

Harvinaisista maametalleista ja niiden erotusmenetelmistä

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen ja analyttisen
kemian osasto
29.5.2014
Antti Tiihonen

TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli selvittää soveltuvia kemiallisia tekniikoita harvinaisten maametallien erottamiseen sekä luontaisista, että ihmisperäisen teollisuuden lähteistä. Tavoitteena oli saavuttaa hyvä näkemys aiheen historiasta, kehityksestä ja nykytilasta. Harvinaiset maametallit ovat kemiallisesti samankaltainen joukko, johon sisältyvät skandium, yttrium ja lantanoidit. Työssä käydään läpi harvinaisten maametallien keskeinen kemia, käyttö, saatavuus ja maailmanmarkkinoiden asettamat haasteet. Kiinan harvinaisten maametallien tuotanto ja sen aiheuttamat vaikutukset maailmankauppapolitiikkaan ovat merkittäviä, ja työssä korostetaan tällä hetkellä vallitsevaa tilannetta harvinaisten maametallien osasta kriittisinä metalleina. Harvinaisten maametallien erotuksessa tarkastellaan käytännön menetelmiä ja niiden teoriaa keskittyen teollisessa mittakaavassa käytössä oleviin ja potentiaalisesti hyödynnettäviin prosesseihin, joilla harvinaiset maametallit pyritään erottamaan eri raaka-aineista ja niiden puhtausastetta pyritään parantamaan. Raaka-aineiden, eli pääasiassa kaupallisesti kannattavien mineraalien ja teollisuuden sivuvirtojen, jalostus tuotteiksi tapahtuu tavallisesti usean osaprosessin kautta, joista monessa harvinaisia maametalleja käsitellään liuostilassa. Liuostilan erotusprosesseista tarkastellaan pääasiassa kiinteä-nesteuuttoa ja neste-nesteuuttoa. Työssä käsitellään lyhyemmin myös kromatografisia menetelmiä sekä niihin liittyviä keskeisiä reagensseja ja väliaineita. Lisäksi käsitellään muita harvinaisille maametalleille kehitettyjä erotusmenetelmiä ja niiden teoriaa. Erotusmenetelmien tavoitteena on saavuttaa mahdollisimman rikas konsentraatti, josta harvinaiset maametallit ovat joko muunnettavissa kaupallisiksi välituotteiksi, tai edelleen käsiteltävissä puhtaammiksi jakeiksi spesifisiin sovelluksiin. Harvinaisia maametalleja sisältäviä sovelluksia ja tuotteita on lukuisia, ja vaikka niistä yksittäisessä tapauksessa metallin osuus massan tai tuotteen arvon osalta olisi pieni, on tietyn harvinaisen maametallin käyttö siinä yleensä välttämätöntä toimivuuden takaamiseksi. Harvinaisten maametallien kierrätys on tällä hetkellä vielä vähäistä ja vaihtoehtoisten raaka-ainevirtojen hyödyntäminen myös vasta kehitteillä. Voidaan kuitenkin olettaa, että hyvillä innovatiivisilla erotusmenetelmillä ja resurssitehokkuudella saadaan vielä lähiaikoina sellaisia lähteitä käyttöön, joita ei tänä päivänä vielä hyödynnetä.

ESIPUHE

Filosofian maisteritutkinnon opinnäytetyö tehtiin Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksen Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla syksyn 2013 ja kevään 2014 välisenä aikana. Työn aihe muotoutui tarpeesta tutkia harvinaisten maametallien erotusta ja puhdistusta teollisuuden näytteistä. Pro gradu -tutkielmaan päätettiin myös sisällyttää tarkastelua näiden alkuaineiden osalta käytännön sovelluksista ja maailmanmarkkinoista, jotta olisi mahdollista hahmottaa alkuaineiden kysyntä ja saatavuus lähitulevaisuudessa. Erikoistyö on julkaistu erillisenä kokeellisena osana.

Pro gradu -tutkielman lähdemateriaalina käytettiin pääasiassa tieteellisiä julkaisuja sähköisen SciFinder-tietokantahakuohjelman antamien tulosten perusteella, mutta myös painetuista tieteellisistä lehdistä ja kirjoista kerättiin aineistoa niiltä osin kuin niitä oli yliopistolla saatavana ja niiden tieto oli ajankohtaista. Internetin sisältö toimi tiedonlähteenä silloin, kun se todettiin lähdekriittisesti soveltuvaksi, esimerkiksi erilaisten raporttien muodossa. Koska suuri osa luonnonvaroista ja sitä myötä tieteellisestä tutkimustiedosta havaittiin keskittyneeksi venäläisille ja kiinalaisille kielialueille, oli joistain julkaisuista saatavilla korkeintaan englanniksi käännetty tiivistelmä. Lähdemateriaalina käytettiin vain sellaisia julkaisuja, joista oli olemassa englanniksi käännettynä vähintään kokoteksti. Hakusanoina käytettiin muun muassa sanoja rare earth elements, scandium, yttrium, lanthanides, trivalent, cation, metal, extraction of, separation of, liquid-liquid extraction, selective, synergistic, chromatography, ion exchange, primary amine, phosphate ja mechanism. Suomenkieliseen nimistöön käytettiin Englantilais-suomalaista kemian perussanastoa¹, Englantilais-suomalaista tekniikan ja kaupan sanakirjaa² ja teosta Suomen mineraalit³.

Työ tehtiin yhteistyössä Jyväskylän yliopiston Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osaston sekä Jyväskylän Energian kanssa. Haluan kiittää työn ohjaajaa FT Ari Väisästä jatkuvasta luottamuksesta ja erinomaisesta aihevalinnasta sekä Kehityspäällikkö Risto Ryyminiä projektin luotsaamisesta. Haluan lisäksi kiittää ohjaajaa FM Siiri Perämäkeä ja tohtorikoulutettavaa FM Ville Soikkeliä yhteistyöstä projektissa. Lopuksi kiitos lähisukulaisilleni ja läheisimmille ystäville, jotka kannustivat työprosessin edetessä.

Jyväskylässä 29.5.2014

Antti Tiihonen

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	I
ESIPUHE	II
SISÄLLYSLUETTELO.....	III
KÄYTETYT LYHENTEET	V
1 JOHDANTO	1
2 HARVINAISET MAAMETALLIT	2
2.1 KEMIALLISET OMINAISUUDET JA YHDISTEET	3
2.2 LANTANOIDISUPISTUMA.....	6
2.3 METALLIT JA YHDISTEET KAUPALLISINA TUOTTEINA	10
3 RAAKA-AINEET JA NIIDEN LÄHTEET	13
3.1 MINERAALIT	16
3.2 MUUT LÄHTEET JA KIERRÄTYS	18
4 KÄYTTÖ JA SOVELLUKSET.....	20
4.1 SKANDIUM	20
4.2 YTTRIUM.....	21
4.3 LANTAANI, CERIUM, PRASEODYYMI, NEODYYMI, SAMARIUM	22
4.4 GADOLINIUM, DYSPROSIUM, ERBIUM, YTTERBIUM	24
4.5 EUROPIUM, TERBIUM, HOLMIUM, TULIUM, LUTETIUM	25
5 KYSYNTÄ, TARJONTA JA MAAILMANLAAJUISET HAASTEET	26
6 EROTUSMENETELMISTÄ	29
6.1 EROTTUMISEN TEORIAA JA TERMISTÖÄ	31
6.2 KROMATOGRAFISET MENETELMÄT.....	32
6.3 MUUT EROTUSMENETELMÄT	34
7 EROTUS MINERAALEISTA JA RIKASTUS.....	35
7.1 PAINOVOIMAEROTUS.....	36
7.2 MAGNEETTINEN EROTUS	36

7.3 ELEKTROSTAATTINEN EROTUS	37
7.4 VAAHDOTUS.....	37
8 KIIINTEÄ-NESTEUUTTO	38
8.1 HAPPAMAT MENETELMÄT	39
8.2 EMÄKSISET MENETELMÄT	39
8.3 MUUT MENETELMÄT	40
9 NESTE-NESTEUUTTO	41
9.1 UUTTOAINEET	42
9.1.1 HAPPAMAT UUTTOAINEET	43
9.1.2 NEUTRAALIT UUTTOAINEET	46
9.1.3 EMÄKSISET UUTTOAINEET.....	47
9.1.4 KELATOIVAT UUTTOAINEET	50
9.2 LIUOTTIMET	51
9.3 FAASIMUUNTAJAT	51
9.4 TEHOSTETUT JÄRJESTELMÄT	51
10 YHTEENVETO	53
KIRJALLISUUSVIITTEET	55

KÄYTETYT LYHENTEET

α_N^M	Metalli-ionien M ja N erotuskerroin ioninvaihdossa
$\beta_{M/N}$	Metalli-ionien M ja N erotuskerroin neste-nesteuutossa
BAM	Valoaine BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺
CA-12	Kauppanimi, <i>sec</i> -oktyylifenoksetikkahappo
CA-100	Kauppanimi, <i>sec</i> -nonyylifenoksetikkahappo
CAT	Valoaine (Ce,Tb)MgAl ₁₁ O ₁₉
CBT	Valoaine (Gd,Mg)B ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺
Cyanex 272	Kauppanimi, bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo
Cyanex 301	Kauppanimi, bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)ditiofosfiinihappo
Cyanex 302	Kauppanimi, Bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihappo
D2EHPA	<i>Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid</i> , Di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo Bis(2-etyyliheksyyli)vetyfosfaatti (IUPAC)
DEHPA	Ks. D2EHPA
Di	Didyymi, Pr ja Nd metalliseos
D _M	Metalli-ionin M jakaantumiskerroin
DP-8R	Kauppanimi, ks. D2EHPA
DTPA	<i>Diethylenetriaminepentaacetic acid</i> , Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo
EDTA	<i>Ethylenediaminetetraacetic acid</i> , Etyleenidiamiinitetraetikkahappo

EHEHPA	<i>(2-ethylhexyl)phosphonic acid mono(2-ethylhexyl)ester</i> (2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono(2-etyyliheksyyli)esteri Ks. HEHEHP
HDEHP	Ks. D2EHPA
HEHEHP	<i>2-ethylhexyl hydrogen (2-ethylhexyl)phosphonate,</i> 2-etyyliheksyyli(2-etyyliheksyyli)vetyfosfonaatti (IUPAC)
HIBA	<i>α-hydroxyisobutyric acid,</i> α-hydroksi-isovoihappo, 2-hydroksi-2-metyylipropaanihappo (IUPAC)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography,</i> Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HREE	<i>Heavy Rare Earth Elements,</i> Raskaat harvinaiset maametallit
HTTA	<i>Thenoyltrifluoroacetone,</i> Tenoyylitrifluoriasetoni, 4,4,4-trifluori-1-(2-tienyyli)-1,3-butaanidioni (IUPAC)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry,</i> Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,</i> Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis,</i> Neutroniaktivaatioanalyysi
Ionquest 801	Kauppanimi, Ks. HEHEHP
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry,</i> Kansainvälinen puhtaan ja sovelletun kemian liitto
LAP	Valoaine $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

LED	<i>Light Emitting Diode,</i> Valodiodi, ledi
Ln	Lantanoideja yleisesti kuvaava symboli (La, Ce, ..., Lu)
LREE	<i>Light Rare Earth Elements,</i> Kevyet harvinaiset maametallit
Mm	Mischmetalli, kevyiden lantanoidien metalliseos
NiMH	Nikkeli-metallihydridi
P204, P ₂₀₄	Kauppanimi, ks. D2EHPA
P350, P ₃₅₀	Kauppanimi, bis(1-metyyliheptyyli)metyylifosfaatti
P507, P ₅₀₇	Kauppanimi, ks. HEHEHP
PC-88A	Kauppanimi, ks. HEHEHP
PGM	<i>Platinum Group Metals</i> Platinaryhmän metallit
RE	<i>Rare Earth,</i> Harvinainen maametalli, tyypillisesti symboli yhdisteissä
REE	<i>Rare Earth Elements,</i> Harvinaiset maametallit
REM	<i>Rare Earth Minerals,</i> myös <i>Rare Earth Metals</i> Harvinaisten maametallien mineraalit Harvinaiset maametallit, ks. REE
REO	<i>Rare Earth Oxide,</i> Harvinaisen maametallin oksidi, Pitoisuus tai määrä oksidina ilmoitettuna (esim. ppm REO)
SME 418	Kauppanimi, ks. HEHEHP

TBP	<i>Tributyl phosphate,</i> Tributyylifosfaatti
THF	Tetrahydrofuraani
YAG	<i>Yttrium Aluminium Garnet,</i> Yttrium-alumiinigranaatti
YGG	<i>Yttrium Gadolinium Garnet,</i> Yttrium-gadoliniumgranaatti
YIG	<i>Yttrium Iron Garnet,</i> Yttrium-rautagranaatti
YOX	Valoaine $Y_2O_3:Eu^{3+}$

1 JOHDANTO

Harvinaiset maametallit ovat joukko alkuaineita, joiden sovellukset ulottuvat perusmateriaaleista keramiikkaan, magneetteihin, kehittyneeseen elektroniikkaan ja lasertekniikkaan, ja jotka esiintyvät luonnossa usein kemiallisesti samankaltaisena kokonaisuutena.^{4, 5} Harvinaisiin maametalleihin kuuluvat skandium, yttrium ja lantanoidit, eli alkuaineet lantaanista lutetiumiin, jaksollisessa järjestelmässä vastaavasti järjestysnumeroin 21, 39 ja 57 - 71. Kaikki harvinaiset maametallit esiintyvät stabiileina luonnossa radioaktiivista prometiumia lukuun ottamatta, ja nimestään huolimatta ne eivät ole maankuoressa välttämättä kaikki harvinaisia. Yleisimmin hyödynnetyt mineraalit ovat bastnäsiitti, monatsiitti ja ksenotiimi.

Laajempi kiinnostus harvinaisiin maametalleihin on syntynyt, kun puhtaita alkuaineita on pystytty eristämään ja niiden ominaisuuksia selvittämään. Harvinaisilla maametalleilla on havaittu ominaisuuksia, jotka tekevät niistä kulmakiviä modernin teknologian sovelluksissa. Kemiallisen samankaltaisuuden takia on pitänyt kehittää tehokkaita ja innovatiivisia erotusmenetelmiä, jotta pystyttäisiin valmistamaan mahdollisimman puhtaita tuotteita, ja kehitys jatkuu edelleen kasvavan kysynnän sekä uusien mahdollisten raaka-ainelähteiden löytämisen myötä.

Erityisen kiinnostuneita ollaan sekä jo olemassa olevien raaka-aineita sisältävien tuotteiden kierrätyksestä, että teollisuuden sivutuote- ja jätevirroista, jotka voivat sisältää kaupallisesti hyödynnettäviä määriä harvinaisia maametalleja. Oman haasteensa teollisuuden kysyntään on lisännyt maankuoren mineraalien epätasainen jakautuminen, joka on keskittynyt harvinaisten maametallien osalta pääasiassa Kiinaan. Lisäksi Kiinan tiukentuva vientipolitiikka rajoittaa raaka-aineiden saantia maihin, joissa harvinaisia maametalleja sisältävien tuotteiden valmistusta pyritään ylläpitämään. Tämän työn tarkoituksena on tutkia erotusmenetelmiä, joita voidaan hyödyntää harvinaisten maametallien talteen ottamiseksi teollisella tasolla, ja erityisesti raaka-ainevirroista pyritään huomioimaan ne, jotka ovat riippumattomia ulkomaankauppapolitiikasta ja tuonnista.

2 HARVINAISET MAAMETALLIT

Harvinaiset maametallit (*Rare Earth Metals, Rare Earths, Rare Earth Elements*, REE) ovat yhteensä 17 alkuaineen joukko, johon kuuluvat skandium, yttrium ja lantanoidit, eli alkuaineet lantaanista lutetiumiin, jaksollisessa järjestelmässä vastaavasti järjestysnumeroin 21, 39 ja 57 - 71.^{4,6} Harvinaiset maametallit voidaan jakaa kevyisiin (*Light Rare Earth Elements*, LREE) ja raskaisiin (*Heavy Rare Earth Elements*, HREE) siten, että kevyisiin sisältyvät lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium, samarium, europium ja gadolinium sekä raskaisiin edelleen terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium, lutetium ja lisäksi yttrium.

Skandiumia ei yleensä sisällytetä kumpaankaan LREE- tai HREE-ryhmään, ja joissain yhteyksissä sitä ei oteta lainkaan harvinaisiin maametallien tarkasteluun sen poikkeavasta ionisäteestä ja kemiallisesta luonteesta johtuen.^{4,7} Muulloinkin jaotteluissa on eroja lähteestä riippuen, jolloin jako voi tapahtua useampaan kuin kahteen ryhmään⁸ tai voidaan puhua myös yksittäisten alkuaineiden alaryhmistä, kuten LREE-ryhmää vastaavasta cerium-alaryhmästä tai HREE-ryhmää vastaavasta yttrium-alaryhmästä, viite 4 s. 61. Jaon tarkoituksena on yleensä havainnollistaa tai korostaa harvinaisten maametallien yleisestä kemiallisesta samankaltaisuudesta huolimatta olemassa olevia ääripäiden trendejä, elektronikuorien täyttymistä, tyypillistä esiintymistä mineraaleissa, tai soveltuvuutta tiettyihin tuotteisiin. Tulkittaessa kaupallista arvoa suhteessa esiintymiseen mineraaleissa, europium ja gadolinium voidaan laskea raskaisiin maametalleihin, koska ne esiintyvät luonnossa pienemmissä pitoisuuksissa ja ovat siten arvokkaampia kuin muut edellä luetellut kevyet metallit.

Ensimmäiset harvinaiset maametallit löydettiin mineraaleina 1700-luvun lopussa ja pystyttiin tunnistamaan omina alkuaineinaan 1800-luvun alussa, viite 4 ss. 3 - 7. Uusien harvinaisten maametallien löydökset ja eristäminen jatkuivat aina 1940-luvulle, jolloin viimeinen puuttuva luonnossa esiintymätön alkuaine, prometium, löydettiin ydinreaktioiden hajoamistuotteena. 1900-luvun puoliväliin tultaessa harvinaisten maametallien teollinen tuotanto ja erotustekniikat olivat kehittyneet huomattavasti, pääosan innovaatioista juontaen juurensa 1940- ja 1950-luvuille. Valmistuserien suurentuminen ja puhtaampien tuotteiden saatavuuden parantuminen aina nykyhetkeen asti johti lopulta harvinaisiin maametalleihin perustuvan teollisuuden kiihtyvään

kasvuun, jonka seurauksena teknologinen kehitys on useilla osa-alueilla ottanut viimeisinä vuosikymmeninä suuria harppauksia.

2.1 KEMIAALLISET OMINAISUUDET JA YHDISTEET

Harvinaisten maametallien kemiaa selittää yleisesti niiden samankaltainen elektronirakenne.^{4, 5} Harvinaiset maametallit kuuluvat *d*-lohkoon skandiumin ja yttriumin osalta sekä *f*-lohkoon lantanoidien osalta. Kaikilla alkuaineilla on täysin tai osittain täyttymätön *d*-elektroniorbitaali, joten harvinaisten maametallien voidaan katsoa olevan osa siirtymämetalleja. Taulukossa 1 on koottu harvinaisten maametallien (RE) kemialliset merkit, järjestysluvut sekä perustilan ja tyypillisen kolmenarvoisen kationin RE³⁺ elektronikonfiguraatiot.

Taulukko 1. Harvinaisten maametallien kemialliset merkit, järjestysluvut sekä atomin ja kolmenarvoisen kationin elektronikonfiguraatiot, viite 5 s. 691, 750, 855

<i>Alkuaine</i>	<i>Kemiallinen merkki</i>	<i>Järjestysluku</i>	<i>Atomin perustilan elektronikonfiguraatio</i>	<i>RE³⁺ perustilan elektronikonfiguraatio</i>
Skandium	Sc	21	[Ar]4s ² 3d ¹	[Ar]
Yttrium	Y	39	[Kr]5s ² 4d ¹	[Kr]
Lantaani	La	57	[Xe]6s ² 5d ¹	[Xe]
Cerium	Ce	58	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹
Praseodyymi	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
Neodyymi	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
Prometium	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁷
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Tulium	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lutetium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴

Neutraaleissa lantanoidien atomeissa $5d$ - ja $4f$ -elektroniorbitaalit ovat energieettisesti hyvin lähellä toisiaan, mikä aiheuttaa ceriumilla, gadoliniumilla ja lutetiumilla tyypillisen täyttymisjärjestyksen, viite 4 s. 8. Hundin säännön mukaisesti havaitaan, että LREE-ryhmällä on vain parittomia $4f$ -elektroneja, ja HREE-ryhmällä on yksi tai useampi parillinen $4f$ -elektroni sekä atomin perustilalla että ionisena kolmenarvoisena pois lukien yttriumilla, joka ei ole lantanoidi. Elektronirakenteita ei kuitenkaan pystytä määrittämään täydellä varmuudella niiden monimutkaisen spektrin ja analyysin vaikeuden takia. Laskennallisesti f -orbitaalit pystytään määrittämään joukkona aaltofunktioiden lineaarikombinaatioita, jotka voidaan jakaa kuutiolliseen tai yleiseen ryhmään. Orbitaaleja on kummassakin ryhmässä yhteensä seitsemän⁹ ja yleensä käytetään kuutiollista ryhmää, koska se kuvaa hyvin atomia tetraedrisessä, oktaedrisessä ja kuutiolisessa ligandikentässä, viite 5 s. 855.

Harvinaisten maametallien ionisaatiopotentiaalit ovat verrattain matalia, mikä aiheuttaa niiden elektropositiivisuuden ja esiintymisen ioniyhdisteinä, viite 4 s. 8. Lantanoideilla $4f$ -orbitaalien elektronit eivät ota osaa kovalenttiseen sitoutumiseen ja hapetustila ei yleensä ylitä arvoa +3, jolloin yleistyksenä kaikkien lantanoidien kemia vastaa lantaanin La^{3+} -ionin kemiaa viite 5 s. 856. Lantanoidien yleisimmän hapetustilan lisäksi on kuitenkin havaittu, että joissain tapauksissa korkeampi hapetustila +4 tai matalampi tila +2 on mahdollinen, jos elektronirakenne ja ionisaatiopotentiaali tai muut termodynaamiset ja kineettiset tekijät sen sallivat. Poikkeavat tilat ovat pääasiassa epästabiilimpia kuin +3-tila, mutta niitä voidaan käyttää hyväksi metallien erotustekniikoissa sopivissa reaktio-olosuhteissa. Skandiumilla, yttriumilla ja lantaanilla havaitaan lähinnä hapetustila +3, koska tämä tila muodostaa energieettisesti edullisen jalokaasukonfiguraation. Samoin gadoliniumilla ja lutetiumilla havaitaan +3-tila, koska tällöin f -orbitaaleilla vallitsevat vastaavasti stabiilit $4f^7$ - ja $4f^{14}$ -tilat. Edelleen, poikkeavia hapetustiloja muodostavat erityisesti ne alkuaineet, joilla on mahdollisuus elektronimiehitykseen $4f^0$, $4f^7$ tai $4f^{14}$. Nämä tilat havaitaan ioneilla Ce^{4+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} ja Yb^{2+} . Ce^{4+} on ainoa +3-tilaa stabiilimpi +4-hapetustila, viite 5 s. 863. Erilaisilla kemiallisilla menetelmillä on onnistuttu^{10, 11} myös valmistamaan epätavallisia yhdisteitä, joissa harvinainen maametalli on poikkeavalla hapetustilalla muutoin kuin edellä mainituissa tapauksissa.

