nousee pilviin. Kasvava kysyntä saattaa myös tuoda vaatimuksia louhinta- ja rikastusprosessille, jotta kaikki mahdollinen rutenium saataisiin talteen.

Iridiumia käytetään pääosin sähköön liittyviin sovelluksiin. Koska iridiumin sulamispiste on suuri ja se kestää korroosiota, sitä käytetään seoksissa erilaisissa komponenteissa parantamaan seosten ominaisuuksia. Lisäksi iridiumilla on muiden platinametallien tapaan katalyyttisiä ominaisuuksia.

Yleensä kromipitoisten malmien jalostamista kannattaa välttää, sillä kromin poistaminen ja sen aiheuttamat vaikutukset vaahdotuksesta saatavaan platinametallien määrään aiheuttavat lisäkustannuksia, koska tarvittaisiin kromin aktiivisuuden vaimentajakemikaaleista.

Sulatusprosessia kuivauksen ja vedenpoiston jälkeen on syytä kehittää jatkossakin. Johtuen platinametallien suurista sulamislämpötiloista, tarvitaan sulatukseen erittäin paljon energiaa. Jotta sulatusprosessista saataisiin mahdollisimman paljon hukkalämpöä talteen, olisi syytä tarkastella mahdollisuutta yhdistää jäähdyttämisessä erottuvan lämmön käyttämistä jossain muualla prosessissa, esimerkiksi kuivauksessa, joka on myös energiaa vievää.

Kemiallisessa käsittelyssä kuluu paljon kemikaaleja. Johtuen käytetyistä kemikaaleista syntyy reaktioyhtälöiden mukaan hyvin paljon suolahappoa eri vaiheissa prosessia, jolloin sen talteenottamisen muita vaiheita varten olisi suotavaa, mikäli se on kannattavaa.

Teollisuuden käytöstä poistuvien laitteiden ja kotitalouksien elektroniikkatuotteiden sisältämän platinametallien talteenotto on ympäristön ja kestävän kehityksen kannalta erittäin suositeltavaa. Jälkimmäisessä on yhteiskunnilla hyvin paljon parantamisen varaa asenteiden kanssa, sillä nykyisin elektroniikkajäte päätyy helposti kaatopaikoille, ei niinkään jätteen keräyspisteisiin.

Koska kaikkien platinametallien käyttökohteiden ei tarvitse olla säteilyltä suojattuna, esimerkiksi ydinvoimaloiden säteilylle altistuvat osat, voidaan näihin seoksiin käyttää mieluummin fissiosta saatavia platinametalleja, kuin maaperästä saatuja. Myös joidenkin radioaktiivisten platinametallien käyttöä syövän hoitoon voisi tutkia.

Koska vesi peittää maapallon pinta-alasta noin 70 %, on silloin mahdollista, että 70 % maan kuoressa olevista platinametalleista olisi veden alla. Meren alainen metallien louhiminen ei ole uusi asia (Seedhouse, 2011). Perinteinen louhintamenetelmä on keskittynyt vain maan päällä tapahtuvaan louhintaan. Tulevaisuuden haasteita tulee olemaankin meren alaisen malmin kustannustehokas ja ympäristöystävällinen louhinta. Ympäristöjärjestöt todennäköisesti tulevat valvomaan merenalaista kaivostoimintaa, sillä merenpohjan ekologinen systeemi on herkkä muutoksille. Platinametallit eivät olisi ensimmäinen asia, joita tuotaisiin meren pohjalta, onhan öljynporauslauttojakin olemassa. Merenpohjasta saatava platinametalli saattaisi olla kaivosteollisuudelle sama asia, mitä kullan kaivaminen Alaskassa synnytti 1800-luvun lopussa. Analysointimenetelmien kehittyessä tarkemmiksi ja nopeammiksi sekä teknologian kehittyessä aletaan tutkia uudestaan vanhoja hylättyjä kaivoshankkeita.

8. Lähteet

Albert, H.J., Rubin, L.R., 1971. Magnetic Properties of the Platinum Metals and Their Alloys. *Advances in Chemistry*, 98, s. 1 - 16.

Anyimadu, A.K., Rule, C.M., 2007. Flotation cell technology and circuit design - an Anglo Platinum perspective. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 107, s. 615 - 622.

Aspola, L., Haavanlammi, K., Hughes, S., Matusewicz, R., 2012. Outotec Smelting Solutions For the PGM Industry. *5th International Platinum Conference 'A Catalyst for Change'*. 1, s. 235 - 251.

Athena Mineralogy, 2012. *Hollingworthite*. [online] Luettavissa sivulta <http://athena.unige.ch/bin/minfich.cgi?s=HOLLINGWORTHITE> [Käytetty 27. maaliskuuta 2013].

Ayres, R.U., Peiró, L.T., 2013. *Material efficiency: rare and critical metals*. Philosophical transactions of the royal society A. 371(1986), 20110563.

Bateman Engineering N.V., 2011 *Processing Platinum Group Metals (PGMs).* [online] Luettavissa sivulta < http://www.bateman.com/brochures/Bateman_PGM_Capability _Edition11.pdf>. [Käytetty 16. helmikuuta 2013].

Benson, M., Bennett, C.R., Harry, J.E., Patel, M.K., Cross, M., 2000. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems. *Resources, Conservation and Recycling.* 31(1), s. 1 - 7.