Skandium, yttrium, lantaani, cerium, gadolinium, ytterbium ja lutetium muodostavat kolmenarvoisina kationeina värittömiä vesiliuoksia sekä suoloja, ja loput lantanoidit vastaavasti värillisiä.^{4, 5} Värit ovat kationeille usein karakteristisia. Värillisinä esiintyvillä lantanoideilla havaitaan myös fluoresenssia, joka on seurausta sallituista $4f-4f$ -elektronisiirtymistä. Siirtymät eivät ole mahdollisia alkuaineille, joiden kationin f -perustila on $4f^0$, $4f^7$ tai $4f^{14}$. Myöskään tiloilla $4f^1$ ja $4f^{13}$, eli kationeilla Ce^{3+} ja Yb^{3+} , $4f-4f$ -siirtymät eivät ole mahdollisia värillisen valon alueella, mutta ne absorboivat UV-alueella siirtymillä $4f^n - 4f^{n-1}5d$. Harvinaisten maametallien teräviä absorptiovoimia, luminesenssia ja karakteristisia elektronivirittymisominaisuuksia käytetään hyväksi muun muassa pigmenteissä, lasereissa ja valoaineissa.

Harvinaiset maametallit ovat puhtaina metalleina kiiltäviä, hopeisenharmaita tai valkoisia, pehmeitä ja reaktiivisia.^{4, 5} Raskaat harvinaiset maametallit muodostavat pinnalleen passivoivan oksidikerroksen ja ovat yleensä vähemmän reaktiivisia kuin kevyet. Ilmankosteus ja metallin epäpuhtaudet nopeuttavat harvinaisten maametallien hapettumista. Metalliseoksina kevyet harvinaiset maametallit muodostavat keskenään yhtenäisen kiinteän seoksen, samoin kuin raskaat harvinaiset maametallit keskenään. Jos keveitä ja raskaita metalleja pyritään seostamaan, lejeerinkiin voi muodostua kaksi eri faasia. Kevyillä harvinaisilla maametalleilla tunnetaan kaupallisia metalliseoksia, kuten mischmetalli (Mm), joka sisältää vaihtelevasti kevyitä lantanoideja, pääasiassa ceriumia, lantania, neodyymiä ja praseodyymiä.¹² Toinen tunnettu metalliseos on didyymi (Di), joka on praseodyymin ja neodyymin seos, ja nimetty kun näitä kahta alkuainetta ei vielä osattu tunnistaa erillisinä, viite 4 ss. 3 - 6.

Harvinaisilla maametalleilla tavataan pääasiassa kaikki tavallisista metallien ioniyhdisteistä, ja ne liukenevat metallisena laimeisiin mineraalihappoihin muodostaen vetyä viite 4 ss. 25 - 26. Vetyfluoridi muodostaa harvinaisen maametallin pinnalle passivoivan REF_3 -pinnan estäen jatkuvan syöpymisen ja halideista vain fluoridit eivät harvinaisilla maametalleilla liukene veteen. Veteen liukenemattomia yhdisteitä ovat myös oksidit, sulfidit, karbonaatit, oksalaatit ja fosfaatit. Laimeasta typpihaposta oksalaattina saostus on kvantitatiivinen ja usein puhdistuksessa tai gravimetrisessä analyysissä käytetty menetelmä. Erilaiset kaksoissuolat ovat harvinaisilla maametalleilla tavallisia, ja erityisesti kaksoissulfaatteja voidaan käyttää LREE- ja HREE-jakeiden erottamiseen niiden eroavan liukoisuuden avulla. Kevyiden

metallisuolojen liukoisuus hapossa on pienempi kuin raskaiden, ja muun muassa tätä ominaisuutta on käytetty¹³ ceriumin puhdistamiseen.

Lantanoidilla Ln^{3+} -ionit ovat luonteeltaan kovia ja muodostavat siten stabiileja yhdisteitä kovien ligandien kanssa, viite 5 ss. 865 - 871. Hyviä ligandeja ovat N- ja O-donorit, kuten esimerkiksi EDTA ja THF. Ln^{3+} -kompleksien koordinaatioluku vaihtelee tavallisesti välillä 7-10, mutta voi ulottua sopivilla ligandeilla välille 3-12. Organometalliyhdisteitä on tutkittu ja tunnetaan laajalti. Skandiumin koordinaatiokemia on rajoittuneempaa, mutta siihen pätevät edellä mainitut seikat, viite 5 ss. 690 - 691. Skandiumin koordinaatioluku on tyypillisesti 6, mutta voi ligandeista riippuen olla isompikin. Sama analogia pätee myös yttriumiin, koordinaatioluvun ollessa yleensä välillä 6-9, viite 5 ss. 751 - 752. Vesiliuoksessa kaikkien harvinaisten maametallien kolmenarvoisen kationin koordinaatioluku on tyypillisesti 9, ionin ollessa muotoa $[\text{RE}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$.

2.2 LANTANOIDISUPISTUMA

Lantanoidisupistuma on termi ilmiölle, jossa lantanoidin atomi- ja ionisäde pienenevät tasaisesti järjestysluvun kasvaessa.^{4, 5} Ilmiötä on perusteltu alkuaineiden ydin-elektronivuorovaikutuksella, jossa järjestysluvun noustessa *f*-orbitaalilla olevan elektronin kokema ydinvaraus kasvaa samalla kun viereisillä orbitaaleilla olevien elektronien tarjoama varjostus on epätäydellistä orbitaalien suuntautuneesta muodosta johtuen. Toisin sanoen järjestysluvun noustessa yhdellä, on elektronin kokema ytimen nettovaraus joka inkrementillä enemmän kuin edellisellä, mikä johtaa elektronien läheisempään sijoittumiseen alikuorilla ytimeen nähden, ja edelleen atomin tai ionin pientymiseen.

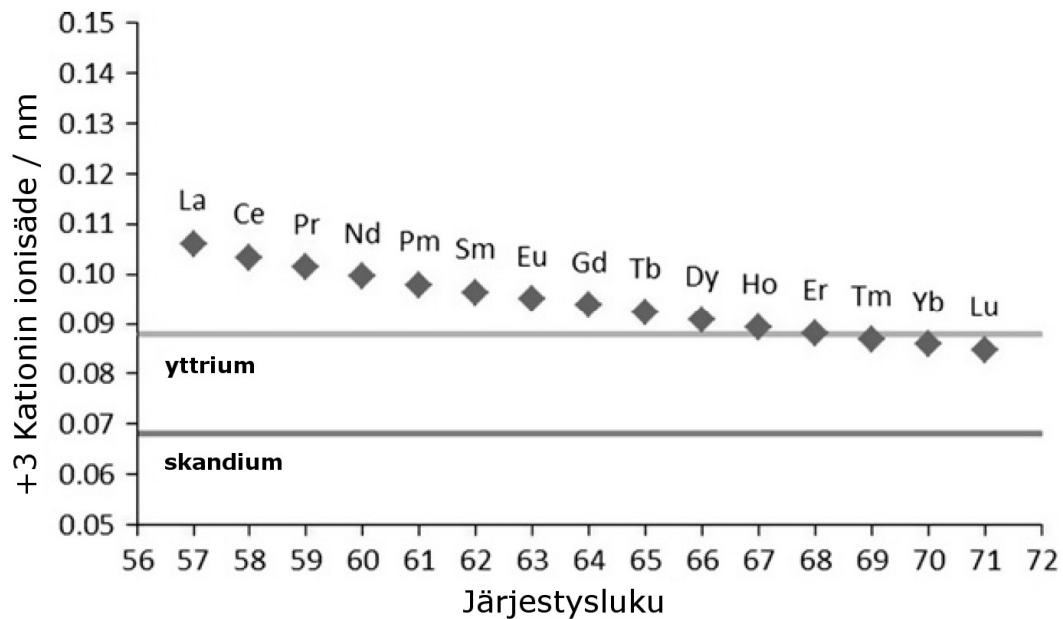
Lantanoidisupistuma selittää suuren osan harvinaisten maametallien samankaltaisesta kemiasta, kevyiden ja raskaiden metallien eroavat trendit sekä syyn, miksi yttrium lasketaan usein raskaiden maametallien joukkoon, viite 4 ss. 8 - 17. Yttriumin kolmenarvoisen kationin ionisäde on jokseenkin sama kuin holmiumilla ja erbiiumilla, mikä johtaa sen esiintymiseen samoissa mineraaleissa raskaiden maametallien kanssa. Lisäksi yttriumin ja raskaiden maametallien liukoisuus, kiderakenne sekä yleiset kemialliset ominaisuudet vastaavat toisiaan, mikä myös johtaa yttriumin esiintymiseen HREE-fraktioissa eri erotusmenetelmissä. Skandiumin atomi- ja ionisäde poikkeavat

muista harvinaisista maametalleista niin paljon, että lantanoidisupistuman vaikutus ei riitä lutetiumilla sen kokoluokkaan asti, ja muun muassa tästä syystä skandiumin kemia sekä esiintyminen mineraaleissa ovat ratkaisevasti erilaisia kuin muilla harvinaisilla maametalleilla.

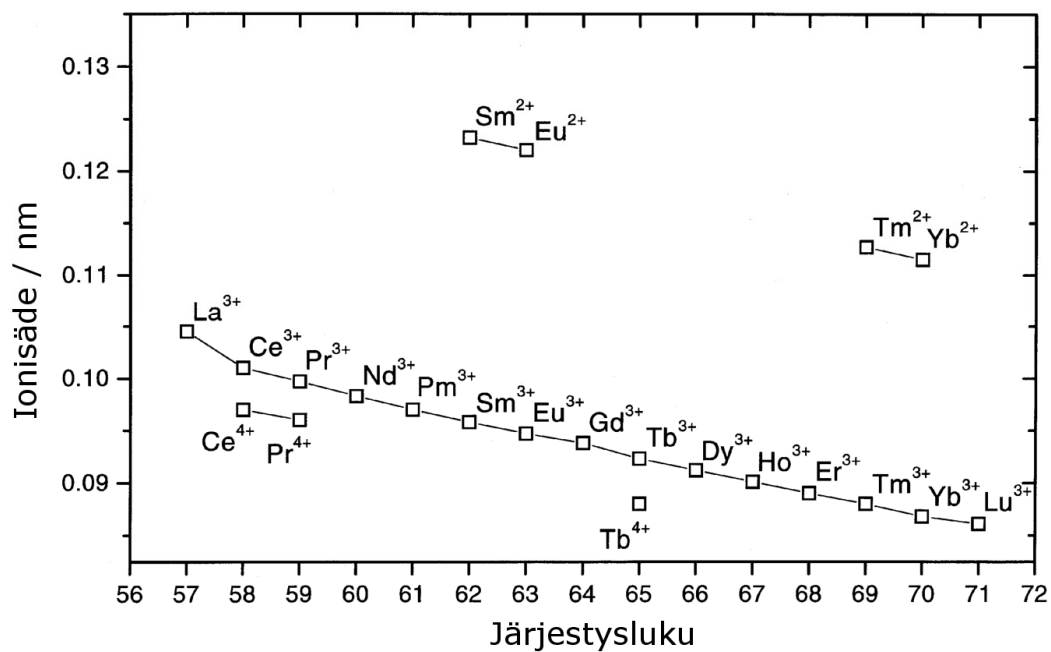
Taulukossa 2 on koottu lantanoidien, skandiumin ja yttriumin atomi- ja ionisäteet kahdesta lähteestä.^{4, 5} Skandiumin ionisäde on ilmoitettu 6-koordinoituneelle ja lantanoidien ionisäteet 8-koordinoituneille kationeille viitteessä 5, mutta viite 4 ei ota kantaa koordinoitumiseen. Ionisäteitä tulisi pitää täten ohjeellisina absoluuttisten arvojen sijaan, koska ne riippuvat kationin ympäristöstä. Kuva 1 on graafinen esitys lantanoidisupistumasta, jossa havainnollistetaan myös skandiumin ja yttriumin sijoittuminen muiden lantanoidien joukkoon. Kuva 2 on lantanoidien osalta sama esitys kuin kuva 1, mutta siinä on havainnollistettu poikkeavien hapetuslukujen omaavien lantanoidien kationien sijoittumista suhteessa kolmenarvoisiin.

Taulukko 2. Harvinaisten maametallien atomisäteet ja kolmenarvoisen kationin ionisäteet, viite 5 s. 750, 855 ja 1014 (*), viite 5 s. 855 ja 1014 (**) sekä viite 4 s. 16 (***)

<i>Alkuaine</i>	<i>Atomisäde / pm</i> *	<i>Ionisäde, RE³⁺ / pm</i> **	<i>Ionisäde, RE³⁺ / pm</i> ***
Skandium	164	75	68
Yttrium	182	-	88
Lantaani	188	116	106,1
Cerium	183	114	103,4
Praseodyymi	182	113	101,3
Neodyymi	181	111	99,5
Prometium	181	109	97,9
Samarium	180	108	96,4
Europium	199	107	95
Gadolinium	180	105	93,8
Terbium	178	104	92,3
Dysprosium	177	103	90,8
Holmium	176	102	89,4
Erbium	175	100	88,1
Tulium	174	99	86,9
Ytterbium	194	99	85,8
Lutetium	173	98	84,8

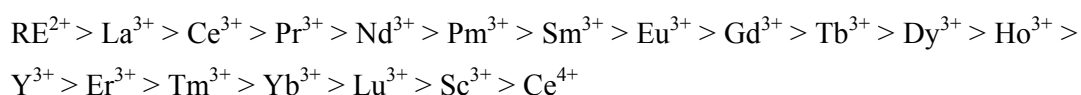


Kuva 1. Lantanoidisupistuma, Sc ja Y suhde lantanoideihin.¹⁴



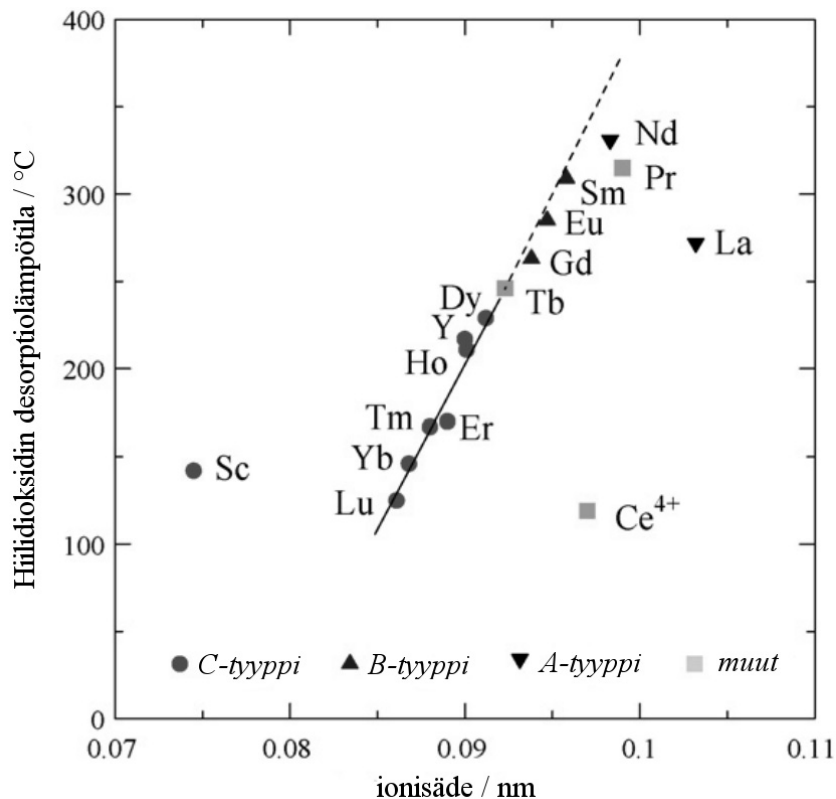
Kuva 2. Lantanoidisupistuma, poikkeavia hapetuslukuja, viite 4 s. 17.

Lantanoidisupistuman aiheuttama ionisäteen pieneneminen johtaa alkuaineiden emäksisyyden eroihin, joita käytetään aktiivisesti hyväksi harvinaisten maametallien erotusmenetelmissä, viite 4 ss. 17 - 18. Emäksen taipumuksena on menettää anioneita tai elektroneja, joten heikosti anioniin sitoutuneella kationilla on siten suurin emäksisyys ja edelleen lujasti sitoutuneella yksilöllä on heikoin emäksisyys. La^{3+} on vahvin emäs ja Sc^{3+} heikoin kolmenarvoisista kationeista. Ce^{4+} emäksisyys on kaikkia kolmenarvoisia harvinaisia maametalteja heikompi ja vastaavasti kaikki kahdenarvoiset kationit ovat vahvempia kuin kolmenarvoiset. Yleisimmistä kationeista voidaan siis laatia sarja heikkenevän emäksisyyden mukaan:



Sato *et al.* tutkivat¹⁵ harvinaisten maametallien oksidien emäksisyyseroja imeyttämällä eri lämpötiloissa kalsinoituihin näytteisiin ammoniakkaa ja hiilidioksidia. Ammoniakilla ei havaittu adsorptiota, mutta hiilidioksidilla havaittiin, mikä viittaa oksidien yleiseen emäksisyyteen. Edelleen emäksisyyden voimakkuutta pääteltiin adsorboituneen hiilidioksidin termisellä desorptiolla, jolloin heikommasta emäksestä hiilidioksidi poistui lämmittämällä matalammassa lämpötilassa kuin vahvasta emäksestä. Tuloksista pääteltiin, että Sc_2O_3 , CeO_2 ja Lu_2O_3 ovat heikoimpia emäksiä, koska ne luovuttivat hiilidioksidia helpoiten. Emäksisyyden säännöllinen heikkeneminen voitiin myös havaita oksideissa, joilla ionisäde pieneni järjestysluvun kasvaessa, viitaten lantanoidisupistuman vaikutukseen. Myös eri lämpötiloissa kalsinoitujen oksidien kiderakenteen havaittiin vaikuttavan kykyyn sitoa hiilidioksidia. Kuvassa 3 havaitaan lineaarinen säännönmukaisuus lantanoideilla ja yttriumilla, ottaen huomioon niiden kiderakenteet (A-tyyppi heksagoninen, B-tyyppi monokliininen ja C-tyyppi kuutiollinen kidejärjestelmä). Tulokset ovat empiirisesti lähellä edellä esitettyä sarjaa poiketen vain skandiumin, lantaanin, ja praseodyymin osalta.

Mikäli harvinaisilla maametalteilla ei olisi sisäänrakennettuja pieniä emäksisyyseroja, niiden erottaminen olisi todennäköisesti mahdoton tehtävä, viite 4 s. 18. Toisaalta ääripäiden emäksisyyserojen ollessa suuria, voidaan ne erottaa helposti, mutta viereisten yksilöiden erottaminen voi osoittautua äärimmäisen hankalaksi. Poikkeuksen tekevät kuitenkin tässä yleistyksessä lantaani ja cerium.



Kuva 3. REE kationin ionisäde suhteessa sen 1000 °C kalsinoidun oksidin emäksisyyteen, joka on päätelty alle 500 °C esiintyneestä CO₂-desorptiopiikistä.¹⁵

2.3 METALLIT JA YHDISTEET KAUPALLISINA TUOTTEINA

Harvinaisten maametallien raaka-aineiden jalostus kaupallisiksi tuotteiksi tapahtuu usean eri vaiheen ja menetelmän kautta, joilla usein pyritään valmistamaan kuhunkin tarkoitukseen sopivaa harvinaisen maametallin yhdistettä tai seosta, tavallisimpien ollessa oksideja, klorideja ja fluorideja, viite 4 s. 440. Harvinaisten maametallien oksidit ovat muodostuneet tavanomaiseksi välituotteeksi ennen jalostusta yksittäisiin sovelluksiin, koska niiden kemiallinen pysyvyys on erinomainen ja ne soveltuvat hyvin pitkäaikaiseen kuljetukseen ja varastointiin, viite 4 s. 23. Lisäksi oksidit ovat monen teollisen prosessin luontainen lopputuote. Toisaalta useaan harvinaisten maametallien ominaisuuksia hyödyntävään sovellukseen voidaan myös käyttää suoraan niiden oksideja, ja tästä syystä on käytännöllistä tarkastella nimenomaan oksideja kun puhutaan kuhunkin sovellukseen tarvittavista harvinaisten maametallien määristä. Mineraaleissa ja monissa happea sisältävissä yhdisteissä on totuttu ilmaisemaan harvinaisten maametallien pitoisuus oksideina, esimerkiksi % REO. On myös tavallista

tarkastella esimerkiksi maailman harvinaisten maametallien kaivostuotannon määriä ilmoitettuna vertailukelpoisissa ekvivalenttiyksiköissä, kuten metristä tonnia REO. Kuvissa 4 ja 5 on kuvattu didyymioksideja, jotka on tuotettu Yhdysvalloissa Mountain Passissa sijaitsevan Molycorp-yhtiön prosessilaitoksessa.



Kuva 4. Kuivaa didyymioksidia.¹⁶



Kuva 5. Didyymioksidia toimitettavaksi jatkojalostukseen.¹⁶

Harvinaisten maametallien yhdisteistä voidaan valmistaa puhtaita metalleja erityistarkoituksiin usealla eri menetelmällä, joissa lähtöaineena on tavallisesti harvinaisen maametallin mahdollisimman puhdas oksidi, kloridi tai fluoridi viite 4 s. 195 - 289. Tyypillisesti oksidi muunnetaan ennen metalliksi pelkistystä halidiksi oksidin poikkeuksellisen korkean kemiallisen stabiiliuden vuoksi. Menetelmissä metallin pelkistys ja mahdollisten epäpuhtauksien poisto tehdään usein erityisesti tähän käyttöön soveltuvalla laitteistolla ja tavoilla, joita ei tarkastella tämän työn laajuudessa tarkemmin. Laitteistot ovat usein sofistikoituneita ja niissä pystytään luomaan hyvin haasteelliset olosuhteet, joissa REE-yhdisteet voidaan muuttaa metalleiksi.

Harvinaisten maametallien maailmankaupassa käsitellään usein yhdisteitä, joilla eri puhtausasteet määrittävät kauppatavaran hinnan, puhtaamman tuotteen ollessa tavallisesti arvokkaampaa. Kauppaa käydään myös metalliseoksilla ja puhtailla metalleilla mutta jälkimmäisten volyymit ovat huomattavasti pienempiä, koska metallien pelkistäminen ja puhdistaminen ovat erittäin kustannusintensiivisiä prosesseja, viite 4 s. 292 ja ss. 357 - 359. Harvinaisilla maametalleilla ei ole samankaltaista sidottua hinnoittelua, kuten esimerkiksi jalometalleilla, vaan niiden hinta

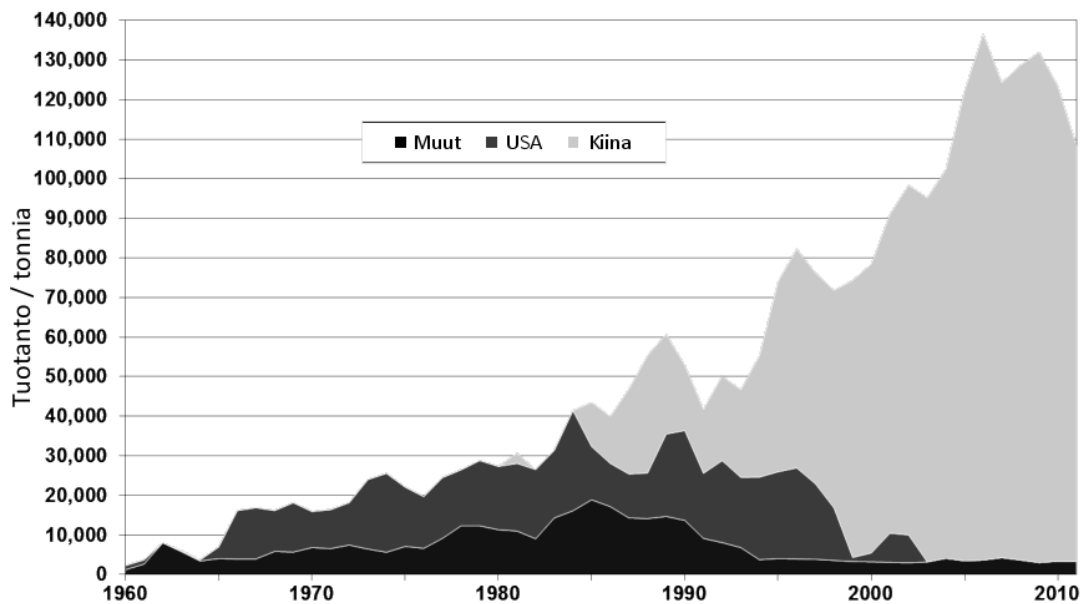
määräytyy yksityisillä markkinoilla. Taulukossa 3 on koottu kahdelta eri vuodelta harvinaisten maametallien oksidien myyntihintoja kahdelta eri yhtiöltä.