Bernardis, F.L., Grant, R.A. 2005. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *Reactive and functional polymers*, 65(3), s. 205 - 217.

Borde, I., Levy, A., 2006. *Handbook of Industrial Drying,* 3rd edition. s. 397 - 409. Florida: Taylor & Francis Group.

Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice: Flotation of suplhide ores,* Vol. 1. Oxford: Elsevier Science & Technology Books

Bulatovic, S.M., 2010. *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals*, Vol. 2. Oxford: Elsevier Science Ltd.

Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T., Davenport, W.G., 2011. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*. Oxford: Elsevier ltd.

Dahlsrtrom, D.A., Bennet, R.C., Emmet, R.C. Jr., Harriot, P., Laros, M.S., Leung, W., McCleary., C., Miller, S.A., Morey, B., Oldshue, J.Y., 1998. *Perry's Chemical Engineer's Handbook.* 7th Edition. s. 1610 - 1682. McGraw-Hill Publishing Company.

Deglon, D.A. 2005. The effect of agitation on the flotation of platinum ores. *Minerals Engineering*, 18(8), s. 839 - 844.

Desilvestro, H., Hebtin, Y., 2013. *Ruthenium-based dyes for Dye Solar Cells*. [online] Luettavissa sivulta: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/dye-solar-cells.html>. [Käytetty 31. maaliskuuta 2013].

Goodbody, A. 2011. Agents of reagents. *Mining Magazine*, 2011(8), s. 61 - 63.

Greenwood, N.N. ja Earnshaw A, 1984. *Chemistry of elements*. Oxford: Pergamon Press.

Griffith, W. P., 2009. Melting the platinum Group Metals. *Platinum Metals Review*, 53(4), s. 209 - 215.

Hagelüken, C., 2012. Recycling the Platinum Group Metals: A European Perspective. *Platinum metals review*, 56(1), s. 29 - 35.

Haynes, W. M., Bruno, T. J., Lide, D. R., Baysinger, G., Berger, L.I., Frenkel, M., Goldberg, R.N., Kuchitsu, K., Roth, D.L, Zwillinger, D. 2013. *Handbook of Chemistry and Physics*. 93rd edition. Florida: CRC Press/Taylor ja Francis.

Hukki, R.T. 1964. *Mineraalien hienonnus ja rikastu.* Keuruu: Kustannusosakeyhtiö Otava

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2012. Compendium of Chemical Terminology, *Gold Book*. 2nd edition. Oxford: Blackwell Scientific Publications.

Jones, R.T., 2005. An overview of Southern African PGM Smelting. *Nickel and Cobalt 2005: Challenges in Extraction and Production, 44th Annual Conference of Metallurgists.* s. 147 - 178. Calgary, Kanada. 21-24 elokuuta 2005. Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.

Johnson Matthey, 2012. *Platinum 2012 Interim review.* Lontoo: Johnson Matthey PLC.

IAEA, 2005. *Nuclear analytical methods for platinum group elements.* Itävalta: Industrial Applications and Chemistry Section.

Koelzer, W. 2006. *Glossary Of Nuclear Terms.* Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie.

Kolari, Z., Renard, E.V., 2005. Potential Applications of Fission Platinoids in Industry. *Platinum metals review*, 49(2), s. 79 - 90.

Lindholm, O., Nuutilainen, J., Rauhamäki, E. 1982. *Kaivos- ja louhintatekniikan käsikirja.* Helsinki: Vuorimiesyhdistys.

Mujumdar, A.S., 2006. *Handbook of Industrial Drying*, 3rd edition. s. 879 - 885. Florida: Taylor & Francis Group, LLC.

Muzenda, E. 2010. An Investigation into the effect of Water Quality on Flotation Performance, *World Academy Of Science, Engineering And Technology*, 45, s. 237 - 241.

Nagaraj, D.R., 2010. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Engineering,* 4th edition, *vol 16: Minerals Recovery And Processing*. Hoboken: Wiley, cop.

Napier-Munn, T., Wills, B.A., 2006. *Will's Mineral Processing Technology*. 7th edition. Oxford: Elsevier ltd.

Pyke, B., Fornasiero, D., Ralston J. 2003. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions, *Journal of Colloid and Interface Science,* 265(1), s. 141 - 151.

Rissanen, T., 2010. *Suomen kaivostoiminnan toimialakuvaus 2010.* Kemi: Kemi-Tornion ammattikorkeakoulu.

Ruff, H.J., Sala International AB, 1980, *Dynamic dense media* separator, Sala, U.S. Pat. 4,216,095.

Sastry, K.V.S., Cooper, H., Hogg, R., 1998. *Perry's chemical engineer's handbook, 7th edition*. s. 1683 - 1747. McGraw-Hill Publishing Company.

Seedhouse, E., 2011. *Ocean Outpost*. New York: Springer.

Seymour, R.J., O'Farrelly, J.I., Potter, L.C., 2007. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology.*, 4th edition. *Vol. 19*: *Platinum Group* Metals. Hoboken: Wiley, cop.

Spiller, D.E., 2002. Mining Reference Handbook. Colorado: Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., (SME).

USGS, 2012. *Mineral Commodity Summaries 2012.* Washington DC: Government Printing Office.