Taulukko 3. Harvinaisten maametallien oksidien (REO) hintoja vuosilta 2010¹⁷ ja 2011¹⁸ (Yhtiöiden Rhodia, Inc. ja Stanford Metals Corp. myyntihintoja)

REO	Puhtaus / %	Hinta / USDkg ⁻¹	
		2010	2011
Sc	99,99	3500,00	3700,00
Y	99,99	50,00	165,00
La	99,99	38,00	100,00
Ce	96,00	30,00	-
Ce	99,50	-	100,00
Pr	96,00	60,00	225,00
Nd	95,00	63,00	270,00
Sm	99,90	175,00	118,00
Eu	99,99	1400,00	3300,00
Gd	99,99	165,00	239,00
Tb	99,99	1400,00	2750,00
Dy	99,00	310,00	1600,00
Ho	99,90	750,00	-
Er	96,00	165,00	255,00
Tm	99,90	1500,00	-
Yb	99,00	375,00	450,00
Lu	99,99	2200,00	4000,00

Kuten yleensä kaupankäynnissä, hinta muodostuu kysynnän ja tarjonnan mukaan, jolloin se voi vaihdella vuoden aikana huomattavasti. Hinnan muodostumisessa kysyntään ja tarjontaan vaikuttavat välillisesti harvinaisia maametalleja sisältävien tuotteiden kysyntä ja tarjonta sekä niiden kaupankäyntiä rajoittavat tai edesauttavat kauppapoliittiset päätökset. Hintaan alentavasti vaikuttavat muun muassa tuotteiden saattaminen helposti markkinoiden saataville ja eri tahojen, kuten valtioiden ja yksittäisten tuottajien varastoimien metallien määrät. Erityisesti Kiinan harvinaisten maametallien tuotannon ekstensiivinen kasvu on laskenut tuotteiden hintoja ja peittänyt alleen 1980-luvun puolivälistä alkaen tähän päivään tultaessa koko muun maailman tuotannon. Toisaalta 2010-luvulla hinnat ovat jälleen nousseet kun Kiina on vähentänyt vientiään. Kuva 6 on esitys harvinaisten maametallien oksidien kaivostuotannon

muuttumisesta viimeisten vuosikymmenten aikana. Kiinan dominointia maailmankaupassa ja kaivostuotannossa käsitellään tarkemmin tämän työn osissa 3 ja 5.

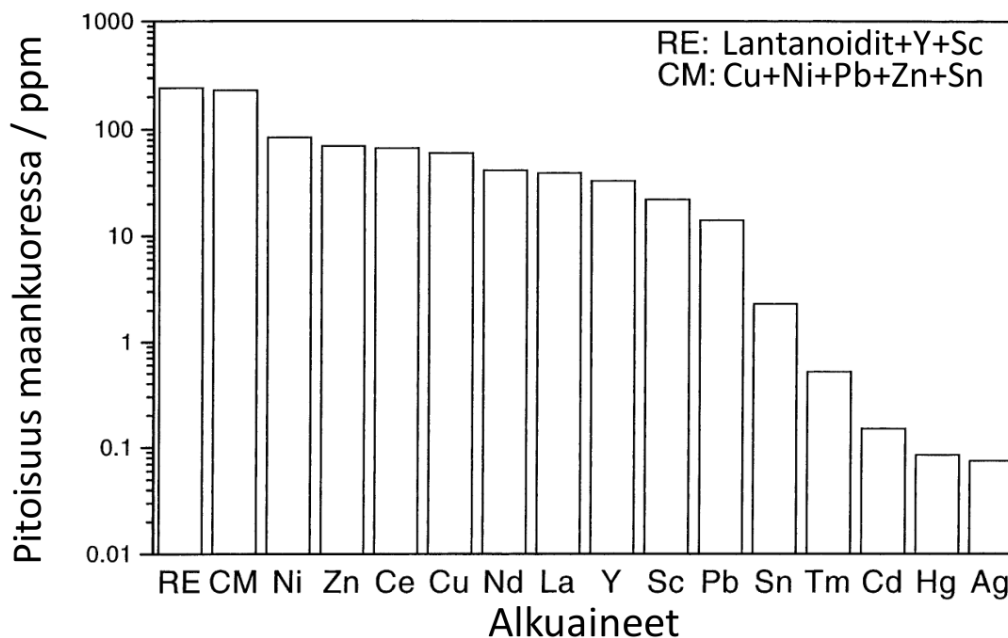


Kuva 6. Harvinaisten maametallien oksidien maailmanlaajuisen kaivostuotannon kehitys Kiinassa (v. harmaa), Yhdysvalloissa (harmaa) ja muualla (t. harmaa).¹⁹

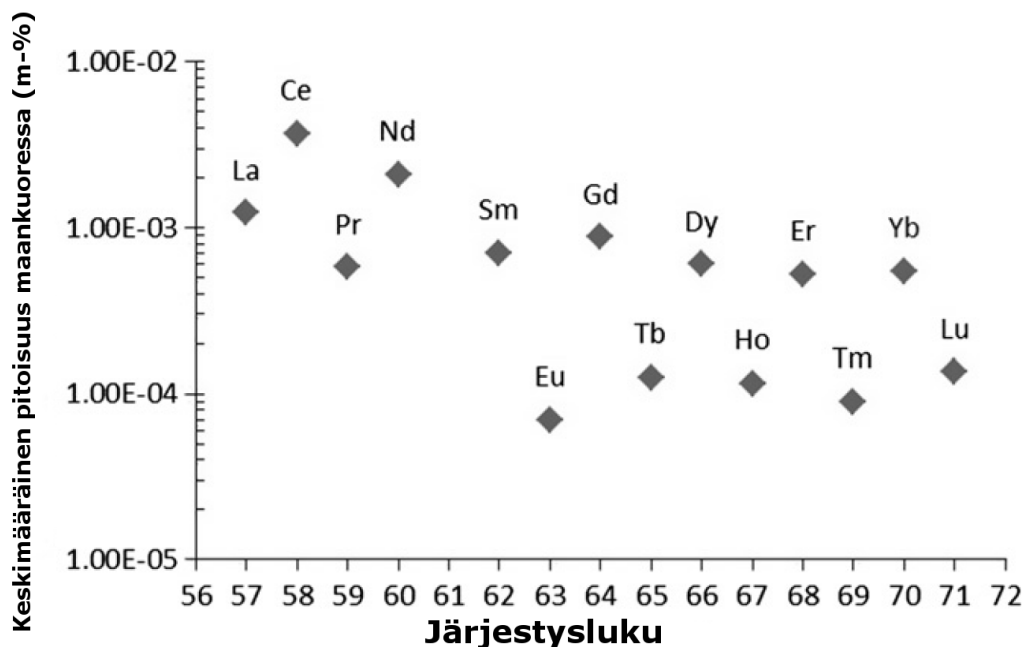
3 RAAKA-AINEET JA NIIDEN LÄHTEET

Nimenä harvinainen maametalli on lähtökohtaisesti historiallinen jäännös ajalta, jolloin termi *rare earth* tarkoitti mitä tahansa vaikeasti erotettavaa tai haasteellisesti tunnistettavaa lantanoidien, skandiumin tai yttriumin oksidia, jota saatettiin pitää jopa virheellisesti puhtaana alkuaineena.^{4, 20} Myöhemmin termi vakiintui käsittämään pelkät alkuaineet ja havaittiin jopa, että näistä suuri osa ei ole maankuoressa lainkaan harvinaisia.^{14, 20} Tunnusomaista harvinaisille maametalleille kuitenkin on se, että ne esiintyvät mineraaleissa epäpuhtauksina laajalle levittäytyneinä, pienissä pitoisuuksissa, epätasaisesti jakaantuneina ja harvoin konsentroituneina omissa mineraaleissaan. Ionisäteiden ja koordinaatiolukujen samankaltaisuudesta johtuen useat harvinaiset maametallit voivat päätyä helposti epäpuhtauksiksi samaan mineraaliin, josta ne ovat hankalia erottaa.^{14, 21} Harvinaisten maametallien kaupallisesti hyödynnettäviä mineraaleja on silti olemassa ja niiden kysyntä ja tarjonta maailmanlaajuisesti ovat nousseet modernin teollisuuden ja tuotannon myötä.

Arviot harvinaisten maametallien pitoisuudesta maankuoressa vaihtelevat laajasti, mutta yleisesti voidaan todeta, että yhteenlaskettuna niiden pitoisuudet (220 ppm) ovat enemmän kuin hiilen pitoisuus (200 ppm), viite 4 s. 58. Harvinaisimmatkin harvinaiset maametallit, luonnollisesti esiintymätöntä prometiumia lukuun ottamatta, ovat maankuoressa yleisempiä kuin muun muassa platinaryhmän metallit ja elohopea.¹⁴ Esimerkiksi skandiumin keskimääräinen pitoisuus maankuoressa on noin 22 ppm eli $22 \cdot 10^{-4}$ m-%, ja oletetusti harvinaisimman maametallin tuliumin pitoisuus on 0,52 ppm eli $5,2 \cdot 10^{-5}$ m-%.^{4, 22} Vastaavat arvot kullalle ja hopealle ovat $5 \cdot 10^{-7}$ m-% ja $1 \cdot 10^{-5}$ m-%.¹⁴ Oddo-Harkinsin sääntöä noudattaen järjestysluvultaan parillisten harvinaisten maametallien esiintyvyys maankuoressa on yleisempää kuin parittomien, mutta mineraaleissa erityisesti raskaampia harvinaisia maametalleja havaitaan usein vähemmän, kuin maankuoren keskimääräinen pitoisuus antaisi olettaa.^{14, 21} Tämä aiheuttaa raskaille harvinaisille maametalleille hankalamman aseman talteenotossa ja vaikuttaa siten suorasti myös raskaampien maametallien hintaan. Kuvassa 7 on esitetty harvinaisten maametallien pitoisuuksia suhteessa muihin alkuaineisiin ja kuvassa 8 on tarkasteltu lantanoidien keskinäistä pitoisuutta maankuoressa.



Kuva 7. Alkuaineiden pitoisuuksia maankuoressa, vertailu harvinaisiin maametalleihin, viite 4 s. 59.



Kuva 8. Lantanoidien keskimääräinen pitoisuus maankuoressa.¹⁴

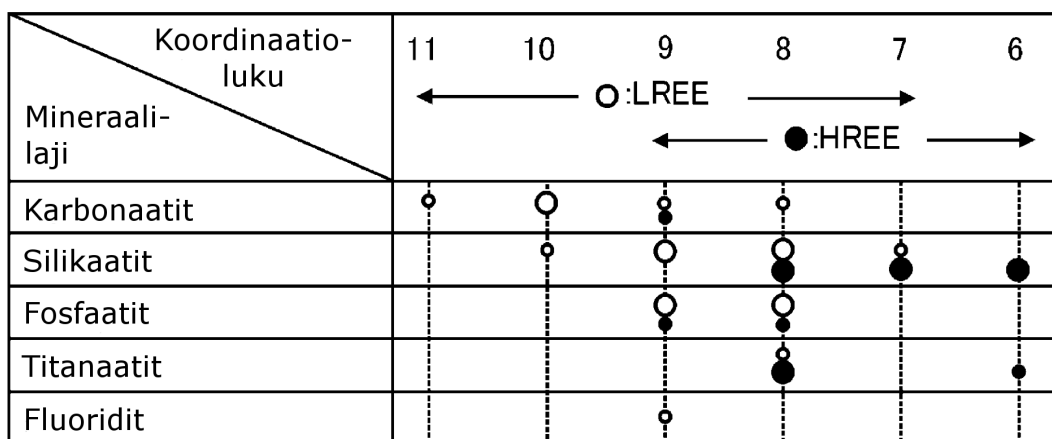
Nykyään Kiina on maailman suurin harvinaisten maametallien mineraalijalosteiden tuottaja ja sen osuus maailmantarjonnasta on yli 95 %.^{14, 20} Pääosa Kiinan harvinaisista maametalleista louhitaan Baotoun kaupungin alueella sijaitsevasta Bayan Obon kaivoksesta raudantuotannon sivutuotteina, ja se on REE-esiintymänä maailman suurin.^{14, 21} Kiinassa on myös muita luontaisia harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaliesiintymiä ja esimerkiksi Etelä-Kiinassa on alueita, joilla esiintyy luonnonsavilaatuja, joiden pinnalle on adsorboitunut harvinaisia maametalleja rapautumisen seurauksena.

Tänä päivänä Yhdysvaltojen suurin ja vuosikymmeninä 1960 - 1980 maailman suurin harvinaisten maametallien kaivosalue, Mountain Pass Kaliforniassa, suljettiin vuonna 2002 kiinan taloudellisen etulyöntiaseman ja sisäisten operatiivisten ongelmien seurauksena, mutta se jatkoi toimintaansa vuonna 2007 ja on edelleen toiminnassa.^{16, 20, 23, 24} Vuonna 2013 Mountain Pass jalosti sekä metalleja että niiden yhdisteitä.²⁵ Muita harvinaisten maametallien esiintymiä sijaitsee ympäri maapalloa pääasiassa mannerten sisä- ja reuna-alueilla. Mainittavat esiintymät sijaitsevat Itä-Afrikassa, Kuolan niemimaalla, Itä-Kanadassa, Etelä-Brasiliassa, Australiassa, Malesiassa ja Intiassa.²¹

Suomesta on tehty harvinaisten maametallien mineraalien löydöksiä ja esiintymiä on tiedossa, mutta kaivostoimintaa ei ole aloitettu.²⁶ Harvinaisten maametallien löytymispotentiaali on Suomessa arvioitu hyväksi.

3.1 MINERAALIT

Harvinaisten maametallien primäärisiä raaka-ainelähteitä, mineraaleja (*Rare Earth Minerals*, REM), tunnetaan yli 200 erilaista, mutta kaupallisesti kannattavista kaivoksista hyödynnettäviä ovat bastnäsiitti, monatsiitti ja ksenotiimi.^{14, 21} Näinä kolmena mineraalina esiintyvät noin 95 % kaikista maapallon harvinaisten maametallien lähteistä, viite 4 s. 60. Edelleen, esiintymisjärjestyksessä bastnäsiitti on yleisin mineraali, sitten monatsiitti ja seuraavaksi ksenotiimi. Harvinaisten maametallien esiintymiseen mineraaleissa vaikuttaa niiden koordinaatioluku ja ionisäde, ja on havaittu että LREE ja HREE esiintyvät tyypillisesti omissa mineraaleissaan. LREE esiintyvät karbonaateissa ja fosfaateissa, joissa koordinaatioluvut ovat välillä 7 - 11 ja sidospituudet 2,43 - 2,68 Å. HREE esiintyvät vastaavasti yleisemmin oksideissa ja osassa fosfaatteja, sidospituuksilla 2,24 - 2,49 Å ja koordinaatioluvuilla 6 - 8, luvun ollessa tyypillisimmillään 8. Titanaatit ja silikaatit ovat tavallisimmat HREE-oksidit, mutta silikaateissa esiintyy myös kevyitä metalleja. Kuvassa 9 on esitetty koordinaatiolukuineen LREE ja HREE esiintyminen ja runsaus eri mineraaleissa.



Kuva 9. LREE (○) ja HREE (●) esiintyminen eri mineraaleissa. Ympyrän koko kuvaa arvioitua esiintymisrunsautta kussakin mineraalissa.²¹

Bastnäsiitti, $(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)\text{F}$, on fluorikarbonaattimineraali, josta suurin osa on ceriumia ja muita kevyitä lantanoideja, kokonaispitoisuuden ollessa noin 70 % REO.^{4, 14} Mineraali sisältää lantania, praseodyymia ja neodyymia alueellisten vaihteluiden mukaan eri pitoisuuksissa ja voi muodostua myös yttriumista, $\text{Y}(\text{CO}_3)\text{F}$. Bastnäsiittiä hyödynnetään erityisesti Kiinan suurissa esiintymissä ja Yhdysvaltojen Mountain Passissa.

Monatsiitti, $(\text{Ce,Lu,Nd,Th})\text{PO}_4$, on fosfaattimineraali ja kuten bastnäsiitti, siitäkin suuri osa, noin 70 % on kevyiden harvinaisten maametallien oksideja.^{4, 14} Monatsiitti sisältää radioaktiivista toriumia tyypillisesti 4 - 12 % ja mineraalin koostumus vaihtelee alueittain. Monatsiitissa yttriumin pitoisuus on yleensä alle 5 % REO. Tärkeät monasiitin esiintymismuodot eri puolilla maapalloa ovat rantahiekat ja upamuodostumat, jotka voivat sisältää useita raskaita arvokkaita mineraaleja erottuneena ja konsentroituneena painovoiman vaikutuksesta. Monatsiitin tavallista suurempaa tiheyttä hyödynnetään sen rikastamisessa muista REM-jakeista.

Ksenotiimi, YPO_4 , on yttriumin fosfaattimineraali, jossa kevyitä harvinaisia maametalleja on huomattavasti vähemmän kuin monasiitissa tai bastnäsiitissä, tavallisesti alle 10 %.^{4, 14} Ksenotiimin sisältämät alkuaineet painottuvat raskaaseen osajoukkoon ja REE-kokonaispitoisuus on noin 67 % REO. Ksenotiimin esiintymiä on vähemmän, mutta sitä voi esiintyä monasiitin kanssa sekaisin. Kiinan rapautuneiden saviesiintymien lisäksi ksenotiimi on tärkeä HREE-lähde.

Muita harvinaisten maametallien mineraaleja tunnetaan laajalti, mutta niiden hyödyntäminen on usein paikallista ja pienimuotoista.¹⁴ Mineraaleja, joissa harvinaisia maametalleja skandium pois lukien esiintyy, ovat muun muassa allaniitti, jotkin apatiitit, branneriitti, eukseniitti, fergusoniitti, florensiitti, gadoliniitti, jotkin perovskiitit ja zirkoni. Skandium esiintyy korkeina pitoisuuksina vain yhdessä omassa mineraalissa, thortveitiitissa, jota on löydetty pääasiassa vain Norjasta ja Madagaskarilta pegmatiiteista, viite 4 s. 66. Thortveitiitti on skandiumin ja yttriumin silikaatti, $(\text{Sc,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. mutta sisältää myös vaihtelevasti muita lantanoideja, alumiinia, toriumia, rautaa, zirkoniumia ja maa-alkalimetalleja. Skandium esiintyy pienissä pitoisuuksissa lukuisissa mineraaleissa, mutta sitä on louhittu lähinnä Kiinan Bayan Obon rauta-niobium-esiintymästä ja Yhdysvalloissa volframiitista sekä vanhoista kaivosjätteistä.

3.2 MUUT LÄHTEET JA KIERRÄTYS

Harvinaisten maametallien pääasiallisena lähteenä ovat edelleen mineraalit, mutta tulevaisuudessa vaihtoehtoisten lähteiden käyttö saattaa tulla ajankohtaiseksi. Erityisen kiinnostava mahdollisuus olisi harvinaisten maametallien talteenotto erilaisista teollisuuden ja tuotannon sivu- ja jätevirroista, joissa pitoisuudet olisivat tarpeeksi korkeita kaupallisesti hyödynnettäväksi. Ennakkotapaus on toisaalta jo nyt skandium, jota on eristetty ja valmistettu teollisuuden sivuvirroista Kiinassa, Kazakstanissa, Venäjällä ja Ukrainassa.²⁵ Näistä maista metalli päätyy pääasiassa vientiin ja jatkojalostukseen ulkomaille. Muille harvinaisille maametalleille ei ole vielä sovellettu laajamittaista sekundäärilähteiden hyödyntämistä kaivosjätteitä (*tailings*) lukuun ottamatta, mutta mahdollisuuksia tutkitaan. Varhaisessa vaiheessa 1900-luvun puolivälissä harvinaisten maametallien talteenottoa tutkittiin ydinvoimaloiden käytetystä polttoaineesta, jossa ne esiintyvät fissiotuotteina, ja tutkimusta on tehty niiden talteen ottamiseksi esimerkiksi neste-nesteutolla.²⁷

Alumiinintuotannon Bayer-prosessin sivuvirrat ovat eräs harvinaisten maametallien potentiaalisista sekundäärilähteistä. Bayer-prosessissa bauksiittimineraalista alumiinioksidin tuotannossa syntyy sivutuotteena niin sanottua punaliejua (*red mud*), joka on pääasiassa vähemmän arvokkaiden alkuaineiden oksidien seosta (muun muassa Fe, Ca, Al, Si, Ti, Na, V ja Zr), mutta se voi sisältää harvinaisia maametalteja jopa 1000 g/t, joka on prosessiteknisesti hyödyntämiskelpoinen pitoisuus.²⁸ Harvinaisista maametalleista erityisesti skandiumin osuus voi olla punaliejussa varsin korkea, jopa 130 g/t.²⁹ Punaliejun koostumus voi kuitenkin vaihdella tuotantopaikan mukaan, esimerkiksi Smirnov ja Molchanova ilmoittavat³⁰ vaihteluvälit skandiumille 60 - 120 g/t ja yttriumille 60 - 150 g/t. Samassa yhteydessä punaliejun mainitaan sisältävän galliumia 60 - 80 g/t ja radioaktiivisia alkuaineita urania 50 - 60 g/t ja toriumia 20 - 30 g/t.

Eräs potentiaalinen harvinaisten maametallien sekundäärilähde ovat erilaiset tuhkat, joita syntyy lämmön- ja sähköntuotannossa. Vuonna 2009 Euroopassa syntyi pelkästään hiilenpolton lentotuhkia 35 Mt.³¹ Tuhkia on tutkittu harvinaisten maametallien osalta ja niitä pidetään pitoisuustasoiltaan lupaavina metallien talteenoton kannattavuuden suhteen. Esimerkiksi Blissett *et al.* tutkivat³¹ Yhdistyneestä kuningaskunnasta ja Puolasta peräisin olevia hiilenpolton lentotuhkia, ja määrittivät tuhkien REE-

yhteispitoisuudeksi ICP-OES-menetelmällä noin 300 - 600 g/t näytteestä riippuen. Seredin *et al.* raportoivat³² Venäjältä löydetystä hiiliesiintymästä, josta saadun laboratoriossa poltetun hiilen tuhkasta määritettiin skandiumin pitoisuuksia INAA- ja ICP-MS-menetelmillä. Näytteiden keskiarvona oli INAA-menetelmällä 612 g/t skandiumia ja eräässä näytteessä määritettiin olevan jopa 1320,5 g/t (INAA) ja 847,5 g/t (ICP-MS) skandiumia. Samassa yhteydessä skandiumia ilmoitettiin tavallisesti olevan tuhkassa noin 60 - 120 g/t.

Harvinaisten maametallien kierrätyksen mahdollisuuksista huolimatta yleisesti tätä käytäntöä ei sovelleta, vaan yli 99 % materiaalista päätyy edelleen kaatopaikalle.³³⁻³⁵ Elektroniikassa käytettyjen harvinaisten maametallien talteenottoa on tutkittu pääasiassa laboratoriokokoluokassa, ja potentiaalisia kierrätettäviä tuotteita ovat harvinaisia maametallega sisältävät magneetit, nikkeli-metallihydridiakut (NiMH) ja loisteputkien valoaineet. Jokaisen tuoteryhmän käsittelyssä on kuitenkin haasteita, jotka on ratkaistava käsittelylaitoskokoluokassa ennen kierrätyksen systemaattista aloittamista. Muita kierrätettäväksi soveltuvia elektronisia tuotteita ovat muun muassa magneettiset kiintolevyt ja katodisädeputket vanhoista näyttölaitteista. Skandiumin kierrätystä on harkittu alumiinin ja magnesiumin lejeerinkien tuotannon suolapitoisista jätevirroista ja jättemetallista.³⁶ Ceriumin kierrätystä on selvitetty käytetyistä liikkuvan kaluston katalysaattoreista, joista on jo poistettu arvokkaat PGM-katalyytit, kuten platina, palladium ja rodium, sekä katalysaattoria suojaava ruostumaton teräskuori.³⁷ Katalysaattorin sisällä oleva kennorakenteinen monoliitti on pääasiassa keraamista alumiinioksidia ja se sisältää ceriumoksidia koosta riippuen 50 - 100 g. Ceriumin matala hinta ja maailmanlaajuinen ylituotanto ei kuitenkaan tällä hetkellä tee katalysaattoreiden kierrätystä kannattavaksi, vaan suuri osa monoliiteista päätyy rakennus- ja täyttömateriaaliksi.

Kierrätyksen osuutta harvinaisten maametallien osalta tulisi lisätä, koska se vapauttaisi painetta ylituotettujen metallien osalta, sillä monia mineraaleja louhitaan niiden HREE-sisällön takia ja samalla tuotetaan huomattavan suuria määriä kevyitä metalleja.³³ Toisaalta, jos kierrätys ei osoittaudu vielä tässä markkinatilanteessa kannattavaksi, vaihtoehtoiset tuotteiden valmistusmenetelmät voisivat ehkäistä kierrätyskelvottoman materiaalin syntymistä. Esimerkiksi magneettien osalta tietovälineitä valmistava TDK on jo vaihtoehtoisella menetelmällä onnistunut vähentämään dysprosiumin kulutusta

jakamalla alkuaineen valmistusvaiheessa magneettimassaan tavanomaisesta poikkeavalla tavalla.³⁸ Resurssitehokkuutta on erityisesti harvinaisten maametallien osalta pidettävä aktiivisesti esillä, koska metallien saaminen samaan paikkaan laajalta alueelta vaatii paljon työtä, jonka ei soisi menevän hukkaan jo tuotantovaiheessa tai viimeistään tuotteen elinkaaren päättyessä.

4 KÄYTTÖ JA SOVELLUKSET

Harvinaisten maametallien osuus yksittäisen tuotteen massan, tilavuuden tai markkina-arvon osalta saattaa olla vähäinen, mutta silti kriittinen tuotteen toimivuuden kannalta.³⁴ Toisin sanoen ilman harvinaisten maametallien olemassaoloa monet nykyajan teknologiat eivät toimisi lainkaan tai niissä olisi käytettävä vaihtoehtoa, joka monesti olisi suorituskyvyltään harvinaisiin maametalleihin verrattuna ratkaisevasti heikompi. Taulukossa 4 on koottu otos harvinaisten maametallien mahdollisista käyttökohteista, mutta kullakin alkuaineella ne eivät rajoitu taulukon sisältämiin sovellusalueisiin ja saattavat olla edustettuna yksittäisessä tuotteessa useassa eri kategoriassa.

Taulukko 4. Esimerkkejä harvinaisten maametallien mahdollisista käyttökohteista³⁴

<i>Sovellus</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
Metallurgia	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Akut			X	X	X	X	X				X						
Katalyytit		X	X	X	X	X		X		X							X
Keramiikka	X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X		X
Elektroniikka		X	X	X	X	X					X	X		X			
Lannoitteet			X	X		X											
Lasi	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Lamput	X	X	X	X	X			X	X		X	X	X	X	X		
Laser	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Magneetit				X	X	X		X	X	X	X	X	X				
Lääkintäkäyttö			X	X		X		X	X	X			X	X			X
Neutroniabsorptio		X		X				X	X	X		X	X	X			
Valoaineet	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

4.1 SKANDIUM

Skandium soveltuu seosmetalliksi magnesiumin, alumiinin ja raudan lejeerinkeihin.³⁶ Korkean keston Al-Mg, Al-Li ja Mg-lejeeringeissä skandium parantaa korkeissa lämpötiloissa lujuutta ja vähentää virumista, tehden metalleista paremmin muotonsa

pitäviä. Superlejeerinkien käyttö on pääasiassa ilmailuteollisuudessa. Korkealaatuisia skandiumlejeerinkejä on käytetty myös muun muassa pesäpallomailoissa, golfmailoissa, lacrossemailoissa, telttakepeissä sekä polkupyörien ja käsiaseiden rungoissa.³⁹

Skandiumia käytetään kiinteän olomuodon elektronisissa ja optoelektronisissa sovelluksissa, kuten lasereissa ja polttokennoissa.²⁵ Lasereissa voidaan käyttää hyväksi 942 nm aallonpituudella toimivaa neodyymiseostettua gadolinium-skandium-alumiinigranaattia (Nd:GSAG, Nd:Gd₃Sc₂Al₃O₁₂).⁴⁰ Polttokennoissa voidaan käyttää elektrolyytinä skandiumoksidistabiloitua zirkoniumoksidia, jolla on korkea happi-ionijohtavuus⁴¹ tai skandiumoksidi-ceriumoksidistabiloitua zirkoniumoksidia, jolla on parempi käyttölämpötila-alue⁴². Skandiumin käytön arvellaan olevan kasvussa polttokennoteollisuudessa.²⁵

Skandiumilla on myös useita muita spesifisiä sovelluksia.^{18, 25} Skandiumia voidaan lisätä korkean intensiteetin metallihalidivaloihin skandiumjodidina parantamaan valojen valkotasapainoa kohti luonnonvaloa. Skandiumia käytetään öljynporauskaivoissa radioaktiivisena merkkiaineena. Kemikaaliteollisuudessa ja tutkimuksessa käytetään skandiumstandardeja. Elektroniikassa käytetään pieniä määriä skandiumia komponenteissa.

4.2 YTTRIUM

Varhaisimpia yttriumin käyttökohteita ovat olleet sen europiumilla seostetun oksidin hyödyntäminen punaisina valoaineina televisioissa ja lasereissa käytettävä isäntäaine yttrium-alumiinigranaatti (YAG).^{33, 34, 43} Radiotekniikassa käytetään myös yttrium-gadoliniumgranaattia (YGG) ja yttrium-rautagranaattia (YIG) useissa komponenteissa, jotka muuttavat, virittävät tai suodattavat radiotaajuuksia.

Yttriumoksidistabiloitua zirkoniumoksidia käytetään polttokennoissa, ja sillä on hyvä kemiallinen stabiilius ja mekaaniset ominaisuudet, mutta korkea hyötykäyttölämpötila.⁴² Korkeasta käyttölämpötilasta on toisaalta myös etua, koska samaa materiaalia voidaan käyttää suihkuturbiinien lämpösuojissa.⁴³ Yttrium parantaa lämpösuojamateriaaleissa oksidipinnoitteen kiinnittyvyyttä.³⁸ Yttriumstabiloitua zirkoniumoksidia käytetään myös kovissa keraameissa, upokasmateriaalina ja synteettisissä korukivissä.⁴³

Yttriumilla on myös lukuisia muita metallurgisia sovelluksia esimerkiksi suprajosteissa, magneeteissa ja superlejeeringeissä, mutta myös keramiikassa ja optiikassa.^{25, 43} Yttrium-90-radionuklidilla on lääketieteellistä käyttöä.³⁸

4.3 LANTAANI, CERIUM, PRASEODYYMI, NEODYYMI, SAMARIUM

La, Ce, Pr, Nd ja Sm ovat lantanoidien kevyen osajoukon alkuaineet, joilla on osittain päällekkäisiä ja samantyyppisiä sovelluksia, joihin sisältyvät vanhemmat ja nykymittapuulla tavanomaisemmat keksinnöt. Toisaalta kullekin alkuaineelle on myös olemassa spesifisiä, moderneja sovelluksia. Kevyestä osajoukosta vain neodyymi on metalli, jolle on merkittävästi enemmän kysyntää kuin tarjontaa, mikä tekee siitä tästä joukosta arvokkaimman.⁸

Kevyiden harvinaisten maametallien ensimmäisiä sovelluksia olivat ne, jotka hyödynsivät mischmetallia (Mm), joka näiden metallien seos. Mischmetallista pystyttiin valmistamaan pyroforista lejeerinkiä, jota voitiin käyttää tuottamaan kipinöitä erilaisissa sytyttimissä, viite 4 s. 29. Tuotteen kaupanimenä tunnetaan edelleen muun muassa Ferrocium sen sisältämän raudan ja ceriumin myötä. Ferrociumissa on noin 30 % rautaa ja 70 % mischmetallia. Mischmetallia käytetään metallurgiassa muun muassa teräksen, raudan, alumiinin ja magnesiumin lejeeringeissä.⁴³

Lantaania ja mischmetallia voidaan käyttää vedyn varastoinnissa, viite 4 ss. 50 - 52. Puhtaana $LaNi_5$ tai metalliseoksena $MmNi_5$ voi toimia vedyn varastoinnissa kuin ”pesusieni” reaktioyhtälön 1 mukaisesti. NiMH-akuissa käytetään hyödyksi tätä ominaisuutta.³³



Lantaanioksidia käytetään leijukatalyyttisessä krakkausprosessissa raakaöljynjalostuksessa ja se on Yhdysvalloissa painon mukaan harvinaisten maametallien eniten käytetty sovellus.³⁴ Maailman lantaaninkulutuksesta krakkausreaktioyhtälön osuus on noin 50 %.³³ Katalyytissä lantaani toimii stabilointiaineena zeoliittirakenteelle. Lantaanioksidia käytetään myös muissa katalysaattoreissa, akuissa ja lamppujen valoaineena. Ceriumilla ja terbiumilla seostettu lantaanifosfaatti ($LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$, LAP) on väriltään vihreä valoaine.³³ Lantaanioksidia käytetään valmistettaessa optisesti huippulaatuista lasia kameroihin,

mikroskooppeihin tai kiikareihin, ja sillä seostetulla lasilla on korkea taittokerroin ja pieni dispersio.^{33, 43}

Ceriumia voidaan käyttää oksidina lasin hionnassa, jolloin se hiontaprosessissa muodostaa ceriumsilikaattia, joka täyttää lasin mikroskooppisia naarmuja ceriumoksidin toimiessa samalla kovana hionta-aineena.³⁴ Ceriumoksidia käytetään myös liikkuvan kaluston katalysaattoreiden stabilointiaineena ja lamppujen valoaineissa. $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (CAT) on eräs ceriumia sisältävä vihreä valoaine.³³ Uusissa sovelluksissa ceriumoksidia on tutkittu esimerkiksi aktiiviseksi komponentiksi reaktoreissa, joissa aurinkoenergialla pystytään tuottamaan vedestä vetyä.⁴⁴ Ceriumia käytetään myös UV-valon absorbenttina, väripigmenteissä ja optiikassa.⁴³

Katalysaattoreissa ceriumoksidi absorboi happea, kun pakokaasut ovat liian happirikkaita tehokkaalle typen oksidien katalyysille typpikaasuksi, ja vastaavasti vapauttaa happea kun pakokaasuissa on liian vähän happea hiilen katalyysiin hiilidioksidiksi.³⁷ Moottorin käydessä pakokaasujen rikkaus vaihtelee syklistesti, jolloin ceriumoksidi tasoittaa vaihtelua ja mahdollistaa katalysaattorin toiminnan täydellä teholla.

Praseodyymin pääsovellus on lisäaineena neodyymimagneeteissa, joissa se säilyttää tai parantaa magneetin ominaisuuksia vähentämällä samalla tarvittavan neodyymin määrää.⁴³ Muita käyttökohteita ovat vaaleanvihreät ja keltaiset pigmentit, joita käytetään esimerkiksi synteettisissä korukivissä, keramiikassa ja erikoislaseissa, kuten neodyymiväriaineen kanssa kaasuhitsaukseen tarkoitetuissa suojalaseissa.

Neodyymin pääkäyttökohde ovat voimakkaat kestopagneetit.^{33, 43} Neodyymiä käytetään lasersovelluksissa kiinteän tilan kiteen funktionaalisenä lisäaineena, esimerkiksi yttrium-alumiinigranaattilaserissa, viite 5 s. 857, ja aiemmin skandiumin yhteydessä esitetyn kaltaisissa materiaaleissa. Neodyymiä käytetään lisäksi vaaleanpunaisena ja violetina väriaineena laseissa, metallihalidilampuissa ja synteettisissä korukivissä.⁴³

Samariumin pääkäyttökohteet ovat samarium-kobolttimagneetit, mutta sitä käytetään myös jonkin verran väri- ja valoaineissa.⁴³ Samarium-153-radionuklidia voidaan käyttää syövän aiheuttaman luusäryn kivun lievityksessä.³⁸

Kevyistä harvinaisista maametalleista valmistetut kestopagneetit ovat olleet jatkuvan kiinnostuksen kohteena niiden löytöhetkestä saakka ja niillä on huomattava teollinen merkitys, viite 4 ss. 379 - 412. Tyypillisesti hyödynnetyt magneettityypit ovat vanhempi samarium-kobolttimagneetti ja nykyään enemmän yleistynyt neodyymi-rauta-boorimagneetti. Magneettien sisältämien alkuaineiden suhteet ja valmistustavat vaihtelevat laajasti, mistä syystä valikoima erityyppisiä magneetteja eri sovelluksiin on hyvinkin kattava.³³ Pienikokoiset ja tehokkaat magneetit ovat eräs modernin elektroniikan ja tietotekniikan kulmakivi, ja niitä käytetään muun muassa magneettisesti luettavissa kiintolevyissä, jotka ovat neodyymimagneettien suurin yksittäinen kuluttajaelektroniikan sovellus. Suuremmassa kokoluokassa neodyymimagneetteja käytetään esimerkiksi energiantuotannossa sähkögeneraattoreissa, kuten tuuliturbiineissa, ja käänteisesti sähkömoottoreissa muuttamaan sähköenergiaa liikkeeksi.¹⁶

4.4 GADOLINIUM, DYSPROSIUM, ERBIUM, YTTERBIUM

Gd, Dy, Er ja Yb muodostavat järjestysluvuiltaan parillisina raskaiden lantanoidien yleisemmän maankuoressa esiintyvän joukon ja niiden sovellukset keskittyvät moneen tarkasti rajattuun käyttötarkoitukseen, jotka perustuvat metallin magneettisiin ja elektronisiin virittymisominaisuuksiin. Näiden metallien kaupallisten oksidien hinta on parittomaan raskaaseen osajoukkoon verrattuna huomattavasti halvempi. Tilanne voi tosin muuttua kun uusia sovelluksia kehitetään. Erityisesti gadolinium, dysprosium ja erbium ovat kriittisiksi arvioituja metalleja, joiden kysyntä tulee toistuvasti ylittämään niiden tuotannon.^{8, 34} Ytterbiumin käyttö ja sitä myötä kysyntä on vähäisempää.

Gadoliniumia käytetään loistelamppujen valoaineissa, röntgentomografian tukeaineena sekä röntgensäteille herkissä näytöissä.⁴³ Lääketieteessä gadoliniumia käytetään myös varjoaineena magneettiresonanssikuvauksessa. Eräs vihreä valoaine on $(\text{Gd},\text{Mg})\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (CBT).³³ Gadoliniumia käytetään myös magnetokalorisissa aineissa, jotka muuttavat lämpötilaansa ympäröivän magneettikentän muuttuessa, viite 4 s. 39. Ilmiö on saatu toimimaan huoneenlämpötilassa, mikä voi johtaa lähitulevaisuudessa magneettisen jäädytyksen yleistymiseen esimerkiksi jääkaapeissa.

Dysprosiumia käytetään eniten lisäaineena neodyymimagneeteissa parantamaan suorituskykyä ja vähentämään demagnetisoitumista korkeissa lämpötiloissa.^{16, 33}

Dysprosium on komponenttina magnetrostriktiivisessä aineessa Terfenol-D:ssä ($Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_{1,9}$), joka muuttaa kokoaan magneettikentän vaikutuksesta, ja käänteisesti tuottaa magneettikentän fysikaalisessa rasituksessa, viite 4 s. 413. Dysprosium-165-radionuklidilla on lääketieteellistä käyttöä.³⁸ Dysprosiumia voidaan käyttää myös valoaineena esimerkiksi metallihalidilampuissa.⁴³

Erbiumin pääkäyttösovellukset ovat optisissa valokuiduissa ja signaalivahvistimissa sekä lasereissa.⁴³ Erbiumia käytetään myös lasin ja korukivien värjäämiseen vaaleanpunaiseksi. Erbium-169-radionuklidilla on lääketieteellistä käyttöä.³⁸

Ytterbiumilla on vähän sovelluksia, mutta sitä voidaan käyttää esimerkiksi optiikassa, paineherkissä sensoreissa ja tutkimuskäytössä.⁴³ Ytterbium-169-radionuklidilla on lääketieteellistä käyttöä.³⁸ Ytterbiumista voidaan valmistaa valokennoja, jotka muuttavat 985 nm infrapunasäteilyn sähköenergiaksi, viite 4 s. 32.

4.5 EUROPIUM, TERBIUM, HOLMIUM, TULIUM, LUTETIUM

Eu, Tb, Ho, Tm ja Lu muodostavat järjestysluvuiltaan parittomina raskaiden lantanoidien harvinaisemman joukon, ja koska niiden esiintyvyys maankuorella on varsin vähäinen, ovat näiden alkuaineiden sovellukset monesti kalleimpia raaka-ainearvoltaan. Kuten yleisemmillä raskailla lantanoideilla, harvinaisemmilla alkuaineilla sovellukset ovat pääasiassa yksittäisiä spesifisiä sovelluksia, jotka perustuvat metallin sähkömagneettisiin ominaisuuksiin. Arvokkuudestaan ja harvinaisuudestaan huolimatta holmiumin, tuliumin ja lutetiumin kysynnän ei arvioida ylittävän tarjontaa lähiaikoina, koska niillä on vähemmän sovelluksia, mutta päinvastoin sekä europiumin että terbiumin on arvioitu olevan kriittisiä metalleja.^{8, 34}

Europiumin tärkein sovellus on käyttö valoaineissa muodostamaan erityisesti punaista ja sinistä väriä, mutta myös parantamaan muiden valoaineiden valkotasapainoa.³³ Sinistä valoa saadaan esimerkiksi yhdisteistä $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (BAM) ja $(Sr,Ca,Ba,Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$. Ensimmäinen punainen valoaine televisioissa oli $YVO_4:Eu^{3+}$, jonka korvasi kirkkaampi $Y_2O_2S:Eu^{3+}$. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (YOX) on valoaine, jota käytetään elohopeattomissa valaisimissa ja plasmanäyttöruuduissa. Europiumia käytetään myös valodiodeissa (LED).

Terbiumin pääkäyttö on vihreänä valoaineena loisteputkissa, näyttölaitteissa ja ledeissä.^{34, 43} Jo edellä mainittuja terbiumia ja ceriumia sisältäviä valoaineita ovat muun muassa LAP, CAT ja CBT. Terbium parantaa lisäaineena magneeteissa niiden lämmönkestoa.¹⁶ Terbium on komponenttina aiemmin mainitussa Terfenol-D:ssä, viite 4 s. 413. Terbiumia käytetään myös röntgensädenäytöissä ja magneto-optisissa levyissä.⁴³

Holmiumilla on vähän sovelluksia ja sitä käytetään pääasiassa tutkimukseen.⁴³ Holmiumia voidaan käyttää metallihalidilampuissa ja lasereissa. Holmium-166-radionuklidilla on lääketieteellistä käyttöä.³⁸ Holmiumin magneettinen momentti on kaikista alkuaineista suurin ja sitä on käytetty kokeissa, joissa on luotu maailman voimakkaimpia magneettikenttiä, viite 4 s. 31.

Tuliumilla on myös vähän sovelluksia, mutta sitä käytetään valmistettaessa kiteitä ja lasermateriaaleja, viite 4 s. 32. Tuliumista voidaan valmistaa myös kannettavia röntgensädelähteitä. Muita käyttökohteita ovat tutkimus, metallihalidilamput ja röntgensädenäytöt.⁴³

Edelleen myös lutetiumilla on vähän sovelluksia ja sitä käytetään tutkimuksessa, optiikassa ja röntgensädetekniikassa.⁴³ Lutetium-177-radionuklidia käytetään pienten kasvaimien kuvantamisessa ja hoidossa, koska se emittoi tarpeeksi vähäisiä määriä gamma- ja beetasäteilyä.³⁸

5 KYSYNTÄ, TARJONTA JA MAAILMANLAAJUISET HAASTEET

Monet harvinaisten maametallien sovelluksista edustavat korkean profiilin teknologiaa, joiden pääkäyttö sijoittuu maantieteellisesti kehittyneille alueille, joissa harvinaisten maametallien esiintyminen ja louhinta on vähäistä suhteessa kulutukseen. Yhteiskunnan toiminnan jatkuvuuden kannalta raaka-aineiden tuonnin varassa toimiminen edustaa riskiä, joka on tiedostettu monissa teollistuneissa maissa kuten Yhdysvalloissa ja Japanissa sekä Euroopassa. Euroopassa vuonna 2007 ei tuotettu lainkaan harvinaisia maametalleja, vaan niitä tuotiin pääasiassa Kiinasta ja Venäjältä.³⁵

Kiinan nousu harvinaisten maametallien tuottajana on ollut merkittävässä roolissa viime vuosikymmeninä, ja se on vaikuttanut metallien markkina-asemaan monin tavoin. Toisaalta metallien parantunut saatavuus on edesauttanut tuotteiden valmistusta ja

kehitystä, mutta toisaalta hintakilpailuetu on myös hävittänyt markkinoilta monia ei-kiinalaisia pienempiä toimijoita.³⁵ Kannattavan kaivostoiminnan väheneminen erityisesti Yhdysvalloissa on johtanut harvinaisten maametallien saatavuuden keskittymisen tuontiin. Jotta tuotantoketju pysyisi toiminnassa, on löydettävä tasapaino tuonnin ja viennin sekä kysynnän ja tarjonnan välillä. Kiinan ulkopuolisilla alueilla kaavaillaan useita kaivosprojekteja avattavaksi täyttämään kysynnän vaatimuksia.¹⁴

Kiinan vientipolitiikka on rajoittanut harvinaisten maametallien saatavuutta viime vuosina, ja jatkossa säädösten oletetaan tiukentuvan.^{35, 43} Vientiä on pyritty rajoittamaan muun muassa kiintiöittämällä eri tuoteryhmiä ja asettamalla vientimaksuja. Vuoteen 2015 mennessä Kiinan oletetaan kieltävän kokonaan prosessoimattomien harvinaisten maametallien viennin ja sallimaan vain rajoitetusti sellaisten tuotteiden viennin, jotka sisältävät harvinaisia maametalreja. Rajoitusten tarkoituksena on säilyttää ja kehittää tuotteiden valmistus- ja käsittelytietotaitoa maan rajojen sisällä, ja siten parantaa Kiinan kilpailuetua tietyillä markkina-alueilla. Rajoitukset ovat tosin aiheuttaneet harvinaisten maametallien salakuljetusta ja mustan pörssin kauppaa. Ulkomaanviennin lisäksi Kiina on myös toisaalta lisännyt harvinaisten maametallien varastojaan maan sisäisen lisääntyvän tarpeen tyydyttämiseksi tuulivoiman, sähköpolkupyörien ja hybridiautojen osalta. Huomattava näkökohta on myös harvinaisten maametallien louhimisen ja prosessoinnin aiheuttamat ympäristöhaitat, jotka vaikuttavat Kiinan elinolosuhteisiin.²⁰ Esimerkiksi monatsiitin sisältämä torium on luontaisesti radioaktiivisena alkuaineena ongelma, joka jää ratkaistavaksi paikalliselle tasolle. Kaivostoiminnasta syntyy myös huomattavia määriä sivutuotevirtoja ja kemikaalipäästöjä, kuten hapanta jätevettä ja kaasumaisia tuotteita kuten vetyfluoridia ja rikin oksideja. Tähän mennessä Kiinan vientimaat ovat hyötäneet vain tuotteista ilman vastuuta niiden tuottamisesta aiheutuneista ympäristöhaitoista.

Reaktion muun muassa Kiinan vientipolitiikkaan ja tuotannon dominointiin sekä pyrkimyksenä raaka-aineiden saatavuuden varmistamiseksi, Euroopan komission alaisuudessa toimiva työryhmä laati vuonna 2010 raportin kriittisistä alkuaineista.⁴⁵ Nämä kriittiset alkuaineet ovat sellaisia, joiden saatavuus on riskialttiina tuonnin varassa ja joilla on merkittävää yhteiskunnallista ja taloudellista painoarvoa Euroopan unionin tasolla. Lisäksi kriittisyyteen vaikuttavat metallin talteenoton ympäristötekijät, kuten esiintymien haasteellinen sijainti. Raportissa kriittisten alkuaineiden listalla olivat

muun muassa REE, PGM, Ge, W ja Mg. Harvinaisten maametallien saatavuusriski arvioitiin näistä kriittisistä alkuaineista korkeimmaksi, mutta niiden painoarvo oli keskiluokkaa suhteessa muihin. Kriittisyyttä lisääviä tekijöitä olivat myös tuotannon ympäristöhaitat, osittainen korvaamattomuus eri sovelluksissa ja pieni kierrätyksen osuus, n. 1 %.³⁵ Lisäksi raportissa arvioitiin eurooppalaisen kaivostoiminnan aloittamisen ja löydösten hyödyntämisen vaatimaa ajanjaksoa tiukasti valvotussa järjestelmässä, jossa äkisti muuttuvaan markkinatilanteeseen ei välttämättä pystytävä vastaamaan tarpeeksi nopeasti lisäämällä paikallista tuotantoa. Toisaalta geologinen saatavuus voi olla todellisuudessa tällä hetkellä arvioitua parempi, jolloin potentiaaliset kaivoshankkeet tutkimattomilla alueilla voivat kompensoida metallien saatavuutta, ja siten raportti ei asettanut geologisesta saatavuudesta painoarvoa kriittisyyden määritykseen.

Myös Yhdysvalloissa on tiedostettu harvinaisten maametallien tarve, ja vuonna 2012 Yhdysvaltain puolustusministeriön teettämän tutkimuksen mukaan harvinaisista maametalleista seitsemän ovat kriittisiä sotilaallisen materiaalin tuotannon, ylläpidon ja toiminnan takaamiseksi.³⁴ Lisäksi niiden saatavuuteen voivat vaikuttaa maan hallituksen ulkopuolisten toimijoiden liikkeet tai muut globaalit tapahtumat. Samana vuonna Yhdysvallat liittyi Euroopan ja Japanin lisäksi maailmankauppajärjestön WTO:n kiistanselvityshankkeeseen, jonka tarkoituksena on ratkaista Kiinan kauppaa rajoittavan vientipolitiikan aiheuttamat ongelmat. Tutkimuksessa kriittisiksi arvioidut seitsemän harvinaista maametallia olivat Y, Nd, Pr, Eu, Gd, Dy ja Er. Aikaisemmin vuonna 2011 Yhdysvaltain energiaministeriön tekemän raportin⁴⁶ mukaan Y, Nd, Eu, Tb ja Dy arvioitiin maan energiantuotannon ja -käytön kannalta kaikkein kriittisimmiksi lyhyellä aikavälillä vuoteen 2015 asti. Myös Ce ja La arvioitiin lähes kriittisiksi akkuteknologian ja öljynjalostuksen myötä, mutta näiden metallien osalta suuret varastot suhteessa käyttöön jättivät ne muiden viiden metallin ulkopuolelle.

Myös muita arvioita tiettyjen yksittäisten harvinaisten maametallien kriittisyydestä on tehty, ja vain sekä teollisuuden kysyntään että tuotantoon perustuen Sereidin kokosi⁸ katsauksen, jossa kriittisiksi alkuaineiksi lukeutuivat Y, Nd, Eu, Tb, Dy, ja Er. Ei-kriittisiksi alkuaineiksi arvioitiin La, Pr, Sm ja Gd, mutta huomiona muistutettiin markkinoiden vaihteluista, jolloin yksittäinen alkuaine voi lyhyessäkin ajassa nousta kriittiseksi jos sille laaditaan menestyvä sovellus. Vähiten kriittiset alkuaineet olivat

sellaisia, joiden tuotantoa oli kysyntään nähden listan laadintahetkellä ylimäärin, ja nämä alkuaineet olivat Ce, Ho, Tm, Yb ja Lu. Samassa katsauksessa vuodelle 2014 ennustettiin harvinaisten maametallien oksidien tuotannon ylittävän yhteensä 25 kilotonnilla, josta ceriumin osuus olisi enimmillään noin 16,5 kilotonnia. Holmiumin, tuliumin, ytterbiumin ja lutetiumin tuotannon arvioitiin muodostuvan yli kuusinkertaiseksi kysyntään nähden. Tällä hetkellä ei siis voida puhua harvinaisten maametallien kriisistä, mutta maailmanmarkkinat huomioon ottaen tilanne ei ole myöskään vakaa. Kriittisiksi arvioitujen alkuaineiden kysyntä tulee olemaan suurempi kuin tuotanto, jolloin tarve joudutaan kattamaan varastoiduilla reserveilla.

On todettu, että harvinaisten maametallien käytön ja saatavuuden haasteina lähitulevaisuudessa tulevat olemaan resurssien epätasainen jakautuminen, eri tahojen poliittiset tarkoitusperät ja kulttuuri-infrastruktuurinäkökohdat sekä loppukäyttöön että perustuotantoon keskittyneillä alueilla. Lisäksi elintason noustessa teknologian kulutuksen oletetaan kasvavan ja sitä myötä harvinaisten maametallien tarpeen suurentuvan. Erityisesti tiettyjen yksittäisten harvinaisten maametallien tarve on globaali, ja seuraavina vuosikymmeninä tullaan oletettavasti näkemään avauksia tilanteen ratkaisemiseksi tavoilla tai toisilla.

6 EROTUSMENETELMISTÄ

Harvinaisten maametallien erotus on aiheena hyvin laaja ja siihen liittyy paljon erilaisia menetelmiä, joita on kehitetty vuosien varrella. Koska on jo todettu, että harvinaisten maametallien kemiallinen samankaltaisuus aiheuttaa niiden käyttäytymisen erilaisissa järjestelmissä tyypillisesti kuin yhtenä entiteettinä, erotusmenetelmien kehittämisessä on koettu useita haasteita ja monessa tapauksessa on ollut pakko tyytyä kompromisseihin lopputuotteiden puhtauden suhteen. Tästä syystä suurin osa kehitetyistä erotusmenetelmistä onkin vain osa suurempaa kokonaisuutta, jossa pyritään puhdistamaan harvinaisia maametalleja vaiheittain tavoitteena edelleen korkeammat puhtausasteet, jotka soveltuvat tilanteen mukaan tiettyyn jatkojalostusprosessiin tai myytäväksi tuotteeksi. Tehokkaiden erotusmenetelmien kehittämisen eräänä motivaationa on ollut, varsinkin nykyiset maailmanmarkkinat huomioon ottaen, lopputuotteen puhtauden määräämä kauppahinta, joka voi nousta varsin korkeaksi erityisen puhtailla fraktioilla.

Harvinaisten maametallien erotukseen on käytössä useita menetelmiä, ja niiden käyttö riippuu halutusta tavoitteesta, joka voi olla mineraaliaineksen tai sivutuotevirran karkea rikastus, rikasteen konsentroidi, konsentraatin fraktiointi, fraktioiden erotus alkuaineiksi tai edelleen alkuaineiden kemiallinen tai radiokemiallinen puhdistus.^{4, 14, 47} Tässä työssä fraktioiden puhtautena pidetään kemiallista puhtautta radiokemiallisen puhtauden sijasta. Radiokemia on kuitenkin tässä viitekehyksessä mainittavan arvoinen tieteenala, koska monet erotus- ja puhdistusmenetelmät on laadittu alun perin ydinreaktioiden tuotteena olevien radioaktiivisten harvinaisten maametallien erottamiseksi ja niitä voidaan soveltaa myös stabiileille alkuaineille. Harvinaisten maametallien radiokemiallisten käsittely- ja erotusmenetelmien tarkastelu jätetään tämän työn laajuuden ulkopuolelle.

Kemiallisina menetelminä harvinaisten maametallien erottamiseksi on tutkittu selektiivistä hapettamista, pelkistämistä, kiteyttämistä, saostamista, keraosaostamista, elektrolyyttistä saostamista, neste-nesteuuttoa, ioninvaihtoa ja muita kromatografisia tekniikoita.^{4, 47, 48} Suuri osa edellä mainituista menetelmistä hyödyntää harvinaisten maametallien pieniä keskinäisiä emäksisyyseroja, jotka ovat seurausta säännöllisestä lantanoidisupistumasta. Erityisesti kiteyttämisessä, saostamisessa, neste-nesteuutossa ja ioninvaihdossa käytetään hyväksi emäksisyyseroja, koska ne vaikuttavat suoraan suolojen liukoisuuteen, ionien hydrolyysiin ja kompleksinmuodostukseen, viite 4 s. 158. Näistä etenkin neste-nesteuutto on osoittautunut käytännölliseksi suuremman mittakaavan erotusprosesseissa, joissa on tarve käyttää jatkuvatoimisia laitteistoja suurien liuosmäärien käsittelyssä.

Koska kaikkia edellä mainittuja erotusmenetelmiä ei ole hyödynnetty teollisessa kokoluokassa, tai ne on syrjäytetty nykyään kannattavammilla menetelmillä, niiden tarkastelu jätetään suppeammaksi kuin tässä työssä osassa 9 tarkasteltava neste-nesteuutto. Teollisten prosessien kokonaisuuden hahmottamiseksi työssä käydään kuitenkin tarkemmin läpi fysikaaliset mineraalien erotusmenetelmät ja REE-konsentraattien hydrometallurgiset käsittelyt vastaavasti osissa 7 ja 8.

Monesti mineraaleja käsiteltäessä ennen hydrometallurgisia prosesseja tai niiden jälkeen käytetään myös pyrometallurgisia prosesseja, joissa kiinteää ainesta käsitellään kuumentamalla sellaisenaan tai lisäaineiden läsnä ollessa, esimerkiksi bastnäsiitin vaahdotettua konsentraattia pasutetaan 620 °C lämpötilassa hiilidioksidin

vapauttamiseksi ja ceriumin hapettamiseksi, viite 4 s. 149. Yleisesti mineraaleille käytetty menetelmä on myös suora klooraus hiilen läsnä ollessa, jolloin tuotteena saadaan harvinaisten maametallien klorideja, viite s. 150 - 154. Nämä menetelmät ovat periaatteessa luokiteltavissa erotusmenetelmiksi, koska niillä erotetaan harvinaisista maametalista muun muassa kaasuuntuvia yhdisteitä ja parannetaan konsentraatin REE-pitoisuutta. Tämän työn laajuudessa keskityttiin kuitenkin pääasiassa hydrometallurgisiin prosesseihin ja pyrometallurgia jätettiin tarkasteltavaksi pääasiassa työn ulkopuolelle. Osassa 8.3 sivutaan joitain pyrometallurgisia prosesseja, joissa käytetään myös kiinteä-nesteuuttoa.

6.1 EROTTUMISEN TEORIAA JA TERMISTÖÄ

Erotusmenetelmissä, joissa osallisena on kaksi erillistä komponenttia tai faasia 1 ja 2, voidaan jakaantumislain mukaan määrittellä metalli-ionin M jakaantumiskerroin (*distribution coefficient*) D_M kaavalla 1 siten että metalli-ionin konsentraatio komponentissa 1 on C_{M1} ja komponentissa 2 C_{M2} , viite 4 s. 164. Jakaantumiskerroin voidaan myös merkitä yleisessä muodossa K_D , ilman notaatiota metallin lajista, viite 47 s. 142 ja viite 48 s. 521. Komponentit 1 ja 2 voivat olla esimerkiksi ioninvaihtokolonissa ioninvaihtohartsin (1) ja liikkuva nestefaasi (2) tai neste-nesteuutossa orgaaninen faasi (1) ja vesifaasi (2). Neste-nesteuuttoa varten voidaan siten kirjoittaa kaava 1 myös muotoon 2, jossa $C_{M,org}$ on konsentraatio orgaanisessa faasissa ja $C_{M,aq}$ edelleen konsentraatio vesifaasissa. Käytännössä voi myös olla orgaanisen faasin komponentin merkitseminen symbolin ylle viivalla \bar{M} ja vesifaasin komponentin merkitseminen ilman viivaa M .²⁰

$$D_M = K_D = \frac{C_{M1}}{C_{M2}} \quad (1)$$

$$D_M = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} = \frac{C_{\bar{M}}}{C_M} \quad (2)$$

Mikäli erotusprosessissa on useampia metalleja kuin yksi, voidaan kirjoittaa metallille N vastaavasti jakaantumiskerroin, kaava 3, ja edelleen verrata metallien M ja N siirtymistä komponenttiin 1 määrittelemällä kaavalla 4 erotuskero (separation

factor), jolle yleisesti ioninvaihdossa käytetään merkintää α_N^M ja neste-nesteuutossa merkintää $\beta_{M/N}$, viite 47 s. 142 ja 147, viite 4 s. 165.

$$D_N = \frac{C_{N1}}{C_{N2}} \quad (3)$$

$$\alpha_N^M = \beta_{M/N} = \frac{D_M}{D_N} \quad (4)$$

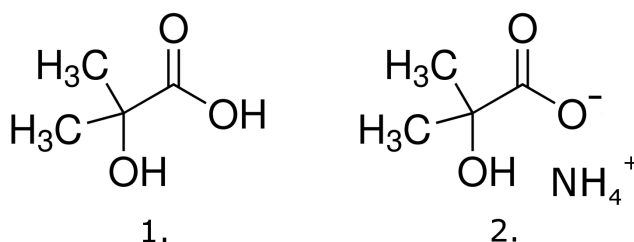
Jakaantumiskertoimesta voidaan havaita metalli-ionin siirtyminen mieluummin komponenttiin 1, mikäli vakio on arvoltaan suurempi kuin 1, ja edelleen siirtyminen mieluummin komponenttiin 2, jos arvo on alle 1. Erotuskertoimen suuruudesta voidaan vastaavasti päätellä kahden metalli-ionin keskinäinen erottuminen ja siirtymistäipumus komponenttiin 1 siten että vakion arvon ollessa tasan 1, metallien affiniteetti on yhtä suuri ja erottumista ei tapahdu. Toisaalta arvon ollessa hyvin suuri tai pieni, toinen metalli suosii komponenttia 1, ja toinen komponenttia 2, siten että erottuminen on mahdollista.

6.2 KROMATOGRAFISET MENETELMÄT

Harvinaisten maametallien pääasiallisina erotusmenetelminä 1900-luvun puolesta välistä alkaen olivat erilaiset nestekromatografian lajit, joiden kehitys johti harvinaisten maametallien tutkimuksen edistykseen puhtaiden fraktioiden saannon myötä viite 4 ss. 163 - 168. Tärkein kromatografian osa-alue oli ioninvaihtokromatografia, koska sitä voitiin soveltaa tehokkaasti korkean varauksen omaaville harvinaisille maametalille. Kromatografia oli sekä analyttinen työkalu että myös teollisuudessa sovellettu prosessitekniikan ala, mutta kustannusintensiivisenä erotusmenetelmänä sen ovat korvanneet erilaiset neste-nesteuuttotekniikat nykypäivään tultaessa.^{4, 49} Viime aikoina kromatografia on kuitenkin noussut jälleen vaihtoehdoksi harvinaisten maametallien preparatiivisena erotusmenetelmänä, ja sitä on harkittu jälleen käytettäväksi jopa teollisessa kokoluokassa. Erityisesti normaalifaasikromatografia ja ioninvaihtokromatografia ovat olleet tutkimuksen kohteina myös jatkuvissa prosesseissa. Muita harvinaisille maametalille sovellettuja, joskin harvinaisempia kromatografisia menetelmiä ovat muun muassa kaasukromatografia⁵⁰ ja

ohutlevykromatografia⁵¹. Myös kapillaarielektroforeesilla on saatu hyviä tuloksia harvinaisten maametallien analytiikassa ja erotuksessa.⁵²

Pääosa varhaisesta tutkimuksesta harvinaisten maametallien erottamisessa perustui erilaisiin ioninvaihtohartseihin, joihin harvinaiset maametallit ensin sidottiin, ja seuraavaksi ne eluoiitiin ulos mahdollisia olosuhteita kuten liuotingradienttia, pH:ta tai lämpötilaa muuttamalla. Esimerkiksi Choppin ja Silva käyttivät⁵³ Dowex 50-X12 -kationinvaihtohartsia harvinaisten maametallien erotteluun eluimalla ne kuumalla α -hydroksi-isovoihapolla (HIBA). He havaitsivat HIBA:n tuottavan paremmat erotuskertoimet kuin aiemmissä tutkimuksissa käytetyt EDTA-, sitraatti- tai laktaattiliuokset. Smith ja Hoffman käyttivät⁵⁴ Dowex 50-X4 -hartsia sekä huoneenlämpöistä ammonium- α -hydroksi-isobutyraattiliuosta ja saivat samansuuruiset erotuskertoimet harvinaisille maametalleille kuin Choppin ja Silva. Myös myöhemmissä tutkimuksissa HIBA on useassa tapauksessa todettu hyväksi eluentiksi harvinaisille maametalleille. Kuvassa 10 on esitetty HIBA:n ja sen ammoniumsuolan rakenteet.



Kuva 10. α -hydroksi-isovoihappo (1.) ja ammonium- α -hydroksi-isobutyraatti (2.).

Myöhemmissä tutkimuksissa ioninvaihdon hyödyntämisessä harvinaisten maametallien talteenotossa muun muassa Smirnov ja Molchanova tutkivat³⁰ erilaisia ioninvaihtohartseja skandiumin eristämiseksi punaliejusta. Vastavirtausperiaatteella toimivassa järjestelmässä skandium imeytettiin rikkihappotaustasta selektiivisesti amfolyyttisiin hartseihin, joiden funktionaalisina ryhminä oli erilaisia fosforihappojohdannaisia. Eluointi tehtiin natriumkarbonaattiliuoksella ja skandiumista 50 % saatiin alkuperäisestä rikkihaposta talteen hydroksidisaostuksella. Myös Ochsenkühn-Petropulu *et al.* käyttivät²⁹ neste-nesteuuttoa edeltävänä esikonsentroitimenetelmänä Dowex 50W-X8 -kationinvaihtohartsia, josta punaliejun epäpuhtaudet eluoiitiin ensin 1,75 M vetykloridilla ja sitten harvinaiset maametallit 6 M vetykloridilla.

Harvinaisten maametallien kromatografiseen erottamiseen on sovellettu perinteisten menetelmien lisäksi myös modernimpia tapoja, kuten korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC). Tyypillisesti HPLC-kolonnina on käytetty käänteisfaasityyppistä C18-muokattua silikageeliä ja eluenttina HIBA:a.²⁸ Neste-nesteuutoissa laajalti käytetyistä fosforihappojohdannaisista on myös valmistettu silikageeliin sidottuja funktionaalisia ryhmiä, esimerkiksi Garcia-Valls *et al.* erottivat harvinaisia maametalreja HPLC-menetelmällä, jossa käytettiin silikageeliin kovalenttisesti sidottua fosfonihappoa.⁵⁵ Eluenttina päätettiin käyttää HIBA:a ja menetelmän resoluutio oli hyvä, mutta menetelmässä mainittiin olevan vielä varaa kehittämiselle.

Teolliseen kokoluokkaan suunnitelluissa jatkuvatoimisissa prosesseissa Krättli *et al.* tutkivat⁴⁹ vastavirtausperiaatteella toimivaa usean peräkkäisen kromatografiakolonnin erotusjärjestelmää lantaanille, ceriumille ja praseodyymille laboratorionkokoluokassa. Kolonneissa käytettiin voimakasta kationinvaihtohartsia Poros 50HS ja eluutiopuskurina sitraattipohjaista liuosta. Alkuaineet saatiin erotettua puhtaina fraktioina jatkuvatoimisella järjestelyllä tehokkaammin, kuin vastaavalla periaatteella panosprosessina. Julkaisussa myös nostettiin esiin mahdollisuus skaalata järjestelmä suurempaan kokoluokkaan pienin muutoksin, muuttamalla liikkuvaksi faasiksi typpihappo, vetykloridi, tai taloudellisesti kallis HIBA.

6.3 MUUT EROTUSMENETELMÄT

Ensimmäiset harvinaisille maametalleille sovelletut erotusmenetelmät olivat erilaiset kiteytykset ja saostukset, joista ei saatu lopputuotteina vielä lähellekään yhtä puhtaita fraktioita kuin myöhemmin kehitetyillä kromatografisilla menetelmillä, viite 4 s. 18. Harvinaisten maametallien erottelu perustui alun perin suolojen erilaisiin liukoisuusominaisuuksiin, jolloin järjestysluvultaan vierekkäisiä metalleja ei pystytty erottamaan hyvin. Suurina linjoina saatiin eroon ceriumin ja yttriumin alaryhmät eli LREE- ja HREE-fraktiot esimerkiksi kaksoissulfaatteina saostamalla. Näistä edelleen jatkettiin kiteytyksiä ja saostuksia, kunnes fraktioiden puhtaus parani, mutta puhdistus oli hidasta ja työlästä. Yksittäisten alkuaineiden puhdistamiseksi kiteytyksissä hyödynnettiin muun muassa bromaatteja sekä ammonium-, magnesium- ja mangaanikaksoisnitraatteja, viite 4 s. 161.

Kiteytyksiin ja saostuksiin saatiin lisää mahdollisuuksia, kun harvinaisilla maametalleilla havaittiin poikkeavia hapetuslukuja, joiden avulla yksittäinen metalli voitaisiin erottaa sen lähinaapureita sisältävistä seoksista. Selektiivisesti hapettamalla tai pelkistämällä on mahdollista erottaa esimerkiksi europium, pelkistämällä se ensin metallisella sinkillä kahdenarvoiseksi ja edelleen saostamalla ammoniakilla hydroksidina, viite 4 s. 28. Samoin ceriumin erottaminen neljänarvoisena on mahdollista hapettamalla se voimakkaalla hapettimella tai elektrolyytisesti, ja edelleen saostamalla niukkaliukoisena suolana kuten fosfaattina, viite 4 s. 27. Saostuksia ja selektiivisiä hapetusasteen muutoksia käytetään edelleen hyväksi joissain teollisissa prosesseissa erityisesti esierottelussa, mutta varsinaiseen erotukseen ja fraktiointiin käytetään tehokkaampia menetelmiä kuten neste-nesteuuttoa, viite 4 s. 143 ja s. 149.

Harvinaisten maametallien erottamiseen ja puhdistamiseen on innovoitu myös muita menetelmiä, joista osa soveltunee myös teolliseen kokoluokkaan. Menetelmiä ei kuitenkaan ilmeisesti ole vielä käytetty suuressa mittakaavassa, koska tekniikka on verrattain vähän tutkittua, mutta ne herättävät silti ajatuksia mahdollisesta soveltamisesta. Eräänä potentiaalisena sovelluksena on harkittu pseudonestemäisten kalvojen ja erilaisten membraanien käyttöä harvinaisten maametallien kokoselektiivisessä erotuksessa ja/tai kontrolloitua neste-nesteuuttoa mukailevissa malleissa.⁵⁶⁻⁵⁸ Kalvojen käyttöä on myös tutkittu mahdollisuutena hyödyntää dialyysia harvinaisten maametallien esikonsentroitimenetelmänä ja erotusmenetelmänä.^{59, 60} Harvinaisten maametallien ja radioaktiivisten alkuaineiden erotusta biouuttamalla punaliejasta on myös tutkittu *Penicillium tricolor* -sienestä koostuvalla rihmaisella, orgaanisia happoja erittävällä organismilla.⁶¹

7 EROTUS MINERAALEISTA JA RIKASTUS

Harvinaisten maametallien primäärilähteiden käsittelyssä mineraaliaines tyypillisesti murskataan ja pyritään erottelemaan sellaisiksi jakeiksi, joissa rikkaan mineraalin osuus sivukivestä on suuri, viite 4 ss. 133 - 135. Mekaaniseen murskaamiseen ja homogenisointiin on olemassa työkoneita ja -laitteita joita ei tämän työn laajuudessa käsitellä tarkemmin. Homogenisoinnin jälkeen kiviaineksen käsittelyyn on kehitetty erilaisia erotusmenetelmiä, joilla haluttu mineraali eli malmi saadaan rikastettua, ja näistä tyypillisimmät yksikköoperaatiot ovat painovoimaerotus (*gravity separation*), magneettinen erotus (*magnetic separation*), elektrostaattinen erotus (*electrostatic*

separation) ja vaahdotus (*froth flotation*).¹⁴ Lisäksi kiviaineksen partikkelijakaumaa voidaan muokata poistamalla karkeasta jakeesta hienompi jauhe niin sanotulla liejunpoistolla (*desliming*), mutta se ei ole varsinainen rikastusmenetelmä. Edellä luetellut menetelmät ovat pääasiassa fysikaalisia erotusmenetelmiä, pois lukien vaahdotus, joka on fysikaalis-kemiallinen menetelmä. Fysikaalisilla tai fysikaalis-kemiallisilla menetelmillä eroteltujen välituotteiden jatkojalostus tapahtuu yleensä kemiallisesti joko hydrometallurgisia ja/tai pyrometallurgisia prosesseja hyödyntäen. Kaikki harvinaisten maametallien mineraalit eivät vaadi erillistä fysikaalista rikastusta, jos ne esiintyvät luontaisesti sellaisenaan jatkokäsiteltävässä muodossa, kuten esimerkiksi kiinalaiset HREE-riikkaat savilaadut.

7.1 PAINOVOIMAEROTUS

Painovoimaerotusta kutsutaan myös omapainorikastukseksi, ja siinä malmi erotetaan sivukivestä hyödyntämällä kiviainesten eroavia tiheyksiä eli ominaispainoja.^{4, 14} Monet harvinaisten maametallien mineraalit esiintyvät kevyissä matriiseissa ja ovat itse ominaispainoltaan suuria, jolloin painovoimaerotus käy niiden erotukseen hyvin. Mikäli mineraali ei ole luontaisena ominaispainoltaan sopivaa erottumiseen, sitä voidaan esikäsitellä esimerkiksi pasuttamalla, jolloin kevyet karbonaattimineraalit muuttuvat raskaammiksi oksideiksi. Erityisesti monatsiittihiekan erottamisessa painovoimaerotus on pääasiallinen erotusmenetelmä, jota tuetaan vaiheittain muilla menetelmillä, jotta saadaan lopputuotteena rikas monatsiittikonsentraatti. Painovoimaerotusta voidaan soveltaa useilla erityyppisillä laitteistoilla, kuten tärypöydällä (*shaking table*), kierukkarikastimella (*spiral concentrator*) ja kartioerottimella (*conical separator*). Erotuksessa kiviaines on yleensä märkää, mutta se voi olla myös kuivaa, riippuen prosessista ja laitteistosta. Painovoimaerotuksen haasteita ovat saman ominaispainon omaavien sivukivien kertyminen malmin joukkoon ja vaikeus erottaa erityisen hienojakoista kiviainesta.

7.2 MAGNEETTINEN EROTUS

Magneettisessa erotuksessa käytetään hyväksi harvinaisten maametallien joidenkin sivukivien voimakasta ferromagneettisuutta, toisten sivukivien epämagneettisuutta tai eri mineraalien poikkeavaa paramagneettisuutta.¹⁴ Harvinaisia maametalleja sisältävät mineraalit ovat usein paramagneettisia, koska suurella osalla harvinaisista maametalleista on parittomia magneettisen momentin aikaansaavia 4f-elektroneja, jotka

aiheuttavat pienen mutta havaittavan magneettisen taipumuksen kiviainekselle. Mineraaleista erityisesti ksenotiimi on magneettisempaa kuin esimerkiksi monatsiitti, koska se sisältää enemmän raskaita harvinaisia maametalleja, joiden magneettinen susceptibiliteetti on suurempi kuin kevyiden. Karkeajakoinen ksenotiimi voidaan erottaa monatsiitista magneettisesti, mutta hienojakoiselle ainekselle vaahdotus on parempi menetelmä. Eniten hyötyä magneettisesta erotuksesta on esierottelumenetelmänä, josta siirrytään edelleen tarkempaan rikastukseen.

7.3 ELEKTROSTAATTINEN EROTUS

Elektrostaattinen erotus perustuu mineraalien erottumiseen niiden erilaisten sähkönjohto-ominaisuuksien takia.¹⁴ Tyypillisesti elektrostaattista erotusta voidaan käyttää monatsiitin ja ksenotiimin erottamiseen sellaisista sivukivistä, joilla on samansuuruiset ominaispainot ja yhtenevät magneettiset ominaisuudet. Suuri osa harvinaisten maametallien rikastusmenetelmistä on kuitenkin märkäprosesseja, mikä aiheuttaa elektrostaattisen erotuksen hyödyntämisen hankaluuden suuressa mittakaavassa, koska siinä eroteltavan materiaalin on oltava täysin kuivaa. Märkäprosessista tulevan materiaalin kuivaaminen on yleensä liian kallista, jotta saavutettaisiin etuja käyttämällä elektrostaattista erotusta. Joissain tapauksissa elektrostaattisen erotuksen käyttäminen on kuitenkin välttämätöntä. Esimerkiksi magneettisesta erotuksesta saadun ilmeniitin sekaan konsentroitunut ksenotiimi on erotettavissa vain elektrostaattisella erotuksella, sillä niiden paramagneettisuudet ovat samaa luokkaa.⁷ Ksenotiimi ei johda sähköä, mutta ilmeniitti johtaa.

7.4 VAAHDOTUS

Vaahdotus on kemiallis-fysikaalinen erotusmenetelmä, jossa hienojakoinen malmi sidotaan vaahtoa muodostavan reagenssin avulla sivukivestä, ja kuplittamalla se saadaan kellumaan samalla kun sivukivi vajoaa vaahdotusaltaan pohjalle.^{4, 14} Vaahdotusta käytetään laajasti harvinaisten maametallien mineraalien erotuksessa, koska se on menetelmänä mahdollista räätälöidä kunkin kiviaineksen kemialliseen koostumukseen sopivaksi. Voidaan jopa todeta, että vaahdotus on harvinaisten maametallien mineraalien tärkein rikastusmenetelmä. Vaahdotus perustuu eri pinta-aktiivisten aineiden adsorptioon mineraalissa tietyssä pH:ssa. Oleellista on tietää mineraalin isoelektrinen piste, jossa sen pintavaraus on yhteensä 0, ja edelleen siten voidaan päätellä millä pH-alueella se esiintyy ulospäin positiivisena tai negatiivisena.

Kun lisäksi tiedetään sivukiven vastaavat ominaisuudet, voidaan vaahdotusolosuhteet säätää siten, että malmi saadaan tehokkaasti erotettua sivukivestä. Vaahdotusmenetelmiä on käytetty pääasiassa bastnäsiitin ja monatsiitin rikastukseen niitä käsittelevillä kaivosalueilla, muun muassa Yhdysvalloissa ja Kiinassa. Bastnäsiitille ja monatsiitille tyypillisiä vaahdotusreagensseja eli kokoojia (*collector*) ovat erilaiset hydroksamaatit, rasvahapot, dikarboksyylihapot ja organofosforihapot, mutta myös muita mineraaliselektiivisiä reagensseja on tutkittu. Kokoojien rinnalla käytetään tyypillisesti myös muita reagensseja aktivoimaan tai deaktivoimaan mineraalien pintoja ja estämään sivukiven kellumista. Tällaisia apuaineita ovat muun muassa natriumsilikaatti, natriumheksafluoridosilikaatti, natriumsulfidi, natriumkarbonaatti, ligniinisulfonaatti ja tärkkelys.

8 KIINTEÄ-NESTEUUTTO

Tyypillisesti fysikaalisten rikastusprosessien jälkeen harvinaisia maametalleja sisältävälle konsentraatille tehdään käsittelyjä, joilla metallit saadaan liuostilaan ja eroon liukenemattomasta sivukivestä. Rikasteiden hydrometallurgista käsittelyä voidaan kutsua yleisesti kiinteä-nesteuutoksi (*solid-liquid extraction*) mutta lyhyesti uutto (*leaching*) on myös käytetty termi. Kiinteä-nesteuutossa konsentraattiin hyökätään kemiallisesti yleensä vahvalla mineraalihapolla tai emäksellä, jolloin harvinaiset maametallit ja vaihteleva määrä epäpuhtauksia saadaan siirrettyä vesiliuokseen. Liuotuksen aikana on myös tavallista, että reaktioita tehostetaan lämmittämällä ja sekoittamalla ulkoisella laitteistolla.

Kiinteä-nesteuutossa ei vielä tehdä harvinaisten maametallien erottelua toisistaan, vaan tämä tapahtuu vasta jatkokäsittelyissä, kuten neste-nesteuutossa tai kromatografisissa erotusjärjestelmissä. Harvinaisten maametallien kemian ollessa samankaltaista, kiinteä-nesteuutossa ne monesti käyttäytyvät samalla hapetusasteella yhtenevästi. Kiinteä-nesteuutolla voidaan kuitenkin ratkaisevasti vaikuttaa siihen, mitä epäpuhtauksia harvinaisia maametalleja sisältävään vesifaasiin siirtyy. Tästä syystä on oleellista tuntea hyvin taustamatriisi ja sen alkuaineiden ja yhdisteiden käyttäytyminen kiinteä-nesteuuton valituissa olosuhteissa. Vaiheittaisilla uutoilla voidaan aluksi poistaa epäpuhtauksia tai muita kiinnostavia analyyttejä taustasta, jonka jälkeen uutetaan varsinainen REE-fraktio.

8.1 HAPPAMAT MENETELMÄT

Mineraalihapoilla tehtävän kiinteä-nesteuuton tarkoituksena on liuottaa konsentraateista halutut metallit happojen suoloina, esimerkiksi sulfaatteina, nitraatteina tai klorideina, jotka ovat hyvin veteen liukenevia. Väkevä rikkihappo on usein käytetty happo, koska konsentroituna sen kiehumispiste on korkea ja mineraalikonsentraatin digestointi voi tapahtua noin 200 - 500 °C lämpötilassa, viite 4 s. 143, 148 ja 154. Rikkihappo on eniten käytetty happo bastnäsiitin, monatsiitin, ja ksenotiimin käsittelyyn, mutta erotus- ja puhdistusvaiheissa voidaan käyttää myös typpihappoa ja vetykloridia. Rikkihappo soveltuu myös muiden kuin mineraalimatriisien käsittelyyn, esimerkiksi Rodrigues ja Mansur erottivat⁶² homogenisoiduista käytetyistä NiMH-akuista laimealla rikkihapolla uuttamalla nikkelin, koboltin ja harvinaiset maametallit yli 80 % saannoilla, jonka jälkeen liuos siirrettiin jatkokäsittelyyn neste-nesteuuttoon. Samoin Bertuol *et al.* havaitsivat⁶³ rikkihapon tehokkaimmaksi harvinaisten maametallien liuotuksessa käytetyistä NiMH-akuista, ja 2 M rikkihapolla yli 80 % tehokkuudella tehdyn liuotuksen jälkeen harvinaiset maametallit saostettiin hydroksideina yli 98 % saannolla.

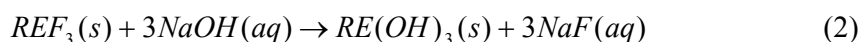
Tavanomainen rikkihappokäsittely ei aina sovellu jokaiselle näytematriisille. Esimerkiksi punaliejun uutossa rikkihapolla vesifaasiin siirtyy häiritsevän korkeita määriä rautaa, mikä kuluttaa liikaa happoa. Ratkaisuna Ochsenkühn-Petropulu *et al.* tutkivat⁶⁴ eri happouuttomenetelmiä ja saivat suuren osan harvinaisista maametalleista uutettua selektiivisesti 0,5 M typpihapolla. Vesifaasiin siirtyivät pääosa raskaista metalleista, mutta kevyiden harvinaisten maametallien saanto oli noin kolmannes punaliejusta mitatusta pitoisuudesta. Laimealla vetykloridilla saatiin samankaltaisia saantoja, mutta se ei ollut yhtä selektiivinen uuttoreagenssi raudan suhteen. Lisäksi jatkoa ajatellen neste-nesteuutossa typpihaposta suoritettava erotus arvioitiin edullisemmaksi kuin vetykloridista.

8.2 EMÄKSISET MENETELMÄT

Happouuton lisäksi mineraalikonsentraateille käytetään emäksistä käsittelyä, jossa harvinaiset maametallit muutetaan veteen liukenemattomiksi hydroksideiksi ja mineraalin fosfaatit saadaan otettua talteen liukoisena trinatriumfosfaattina, kun hyödynnetään natriumhydroksidia, viite 4 ss. 143 - 145. Tyypillisesti emäskäsittely tehdään 60 - 70 % natriumhydroksidiliuoksella yli 140 °C lämpötilassa, jolloin mineraaliaineksen epäpuhtaudet siirtyvät liuostilaan ja harvinaiset maametallit

muodostavat mahdollisen toriumin kanssa hydroksidimassan, joka voidaan erottaa juoksuttamalla vesifaasi eroon. Hydroksidisaostuma liuotetaan tämän jälkeen mineraalihappoon, joka tukee jatkokäsittelyprosessia, kuten neste-nesteuuttoa.

Emäksistä käsittelyä käytetään pääasiassa kaupallisessa kokoluokassa fosfaattimineraaleille, kuten monatsiitille, mutta myös fluorikarbonaattimineraalin, bastnäsiitin, käsittelyssä on hyödyllistä käyttää natriumhydroksidia, jotta voidaan erottaa harvinaisten maametallien tietyistä jakeista mineraalissa alun perin oleva fluori natriumfluoridina, viite 4 s. 148 - 149. Harvinaisten maametallien fluoridit ovat veteen liukenemattomia, ja ne jäävät yleensä happokäsittelyn jälkeen jäännökseksi, joka digestoidaan kuumalla natriumhydroksidilla reaktioyhtälön 2 mukaisesti. Hydroksidijae jää jäljelle ja se voidaan edelleen palauttaa prosessiin hapolla liuotettavaksi, ja natriumfluoridi voidaan poistaa liuoksessa sivutuotteena.



8.3 MUUT MENETELMÄT

Paikoitellen muun muassa Kiinassa esiintyvien rapautuneiden savimineraalien suora happo- tai suolaliuuskäsittely on todettu helpoksi menetelmäksi uuttaa erityisesti raskaita harvinaisia maametalleja eroon mineraalimatriisista.^{4, 21} Savet toimivat luontaisena kationinvaihtoväliaineena, josta harvinaisia maametalleja on mahdollista uuttaa hyvällä saannolla ja verrattain nopeasti kemiallisesti aktiivisemmilla ioneilla kuten H^+ , Na^+ , K^+ ja NH_4^+ .⁶⁵ Moldoveanu ja Papangelakis havaitsivat⁶⁶ hyviksi uuttoreagensseiksi monovalenttien kationien sulfaatit, joista ammoniumsulfaatilla saatiin erotettua kahdesta eri savilaadusta yksivaiheisella uutolla huoneenlämmössä ja pH:ssa 3 - 4 yli 80 % harvinaisista maametalleista viiden minuutin uuttoaajalla.

Monatsiittikonsentraatin käsittelyyn on kehitetty korkeassa lämpötilassa tehtävä hajotus-liuotusprosessi, jossa mineraali kuumennetaan kalsiumkloridin ja -karbonaatin kanssa noin 1000 °C lämpötilassa pelkistävässä ja sulfidoivassa ympäristössä, jolloin muodostuu muun muassa harvinaisten maametallien oksisulfideja, oksiklorideja ja toriumin oksideja sisältävä kiinteä massa, viite 4 ss. 147 - 148. Toriumoksidit eivät liukene helposti laimeaan happoon, mutta harvinaiset maametallit liukenevat. Harvinaiset maametallit on siten helppo saada liuostilaan 3 % vetykloridilla, jolloin REE-fraktiosta saadaan verrattain puhdas. Menetelmän muunnelmassa monatsiitin

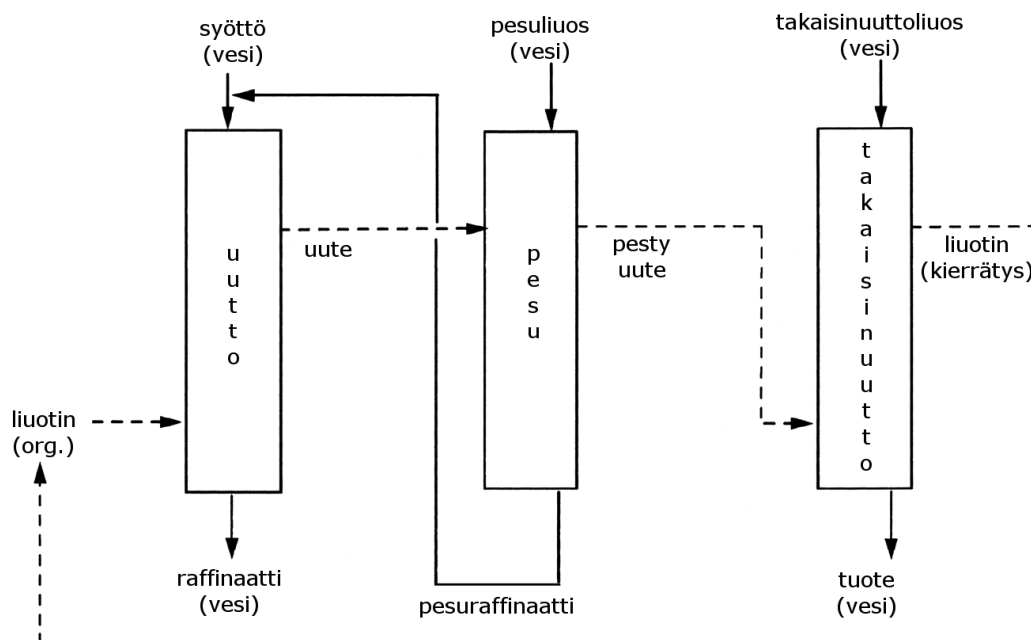
annetaan reagoida natriumkarbonaatin kanssa 900 °C lämpötilassa, jolloin jäljelle jäävästä sulatteesta pestään ensin vedellä epäpuhtaudet eroon, ja lopuksi 3,5 % vetykloridilla varsinainen REE-fraktio. Menetelmien heikkouksina on korkean lämpötilan vaatimus, emäksistä uuttoa heikompi REE-saanto ja toriumin siirtyminen vähäisissä määrin REE-fraktioon.

9 NESTE-NESTEUUTTO

Neste-nesteuutto eli liuotinuutto (*liquid-liquid extraction, solvent extraction*) on erotusmenetelmä, jossa hyödynnetään kahden toisiinsa liukenemattoman nesteen välille syntyvää tasapainotilaa, jossa uutettava alkuaine tai yhdiste pyritään saamaan jakaantuneeksi mahdollisimman täydellisesti nestefaaseista vain toiseen, viite 48 ss. 509 - 511. Uutoissa on tyypillisesti käytössä vesifaasi ja orgaaninen liuotinfraasi, koska monet orgaaniset liuottimet eivät juuri liukene veteen. Edelleen veden käyttö toisena faasina on edullista, koska se on hyvä liuotin monille metallisuoloille, jotka pyritään uuttoaineen avulla siirtämään orgaaniseen faasiin. Neste-nesteuuttoa voidaan soveltaa prosessiolosuhteita muuttamalla sekä harvinaisten maametallien erotukseen, että niiden puhdistukseen. Hienosäätämällä voidaan jopa saavuttaa järjestysluvultaan vierekkäisten harvinaisten maametallien erottuminen toisistaan kuten kromatografiassa, jolloin neste-nesteuuttoa voidaankin tarkastella samankaltaisena prosessina kuin ioninvaihtoa, sillä erolla että ioninvaihtoväliaine on nestemäisessä muodossa.

Uuttovaiheessa nestefaasien sekoituessa vesiliukoinen metalli sitoutuu uuttoaineeseen muodostaen yhdisteen, jonka liukoisuus orgaaniseen faasiin on suurempi kuin vesifaasiin, viite 48 ss. 509 - 511. Uuttovaiheessa on todennäköistä, että uutettavan kohteen lisäksi orgaaniseen faasiin siirtyy myös pieniä määriä epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet saadaan poistettua pesemällä (*scrubbing*) orgaanisesta faasista tuoreella vesifaasilla. Metallilla ladattua orgaanista faasia käsitellään tämän jälkeen siten, että metallin ja uuttoaineen muodostama yhdiste purkautuu ja metalli pyritään saamaan jälleen vesiliuokseen, jolloin kyseessä on takaisinuuutto (*back-extraction, stripping*). Pesu ja takaisinuuutto ovat samankaltaisia vaiheita, joiden oleellisena erona on se, että pesuvaiheessa metallin ja uuttoaineen muodostamaa yhdistettä ei pyritä purkamaan. Takaisinuuutossa metallin ja uuttoaineen yhdisteen purkautuessa uuttoaine regeneroituu ja sitä voidaan käyttää uudelleen palauttamalla se takaisin alun uuttovaiheeseen. Lopputuloksena neste-nesteuutossa kolmen osavaiheen, uuton, pesun ja takaisinuuuton

jälkeen on kaksi vesifraktiota, joista toinen on rikastunut uutetulla metallilla ja toinen sisältää suurimman osan epäpuhtauksista. Epäpuhtauksia sisältävää vesifaasia kutsutaan raffinaatiksi, vaikka alun perin nimi on tarkoittanut nimenomaan rikastunutta osaa. Kuva 11 on vuokaavio tyypillisestä neste-nesteuuton yksikkösyklistä, jossa syöttöliuoksesta saadaan erilleen raffinaatti ja tuote, mutta tyypillisessä neste-nesteuutossa yksi sykli ei välttämättä ole vielä riittävä, vaan yksikkösyklejä pitää ketjuttaa ja kussakin osavaiheessa kontaktikertoja voi olla useita, viite 4 s. 169.



Kuva 11. Neste-nesteuuton yksikkösyklin vuokaavio, viite 4 s. 168.

Neste-nesteuutoissa on useita muuttuvia tekijöitä, joista aluksi on hyvä tarkastella yleisesti kuhunkin uuttoon soveltuvaa reagenssijärjestelmää, jonka pääkomponentit ovat uuttoaaine (*extractant*), liuotin (*solvent*), muuntaja (*modifier*) ja tehostin (*synergist*), viite 48 ss. 511 - 515. Näistä uuttoaaineet ja liuottimet ovat oleelliset kaksi komponenttia, ja sekä muuntajia että tehostimia voidaan käyttää tarpeen vaatiessa.

9.1 UUTTOAINEET

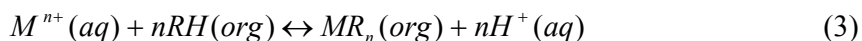
Uuttoaaineelle asetetut tavoitteet ovat: kyky erottaa haluttuja metalleja tietyssä pH:ssa, selektiivisyys, hyväksyttävät reaktionopeudet uutossa, pesussa ja takaisinuuutossa, liukoisuus vain orgaaniseen faasiin ja kemiallinen kestävyys koko uuttoprosessin aikana, viite 48 s. 512. Uuttoaaineet jaetaan tyypillisesti neljään luokkaan: happamiin,

neutraaleihin, emäksisiin ja kelatoiviin. Tyypillistä monille uuttoaaineille on yksi tai useampi pitkä hiiliketju, joka tekee niistä hydrofobisia molekyyliä.

Monet uuttoaaineet ovat kaupallisia tuotteita, jotka tunnetaan yleisesti niiden kaupanimien perusteella. Tarkkoja rakenteita ei välttämättä aina edes ilmoiteta julkaisuissa, etenkin jos tuotteet ovat seoksia. Tässä työssä uuttoaaineen rakenne on pyritty selvittämään, jos se on ollut tarpeeksi yksiselitteinen. Myös uuttoprosessit itsessään ovat monesti harvinaisia maametallirikasteita valmistavien yhtiöiden liikesalaisuuksia, joten varsinkin moderneista uuttoaaineista ja niiden käytöstä ei ole välttämättä tietoa saatavilla. Tämän työn laajuudessa esitettyjen uuttoaaineiden on tarkoitus edustaa arkkityyppejä tutkituista reagensseista, ja siksi tässä vaiheessa muistutetaan, että reagenssit eivät rajoitu tässä työssä esitettyihin, vaan tutkimuskenttä on hyvin laaja.

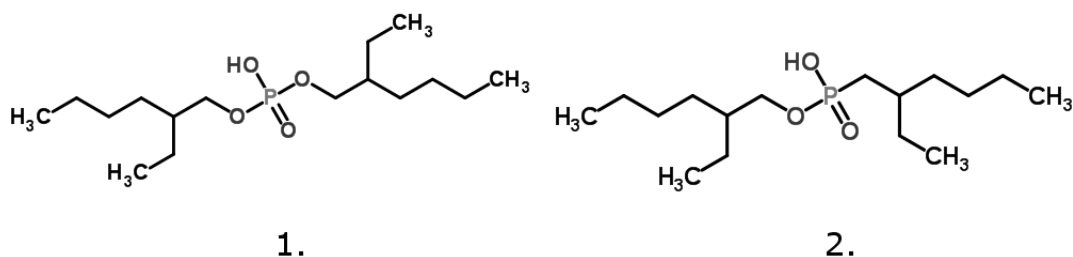
9.1.1 HAPPAMAT UUTTOAINEET

Happamat eli kationiset uuttoaaineet toimivat neste-nesteuutossa metallin ja uuttoaaineen välisellä ionisella vuorovaikutuksella, jossa kationinvaihtoprosessissa n -valentti metallikationi (M) vaihtuu uuttoaaineen (RH) happoryhmän protoniin reaktioyhtälön 3 mukaisesti muodostaen organometallisen yhdisteen MR_n , viite 48 s. 513. Reaktioyhtälöstä havaitaan, että tasapainoreaktio on voimakkaasti pH-riippuvainen ja monet heikot hapot toimivat tehokkaasti vain rajatulla pH-alueella. Tyypillisiä happamia uuttoaaineita ovat karboksyylihapot ja fosforihappojohdannaiset.



Fosforihappojohdannaiset ovat kenties eniten tutkittuja ja käytettyjä happamia uuttoaaineita harvinaisten maametallien erotuksessa, ja niitä käytetään neste-nesteuutossa teollisessa kokoluokassa hyvällä menestyksellä, viite 4 s. 170. Kaksi suuressa mittakaavassa eniten käytettyä hapanta fosforihappojohdannaista ovat IUPAC:in systemaattisilta nimiltään bis(2-etyyliheksyyli)vetyfosfaatti ja 2-etyyliheksyyli(2-etyyliheksyyli)vetyfosfonaatti, ja edelleen yleisesti käytetyimmiltä ja tunnetummilta nimiltään di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo ja (2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono-(2-etyyliheksyyli)esteri. Yhdisteistä käytetään kirjallisuudessa vaihdellen useita eri lyhenteitä ja kaupanimiä, joista tässä työssä käytetään lyhenteitä D2EHPA ja

HEHEHP. D2EHPA:a vastaavia kauppanimiä ja lyhenteitä ovat muun muassa DEHPA, HDEHP, P₂₀₄ ja DP-8R.²² Vastaavasti HEHEHP:n synonyymejä ovat muun muassa EHEHPA, PC-88A, Ionquest 801, P₅₀₇ ja SME 418.²² Kuvassa 12 on esitetty yhdisteiden rakenteet, ja havaitaan että uuttoaineet eroavat vain yhden happiatomin osalta.



Kuva 12. D2EHPA (1.)⁶⁷ ja HEHEHP (2.)⁶⁸.

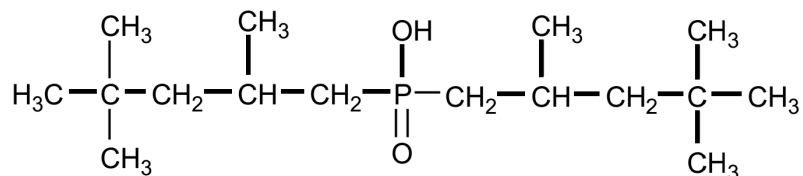
Ensimmäisenä D2EHPA:n käyttöä harvinaisten maametallien erottamisessa tutkivat⁶⁹ Peppard *et al.* ja julkaisuja on tämän jälkeen laadittu lukuisia. Muun muassa Ochsenkühn-Petropulu *et al.* erottivat²⁹ D2EHPA:lla heksaanissa harvinaisia maametalleja ioninvaihdolla esikonsentroidusta pH-säädetyistä vetykloriditaustasta, ja havaitsivat skandiumin siirtyvän kvantitatiivisesti orgaaniseen faasiin pH:ssa 0 matalalla uuttoainekonsentraatiolla 0,05 mol/l. Edelleen nostamalla pH:ta arvoon 1,5 myös yttrium ja HREE siirtyivät hyvin. LREE saatiin siirtymään vain korkealla uuttoainekonsentraatiolla 1 mol/l ja korotetussa pH:ssa 1,5. Skandiumin takaisinuuhto tehtiin 2 M natriumhydroksidilla, koska muille harvinaisille maametalleille toimineet mineraalihat eivät irrottaneet metallia D2EHPA:sta. Tutkimuksessa todettiin myös, että poolittomassa alifaattisessa liuotuksessa D2EHPA esiintyy dimeerisessä muodossa (HL)₂ ja uuttoreaktio 4 on esitetty skandiumille, mutta sama pätee muillekin kolmenarvoisille lantanoideille alle 1 M happotaustassa ja pienellä metalli-uuttoainemoolisuhteella, alle 10⁻³. Korkeammilla arvoilla reaktio muuttuu monimutkaisemmaksi solvatointireaktioksi.



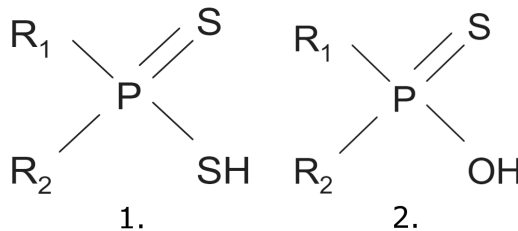
HEHEHP on hiljalleen osittain syrjäyttänyt D2EHPA:n harvinaisten maametallien neste-nesteuutossa teollisessa kokoluokassa HEHEHP:n järjestysluvultaan viereisten

metallien ja LREE-HREE-ääripäiden paremman erotusselektiivisyyden vuoksi, mutta molempia käytetään edelleen, viite 48 s. 513 ja viite 4 s. 173. Myös HEHEHP:n julkaisuja on huomattava määrä ja ne noudattavat samoja periaatteita kuin D2EHPA-uutot. Esimerkiksi Fontana ja Pietrelli tutkivat⁷⁰ keskikokoisten harvinaisten maametallien erotusta synteettisistä kloridiliuoksista HEHEHP:lla kerosiinissa. pH-alueella yli 2 saatiin erotettua toisistaan samarium, europium, gadolinium ja terbium, mutta pH-alueella alle 0,5 erottumista ei tapahtunut. HEHEHP osoitti voimakkaimman erotuskyvyn terbiumille ja tehon havaittiin laskevan säännöllisesti kevyemmällä alkuaineilla.

D2EHPA:n ja HEHEHP:n lisäksi myös muita happamia fosforihappojohdannaisia on tutkittu harvinaisten maametallien neste-nesteuutoissa, ja niistä Cyanex-kauppanimen alla olevat reagenssit ovat varsin usein käytettyjä uuttoaaineita. Cyanex 272 on systemaattiselta nimeltään bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo.^{20, 71} Kuvassa 13 on Cyanex 272 -uuttoaineen rakenne. Kaksi muuta käytettyä Cyanex-uuttoaainetta ovat Cyanex 302, bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)-monotiofosfiinihappo ja Cyanex 301, bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)ditiofosfiinihappo.²⁰ Tiofosfiinihappojen rakenteet on esitetty yleisessä muodossa kuvassa 14.



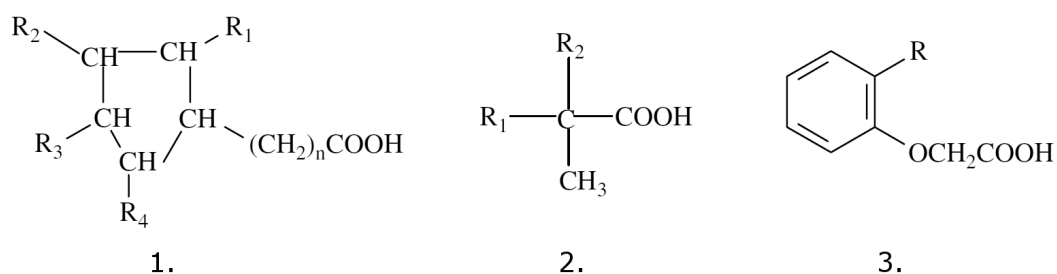
Kuva 13. Cyanex 272 rakenne.⁷¹



Kuva 14. Cyanex 301 (1.) ja Cyanex 302 (2.) -uuttoaineiden yleiset rakenteet.²⁰



Muita yleisesti käytettyjä happamia reagensseja fosforihappojohdannaisten lisäksi ovat erilaiset karboksyylihapot, joiden hiiliketju on pituudeltaan tyypillisesti välillä 7 - 15 hiiltä, viite 4 s. 174. Teollisuudessa käytettyjä karboksyylihappoja ovat Versatic-kauppanimen alaiset hapot, joiden yleinen rakenne on muotoa $R_1R_2(CH_3)CCOOH$, jossa R_1 ja R_2 ovat haaroittuneita hiiliketjuja (kuva 15, yhdiste 2.). Tyypillisesti käytettyjä ovat Versatic 911, joka on seos hiiliketjujen pituusväliltä 9 - 11 ja Versatic 10, joka sisältää pääasiassa 10 hiiliatomin ketjuja. Versatic-hapoilla voidaan erottaa harvinaisia maametalleja edullisesti kloridi- ja nitraattiliuoksista. Teollisuudessa vähemmän käytettyjä, mutta silti tutkittuja karboksyylihappoja ovat nafteenihapot (kuva 15, yhdiste 1.) ja alkyylifenoksietikkahapot (kuva 15, yhdiste 3.).^{4, 20} Nafteenihapot soveltuvat harvinaisten maametallien erottamiseen sulfaattipitoisista liuoksista, mutta niillä on havaittu verrattain korkea vesiliukoisuus ja huonohko selektiivisyys. Häiritsevinä alkuaineina nafteenihapoille ovat muun muassa rauta ja alumiini. Alkyylifenoksietikkahapoista on tutkittu⁷² muun muassa *sec*-nonyylifenoksietikkahappoa, jota valmistetaan Kiinassa kauppanimellä CA-100, ja todettu sillä sekä skandiumin että yttriumin erottamisen olevan mahdollista selektiivisesti muista harvinaisista maametalleista paremmin tuloksin, kuin nafteenihapoilla. Eräs toinen fenoksietikkahappo, kauppanimeltään CA-12, on systemaattiselta nimeltään *sec*-oktyylifenoksietikkahappo.⁷³

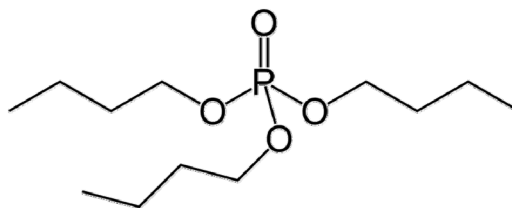
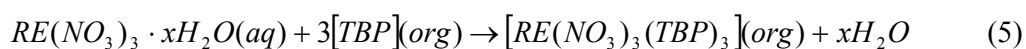


Kuva 15. Nafteenihapon (1.), Versatic-hapon (2.) ja fenoksietikkahapon (3.) yleiset rakenteet. Hiiliketjut (R) vaikuttavat yhdisteen kauppanimeen.⁵⁸

9.1.2 NEUTRAALIT UUTTOAINEET

Neutraalit uuttoaaineet eli solvatoivat reagenssit toimivat uuttoaaineina siirtämällä metalleja solvatointimekanismilla vesifaasista orgaaniseen, ja ne ovat itse elektronisesti varauksettomia yhdisteitä, viite 48 s. 512. Neutraaleja uuttoaaineita ovat monet

organofosforiyhdisteet, ketonit ja eetterit. Eräs vanhimmista, ja edelleen yleisin neutraali uuttoaaine on tributyylifosfaatti (TBP), jota on käytetty itsenäisenä uuttoaaineena tai faasimuuntimena happamissa reagensseissa. TBP:n uuttoehto perustuu sen kykyyn syrjäyttää metallin hydratoituneen ionin vesimolekyyliä ja muodostaa orgaaniseen faasiin liukoinen kokonaisuus, esimerkiksi nitraattiliuoksesta reaktioyhtälön 5 mukaisesti, viite 4 s. 175. Tributyylifosfaattia käsitteleviä julkaisuja on lukuisia, ja tutkimuksen varhaisissa vaiheissa monet niistä käsitelivät harvinaisten maametallien erotusta ja fraktiointia eri happojärjestelmissä.⁷⁴⁻⁷⁶ Kuvassa 16 on esitetty tributyylifosfaatin rakenne.



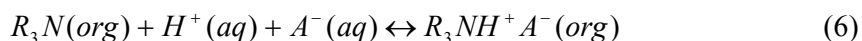
Kuva 16. Tributyylifosfaatin rakenne.

Muita harvinaisten maametallien erotukseen käytettyjä uuttoaaineita ovat muun muassa di(1-metyyliheptyyli)metyylifosfaatti eli Kiinassa käytetty kaupp nimi P₃₅₀. Zhang *et al.* käyttivät⁷⁷ skandiumin puhdistamiseen kaksivaiheista uuttosykliä, jossa ensimmäisessä vaiheessa karkeasta konsentraatista erotettiin perkloorihaposta TBP:lla kerosiinissa skandiumrikas fraktio, joka takaisinutettiin 1 M vetykloridilla ja kalsinoitiin oksidiksi oksalaattisaostuksen jälkeen. Väliaine liuotettiin edelleen 6 M vetykloridiin ja puhdistettiin P₃₅₀:lla kerosiinissa uuttamalla, ja edelleen takaisinuttamalla vetykloridilla, saostamalla ja kalsinoimalla kuten ensimmäisessä vaiheessa. Prosessissa noin 99 % puhdas skandiumoksidi saatiin puhdistettua noin 99,995 % puhtaaksi tuotteeksi.

9.1.3 EMÄKSISET UUTTOAINEET

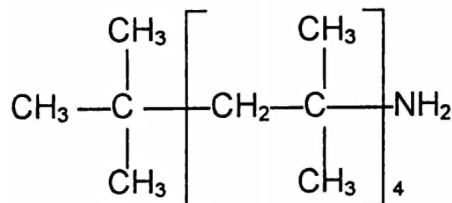
Emäksisiä uuttoaaineita kutsutaan useasti myös nestemäisiksi anioninvaihtajiksi tai anionisiksi uuttoaaineiksi, ja ne toimivat samalla periaatteella kuin happamat reagenssit, sillä erolla että ne erottavat vesifaasista anioneja, viite 48 s. 513 - 514. Emäksisten

uuttoaineiden on ensin muodostettava suola epäorgaanisen hapon HA kanssa reaktioyhtälön 6 mukaisesti, ja edelleen vaihtoreaktiolla 7 haluttu anioni B⁻ saadaan siirrettyä orgaaniseen faasiin. Reaktioyhtälöissä R₃N on esimerkiksi tertiäärinen amiini, ja edelleen muodostuva R₃NH⁺A⁻ on kvaternäärinen ammoniumsuola. Käyttämällä kvaternääristä ammoniumsuolaa uuttoreagenssina suoraan, voidaan sen muodostumisvaihe eli reaktio 6 jättää prosessista pois. Tavallisesti kationisina esiintyvät metalli-ionit voivat muodostaa anionisia yhdisteitä, joiden erottamista käytetään hyväksi emäksisillä uuttoaineilla. Esimerkiksi sulfaattiliuoksesta on mahdollista erottaa uraania UO₂(SO₄)²⁻-muodossa.⁷⁸ Harvinaisille maametalleille on ehdotettu⁷⁹ mekanismeja sulfaattiliuoksessa, josta siirtyvä molekyyli olisi esimerkiksi lantaanille muotoa La(SO₄)₃³⁻, mutta myös monimutkaisempia mekanismeja on esitetty.²⁰



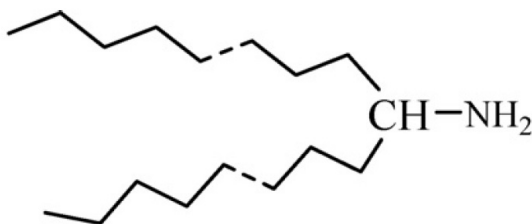
Harvinaisten maametallien uuttamiseen on tutkittu useita amiineja, joista etenkin tertiääriset amiinit ovat saaneet erityistä huomiota, viite 4 s. 170. Myös primäärisillä amiineilla on havaittu affiniteettia harvinaisille maametalleille.^{79, 80} Amiineja, kuten tributyylimiamiinia, tri-iso-oktyylimiamiinia, metyyli-diooktyylimiamiinia ja dodekyylimiamiinia on käytetty harvinaisten maametallien erottamiseen, mutta teollisuudessa käytetään usein kaupallisia seoksia, joiden saatavuus on parempi suuressa mittakaavassa kuin yksittäisten laboratorionkoluokassa tutkittujen reagenssien, viite 4 s. 170. Primääristen, sekundääristen ja tertiääristen amiinien uuttoteho on luokiteltu monesti heikoksi verrattuna muihin uuttoaineisiin, ja ne vaativat uuton syöttöliuokseen vahvoja suola- tai happopitoisuuksia, tai niiden kanssa on käytettävä kelatoivia apuaineita kuten EDTA:ta, viite 4 s. 177. Lisäksi uutot ovat hyvin pH-riippuvaisia ja hankalia hallita.

Primene JM-T on primäärinen amiini, jonka typpi-atomi on kiinnittynyt tertiääriseen hiileen, ja jonka alifaattinen hiiliketju sisältää hiiliatomeita välillä 16 - 22.⁸¹ Primene JM-T on siten isomeerien seos, jonka yleinen 20 hiilen rakenne on esitetty kuvassa 17. Vastaavankaltainen uuttoaine on Primene 81-R, mutta se sisältää hiiliketjuja pituusalueelta 12 - 14 hiiltä.⁸²



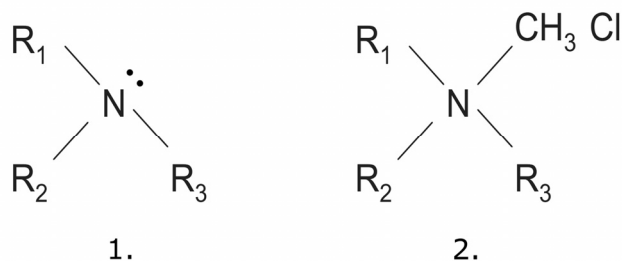
Kuva 17. Primene JM-T -amiinin rakenne.⁸³

N1923 on erityisesti Kiinassa käytetty primäärinen amiini, joka seoksena sisältää hiiliketjuja pituusväliltä 19 - 23 hiiltä.⁸⁴ Kuvassa 18 on N1923-amiinin yleinen rakenne, jossa havaitaan tunnusomainen kahteen suuntaan haaroittunut hiiliketju.



Kuva 18. N1923-amiinin yleinen rakenne.⁸⁴

Muita kaupallisia valmisteita ovat muun muassa Alamine 336 (C₈ ja C₁₀ seos⁸⁵, pääkomponentti trioktyyliamiini) ja sen kvaternäärinen ammoniumsuola Aliquat 336 (C₈ ja C₁₀ seos⁸⁶, pääkomponentti trioktyylimetyyliammoniumkloridi). Aliquat 336 on teollisessa mittakaavassa amiineista eniten käytössä oleva harvinaisten maametallien uuttoaaine, viite 4 s. 170. Kuvassa 19 on esitetty yhdisteiden yleiset rakenteet.

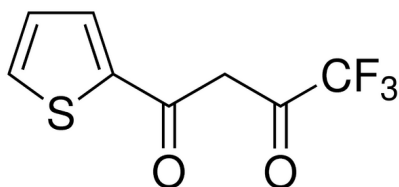


Kuva 19. Alamine 336 -amiinin ja Aliquat 336 -kvaternäärisen ammoniumsuolan yleiset rakenteet. Pääkomponenteissa $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = -(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$.²⁰

Oleelliseksi amiinien käyttämisen harvinaisten maametallien uutoissa tekee niiden ominaisuudet erottaa radioaktiivisia alkuaineita, kuten uraania ja toriumia, joita kertyy erityisesti monatsiitin mineraalikonsentraatteihin. Ensimmäisenä amiineja hyödyntävästä Amex-prosessista raportoivat⁸⁰ Crouse ja Brown. Tässä prosessissa sulfaattitaustasta erotetaan harvinaiset maametallit, torium ja uraani erilaisilla vaiheittaisilla amiiniuutoilla. Uudemmissa tutkimuksissa muun muassa Amaral ja Morais ovat käyttäneet⁸² vastaavaa menetelmää uraanin ja toriumin selektiiviseen poistamiseen harvinaisia maametalleja sisältävästä sulfaattiliuoksesta jatkuvatoimisella vastavirtaus-erotin-selkeytinlaitteistolla, jossa kierrätettiin Primene JM-T:n ja Alamine 336:n seosta. Primäärisillä amiineilla kuten Primene JM-T:llä ja N1923:lla on ilmoitettu parempi uuttotehokkuus toriumille ja tertiääristen amiinien on havaittu suosivan uraania.^{82, 84}

9.1.4 KELATOIVAT UUTTOAINEET

Kelatoivat uuttoaineet erotetaan tavallisesti omaan kategoriaansa, mutta niiden uuttomekanismien on monesti todettu perustuvan happamien uuttoaineiden luokkaan, viite 48 s. 514. Kelatoivilla uuttoaineilla on kyky muodostaa metallin kanssa erityyppisiä kelaatteja, erityisesti rengasrakenteita, joissa uuttoaine on ligandina metallikationin ollessa keskusatomina. Tyypillisesti kelatoivilla uuttoaineilla on funktionaalisina ryhminä sekä orgaanisia happoryhmiä, että koordinoivia ryhmiä kuten vapaita elektronipareja sisältäviä happi- ja typpi-atomeja.²⁰ Tehokkaiksi todettuja kelatoivia uuttoaineita ovat erilaiset β -diketonit, kuten kuvassa 20 esitetty tenoyylitrifluoriasetoni (HTTA). Kelatoivia reagensseja, kuten EDTA:ta tai DTPA:ta voidaan myös käyttää muissa uutoissa apuaineina uuttotehon parantamiseksi esimerkiksi karboksyylihapoilla ja amiineilla, viite 4 ss. 175 - 177. Kelatoivia uuttoaineita ei käytetä varsinaisesti harvinaisten maametallien erotuksessa teollisessa kokoluokassa.



Kuva 20. Tenoyylitrifluoriasetonin rakenne.⁸⁷

9.2 LIUOTTIMET

Neste-nesteuutossa liuottimen tarkoitus on vähentää käytetyn uuttoaineen viskositeettia ja toimia sille laimentimena, viite 48 s. 515. Liuottimen tulisi olla kemiallisesti stabiilia ja sillä tulisi olla kyky liuottaa tehokkaasti sekä puhdasta että metallin kanssa kompleksoitunutta uuttoaainetta. Liuottimella tulisi myös olla seuraavat, mahdollisimman matalat ominaisuudet: hinta, liukoisuus vesifaasiin, viskositeetti, höyrynpaine, tulenarkuus, haihtumisnopeus ja myrkyllisyys. Tyypillisiä hyväksi todettuja liuottimia ovat alifaattiset hiilivedyt, hiilitetrakloridi, kloroformi, aromaattiset yhdisteet kuten ksyleeni tai tolueni, tai edellä mainittujen liuottimien kaltaiset kaupalliset seokset. Kaupallisissa seoksissa on tärkeä tietää aromaattisten hiilivetyjen osuus alifaattisista, jos molempia on samassa seoksessa, koska se voi vaikuttaa uuttoaineen toiminnallisuuteen.

9.3 FAASIMUUNTAJAT

Joillain uuttoaaine-liuotinjärjestelmillä on tapana muodostaa veden ja orgaanisen faasin lisäksi erillinen kolmas faasi, minkä ehkäisyyn järjestelmään voidaan lisätä faasimuuntajaa, viite 48 s. 515. Kolmas faasi muodostuu yleensä veden ja orgaanisen faasin rajapinnalle pääasiassa orgaanisen faasin puolelle, ja se sisältää konsentroituneen osuuden metalli-uuttoaainekompleksia. Muuntaja muuttaa orgaanisen faasin ominaisuuksia siten, että kolmas faasi leviää tasaisesti ja parantaa siten uuton dynamiikkaa faasien rajapinnassa. Tyypillisiä faasimuuntajia ovat pitkäketjuiset alkoholit, kuten isodekanoli, 2-etyyliheksanoli ja 1-oktanoli. Muita käytettyjä muuntajia ovat myös uuttoaaineina toimivat neutraalit reagenssit, kuten TBP.

9.4 TEHOSTETUT JÄRJESTELMÄT

Tehostetuilla järjestelmillä tarkoitetaan neste-nesteuutossa sellaisia kokoonpanoja, joissa uututtaminen tapahtuu useammalla kuin yhdellä uuttoaaineella siten, että uuttoaaineiden yhteisvaikutus on useita kertaluokkia suurempi kuin erillisten uuttoaaineiden vaikutus summattuna, viite 48 s. 515. Ilmiötä kutsutaan tehostumiseksi (*synergism*). Tehostetussa järjestelmässä yksi tai useampi vaikuttava aine on vastaavasti tehostin (*synergist*) sen perusteella, että tavallisesti se ei toimisi uutossa tehokkaasti, ja yksi uuttoaaine on tavallisesti jo yksinään hyvin toimiva pääuuttoaaine, jonka uuttotehoa tehostin parantaa entisestään.

Jos metallille M on saatu tietyillä kokeellisilla olosuhteilla jakaantumiskerroin $K_{M,A}$ uuttoaaineella A ja vastaavalla koejärjestelyllä jakaantumiskerroin $K_{M,B}$ uuttoaaineella B, ja $K_{M,B} \ll K_{M,A}$, voi tehostetussa järjestelmässä molemmilla uuttoaaineilla yhtä aikaa uutettaessa päteä samoissa koeolosuhteissa $K_{M,A+B} \gg K_{M,A} + K_{M,B}$. Summaamalla erillisistä uuttoista saadut jakaantumiskertoimet saadaan yhtälö 5 ja edelleen yhtälö 6 kertoo jakaantumiskertoimien erotuksen eli tehostetun järjestelmän tehon ΔK_M . Mikäli ΔK_M on positiivinen, on järjestelmä tehostettu. Vastaavasti ΔK_M ollessa negatiivisena järjestelmä on antitehostettu, eli uuttoaaineet yhdessä heikentävät uuttotehoa. Edellisessä järjestelmässä uuttoaaine B olisi positiivisella ΔK_M arvolla tehostin, joka tehostaa uuttoaainetta A.

$$K_{M,A+B} = K_{M,A} + K_{M,B} + \Delta K_M \quad (5)$$

$$\Delta K_M = K_{M,A+B} - K_{M,A} - K_{M,B} \quad (6)$$

Harvinaisille maametalleille on löydetty monia eri tehostettuja järjestelmiä, joissa seoksina toimivat happamat uuttoaaineet, neutraalit uuttoaaineet, ja niiden yhdistelmät.²⁰ Tehostettujen järjestelmien jalostamista ei ole kuitenkaan jatkettu laboratorionkokoluokasta teolliseen mittakaavaan, viite 4 s. 177. Tyypillisempää on käyttää hyödyksi prosessitekniikkaa ja maailmalla hyviksi havaittuja varmoja menetelmiä tehokkaiden uuttojen aikaansaamiseksi.

10 YHTEENVETO

Harvinaiset maametallit ovat joukko alkuaineita, jotka esiintyvät usein mineraaleissa ja monissa kemiallisissa järjestelmissä yksittäisenä entiteettinä, ja niiden erotusmenetelmissä on tästä syystä koettu lukuisia haasteita. Skandiumin, yttriumin ja lantanoidien esiintyminen ionisena ja tyypillisesti kolmenarvoisena kationina asettavat niiden kemialle yleiset linjat, joiden avulla on toisaalta helppoa yksinkertaistaa niiden käyttäytymistä. Samalla ei voida kuitenkaan olla havaitsematta yksittäisen alkuaineen poikkeamia säännönmukaisuudesta erityisesti skandiumin tapauksessa, ja tarkasteltaessa kevyitä ja raskaita metalleja erillisinä osajoukkoina. Lantanoidisupistuman mukaisesti lantanoidien atomi- ja ionisäteet pienenevät järjestysluvun kasvaessa, mikä johtaa metallien emäksisyyseroihin, joita pyritään käyttämään hyväksi eri erotusmenetelmissä.

Harvinaisten maametallien erotuksessa laboratoriokokoluokassa on pääasiassa 1900-luvun puolivälistä alkaen käytetty useita eri menetelmiä, joista tärkeimmät ovat kromatografiset menetelmät, neste-nesteuutto, saostukset, kiteytykset sekä selektiiviset hapetus- ja pelkistysmenetelmät. Raaka-aineiden rikastukseen on käytetty erilaisia fysikaalisia erotusmenetelmiä, kuten painovoimaerotusta, magneettista erotusta, elektrostaattista erotusta ja kenties tärkeimpänä vaahdotusta. Edelleen mineraaliaineksen ja erilaisten harvinaisia maametalleja sisältävien teollisuuden sivuvirtojen käsittelyyn on vallitsevana erotusmenetelmänä käytetty kiinteä-nesteuuttoa. Harvinaisten maametallien tuotannossa teollisessa kokoluokassa tärkein erotusmenetelmä on nykyään neste-nesteuutto, jossa eri uuttoaineilla saadaan erotettua tehokkaasti harvinaiset maametallit epäpuhtauksista jatkuvatoimisissa ja skaalattavissa järjestelmissä, jotka voivat koostua huomattavan monesta eri yksikköprosessista. Pääpiirteissään harvinaisten maametallien prosessi raaka-aineista tuotteiksi on seuraava:

- Raaka-aineen murskaus, homogenointi ja rikastus
- REE-rikkaan materiaalin pyro- ja hydrometallurgiset prosessit
- Liuostilasta erotus ja fraktiointi, neste-nesteuutto, kromatografia
- Puhdistus ja saostus, esimerkiksi oksalaattina, hydroksidina tai fluoridina
- Kalsinointi, valmistus oksideiksi ja edelleen lopputuotteiksi

Harvinaisten maametallien kaupallisina tuotteina käsitellään pääasiassa oksideja, jotka ovat kemiallisesti kestäviä ja helposti käytettävissä kuhunkin yksittäiseen sovellukseen. Myös halideja käsitellään kaupp- ja välituotteina. Harvinaisia maametalleja tarvitaan lukuisissa nykyaikaisissa teknologisissa sovelluksissa, kuten energiatehokkaassa valaistuksessa, magneeteissa, energiantuotannossa, metallurgiassa ja lääketieteessä. Monen sovelluksen vaatima metalli on oltava mahdollisimman puhtaassa muodossa, jotta sen täysi hyöty saavutettaisiin, ja tästä syystä tehokkaiden erotusmenetelmien kehittämiseksi on ollut tarvetta. Puhtaammilla tuotteilla myös arvonnousu on merkittävä, mikä motivoi jatkojalostamaan lähtöaineen usean osavaiheen kautta aina puhtaammiksi fraktioiksi.

Maailmanmarkkinoilla harvinaisten maametallien historia on ollut viime vuosikymmeninä mielenkiintoisen ailahteleva. Yhdysvaltojen tuotannon alas ajanut Kiina on merkittäväällä mineraaliresursseillaan ja hinnoittelullaan painanut muun maailman riippuvaiseksi harvinaisten maametallien tuonnista, ja samalla kasvattanut omaa markkinaosuuttaan harvinaisia maametalleja sisältävien tuotteiden osalta. Toisaalta Kiinan tiukentunut vientipolitiikka on viime aikoina aiheuttanut tarjonnan vähentymisen myötä useita kaupallispoliittisia ongelmia, jotka ovat ajaneet tuonnista riippuvaiset tahot laatimaan vaihtoehtoja metallien saatavuuden turvaamiseksi. Tilanne on tällä hetkellä jokseenkin vakaa, mutta on jännittävää nähdä, miten se kehittyy lähivuosien aikana, ja miten kasvavaan harvinaisten maametallien kysyntään pystytään vastaamaan. Tässä yhteydessä on ratkaisevan hyvä tosiasia, että nimestään huolimatta harvinaiset maametallit eivät ole maankuoressa harvinaisia, vaan ainoastaan epätasaisesti jakaantuneita. Tällöin on olemassa mahdollisuus, että tehokkaiden erotusmenetelmien kehittämisen myötä metallien talteenotto osoittautuu kannattavaksi vielä potentiaalisiksi luokitelluista hyödyntämättömistä lähteistä.

KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Englantilais-suomalai(s-englantilai)nen kemian perussanasto, <http://kemianseurat.fi/kemia/wp-content/uploads/2013/08/ESEKPS2.pdf>, Suomen Kemian Seura, (7.3.2014).
2. J.K. Talvitie, Y. Talvitie ja A. Hytönen, *Englantilais-suomalainen tekniikan ja kaupan sanakirja*, 7. Painos, Tietoteos, Helsinki, 1979.
3. K. Hytönen, *Suomen mineraalit*, Geologian Tutkimuskeskus, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, 1999.
4. C.K. Gupta ja N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
5. C.E. Housecroft ja A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3. Painos, Prentice Hall, Harlow, Englanti, 2008.
6. N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn ja A.T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, Lontoo, 2005, ss. 51-52.
7. C.K. Gupta ja N. Krishnamurthy, Extractive metallurgy of rare earths, *Int. Mater. Rev.* **1992**, 37, 197-248.
8. V.V. Seredin, A New Method for Primary Evaluation of the Outlook for Rare Earth Element Ores, *Geol. Ore Deposits*, **2010**, 52, 428-433.
9. The Orbitron: a gallery of atomic orbitals and molecular orbitals, <https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/4f/index.html>, M. Winter, University of Sheffield, (13.2.2014).
10. M.N. Bochkarev, Molecular compounds of “new” divalent lanthanides, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 835-851.
11. J.D. Parrish ja R.D. Little, Electrochemical generation of low-valent lanthanides, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7767-7770.
12. Mischmetal 48% and 65%, <http://www.metall.com.cn/cemm.htm>, Metall Rare Earth Limited, (7.3.2014).
13. R.D. Abreu ja C.A. Morais, Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide, *Miner. Eng.* **2010**, 23, 536-540.
14. A. Jordens, Y.P. Cheng ja K.E. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Miner. Eng.* **2013**, 41, 97-114.

15. S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune ja H. Gotoh, Basic properties of rare earth oxides, *Appl. Catal., A*, **2009**, 356, 57-63.
16. The Rare-Earth Crisis, <http://www.technologyreview.com/featuredstory/423730/the-rare-earth-crisis/>, MIT Technology Review, (22.5.2014).
17. J. Gambogi, D.J. Cordier, M.L. Jackson ja L.D. Miller, *2010 Minerals Yearbook - Rare Earths*, Syyskuu 2012, U.S. Geological Survey, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2010-raree.pdf, 2012, 13 s.
18. J. Gambogi, M.L. Jackson ja L.D. Miller, *2011 Minerals Yearbook - Rare Earths*, Syyskuu 2013, U.S. Geological Survey, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2011-raree.pdf, 2013, 12 s.
19. Global Rare Earth Oxide Mine Production, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/ree-trends.pdf, U.S. Geological Survey, (10.3.2014).
20. F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger ja F. Doyle, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Miner. Eng.* **2014**, 56, 10-28.
21. Y. Kanazawa ja M. Kamitani, Rare earth minerals and resources in the world, *J. Alloys Compd.* **2006**, 408–412, 1339-1343.
22. W. Wang, Y. Pranolo ja C.Y. Cheng, Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review, *Hydrometallurgy*, **2011**, 108, 100-108.
23. U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2012*, 24.1.2012, U.S. Geological Survey, 2012, 198 s.
24. U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2013*, 24.1.2013, U.S. Geological Survey, 2013, 198 s.
25. U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2014*, 28.2.2014, U.S. Geological Survey, 2014, 196 s.
26. Geologian Tutkimuskeskus, *Suomen mineraalistrategia*, Geologian Tutkimuskeskus, http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/mineraalistrategia/documents/SuomenMineraalistrategia_2.pdf, 2010, 20 s.
27. D.E. Horner, K.B. Brown, D.J. Crouse ja B. Weaver, *Recovery of fission products from waste solutions by solvent extraction*, ORNL-3518, 22.11.1963, Oak Ridge National Laboratory, Yhdysvallat, 1963, 37 s.

28. L.V. Tsakanika, M.Th. Ochsenkühn-Petropoulou ja L.N. Mendrinou, Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 379, 796-802.
29. M. Ochsenkühn-Petropulu, Th. Lyberopulu ja G. Parissakis, Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method. *Anal. Chim. Acta.* **1995**, 315, 231-237.
30. D.I. Smirnov ja T.V. Molchanova, The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production, *Hydrometallurgy*, **1997**, 45, 249-259.
31. R.S. Blissett, N. Smalley ja N.A. Rowson, An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content, *Fuel*, **2014**, 119, 236-239.
32. V.V. Seredin, S.I. Arbutov ja V.P. Alekseev, Sc-bearing coals from Yakhlink deposit, Western Siberia, *Dokl. Earth Sci.* **2006**, 409A, 967-972.
33. K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton ja M. Buchert, Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.* **2013**, 51, 1-22.
34. D.I. Bleiwas ja J. Gambogi, *Preliminary estimates of the quantities of rare-earth elements contained in selected products and in imports of semimanufactured products to the United States, 2010*, OFR 2013-1072, 8.4.2013, U.S. Geological Survey, <http://pubs.usgs.gov/of/2013/1072/OFR2013-1072.pdf>, 2013, 14 s.
35. Ad-hoc Working Group, *Annex V to the Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*, 30.7.2010, European Commission, http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/annex-v-b_en.pdf, 2010, 160-166 s.
36. A. Ditze ja K. Kongolo, Recovery of scandium from magnesium, aluminum and iron scrap, *Hydrometallurgy*, **1997**, 44, 179-184.
37. D.I. Bleiwas, *Potential for Recovery of Cerium Contained in Automotive Catalytic Converters*, OFR 2013-1037, 20.2.2013, U.S. Geological Survey, <http://pubs.usgs.gov/of/2013/1037/OFR2013-1037.pdf>, 2013, 10 s.
38. A. Greenfield ja T.E. Graedel, The omnivorous diet of modern technology, *Resour., Conserv. Recycling*, **2013**, 74, 1-7.
39. U. S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2011*, 21.1.2011, U.S. Geological Survey, 2011, 198 s.
40. S.G.P. Strohmaier, H.J. Eichler, C. Czeranowsky, B. Ileri, K. Petermann ja G. Huber, Diode pumped Nd:GSAG and Nd:YGG laser at 942 and 935 nm, *Opt. Commun.* **2007**, 275, 170-172.

41. F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal ja J. Drennan, The system Y₂O₃-Sc₂O₃-ZrO₂: Phase characterisation by XRD, TEM and optical microscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1991**, 7, 185-195.
42. B. Timurkutluk, S. Celik, C. Timurkutluk, M.D. Mat ja Y. Kaplan, Novel structured electrolytes for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, **2012**, 213, 47-54.
43. K.A. Gschneider Jr., The Rare Earth Crisis - The Supply/Demand Situation for 2010-2015, *Mater. Matters*, **2011**, 6, 32-37.
44. S. Abanades ja G. Flamant, Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides, *Sol. Energy*, **2006**, 80, 1611-1623.
45. Ad-hoc Working Group, *Critical raw materials for the EU*, 30.7.2010, European Commission, http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf, 2010, 85 s.
46. U. S. Department of Energy, *Critical Materials Strategy*, DIE/PI-0009, 10.1.2012, U.S. Department of Energy, http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf, 2011, 190 s.
47. G.R. Choppin, *Experimental Nuclear Chemistry*, 1. Painos, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1961, ss. 129-158.
48. C.K. Gupta, *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, 2003, ss. 509-524.
49. M. Krättli, T. Müller-Späth, N. Ulmer, G. Ströhlein ja M. Morbidelli, Separation of Lanthanides by Continuous Chromatography, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 8880-8886.
50. T.S. Zvarova ja I. Zvara, Separation of rare earth elements by gas chromatography of their chlorides, *J. Chromatogr. A*, **1969**, 44, 604-608.
51. T. Shimizu ja A. Muto, Thin-layer chromatographic separation of zirconium, hafnium, thorium, uranium and the rare earths on DEAE-cellulose in sulphate media, *J. Chromatogr. A*, **1974**, 88, 351-355.
52. Y. Sun, Detailed study on simultaneous separation of rare earth elements by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1048, 245-251.
53. G.R. Choppin ja R.J. Silva, Separation of the Lanthanides by Ion Exchange with Alpha-hydroxy Isobutyric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 153-154.
54. H.L. Smith ja D.C. Hoffman, Ion-exchange separations of the lanthanides and actinides by elution with ammonium alpha-hydroxy-isobutyrate, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 243-247.

55. R. Garcia-Valls, A. Hrdlicka, J. Perutka, J. Havel, N.V. Deorkar, L.L. Tavlarides, M. Muñoz and M. Valiente, Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column, *Anal. Chim. Acta.* **2001**, *439*, 247-253.
56. X.-J. Yang, Z.-M. Gu ja D.-X. Wang, Extraction and separation of scandium from rare earths by electrostatic pseudo liquid membrane, *J. Membr. Sci.* **1995**, *106*, 131-145.
57. A.G. Gaikwad, K.R. Chitra, G.D. Surender ja A.D. Damodaran, Membrane Solvent Extraction of Some Rare Earth Elements, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2003**, *17*, 191-199.
58. W. Wang ja C.Y. Cheng, Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 1237-1246.
59. H. Takahashi, K. Miwa ja K. Kikuchi, Separation of light rare-earth elements from rare-earth mixture solution by use of electrodialysis with complexing agents, *Int. J. of The Soc. of Mat. Eng. for Resources*, **1993**, *1*, 132-139.
60. J.E. DiNunzio, R.L. Wilson ja F.P. Gatchell, Preconcentration of some transition and rare-earth elements by Donnan dialysis, *Talanta*, **1983**, *30*, 57-59.
61. Y. Qu ja B. Lian, Biobleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10, *Bioresour. Technol.* **2013**, *136*, 16-23.
62. L.E.O.C. Rodrigues ja M.B. Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 3735-3741.
63. D.A. Bertuol, A.M. Bernandes ja J.A.S. Tenório, Spent NiMH batteries - The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals, *J. Power Sources*, **2009**, *193*, 914-923.
64. M. Ochsenkühn-Petropulu, Th. Lyberopulu, K.M. Ochsenkühn ja G. Parissakis, Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, *319*, 249-254.
65. T. Qiu, X. Fang, L. Cui ja Y. Fang, Behavior of leaching and precipitation of weathering crust ion-absorbed type by magnetic field, *J. Rare Earths*, **2008**, *26*, 274-278.
66. G.A. Moldoveanu ja V.G. Papangelakis, Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate, *Hydrometallurgy*, **2013**, *131–132*, 158-166.
67. Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid [C₁₆H₃₅O₄P], <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8918.html>, ChemSpider, (19.5.2014).

68. 2-ethylhexyl hydrogen (2-ethylhexyl)phosphonate [C₁₆H₃₅O₃P], <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.77361.html>, ChemSpider, (19.5.2014).
69. D.F. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier ja W.J. Driscoll, Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl ortophosphates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 334-343.
70. D. Fontana ja L. Pietrelli, Separation of middle rare earths by solvent extraction using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as an extractant, *J. Rare Earths*, **2009**, *27*, 830-833.
71. *Bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid*, NA291, 5.3.1996, NICNAS, Australia, http://www.nicnas.gov.au/data/assets/pdf_file/0019/9055/NA291FR.PDF, 1996, 19 s.
72. Y.G. Wang, S.T. Yue, D.Q. Li, M.J. Jin ja C.Z. Li, Solvent extraction of scandium(III), yttrium(III), lanthanides(III), and divalent metal ions with *sec*-nonylphenoxy acetic acid, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 701-716.
73. X. Sun, J. Zhao, S. Meng ja D. Li, Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of *sec*-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *533*, 83-88.
74. D. Scargill, K. Alcock, J.M. Fletcher, E. Hesford ja H.A.C. McKay, Tri-*n*-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates - II Yttrium and the lower lanthanide nitrates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 304-314.
75. A.S. Kertes, Solute-solvent interaction in the system hydrochloric acid-water-tri-*n*-butyl phosphate, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *14*, 104-113.
76. D.F. Peppard, G.W. Mason ja J.L. Maier, Interrelationships in the solvent extraction behaviour of scandium, thorium and zirconium in certain tributyl phosphate-mineral acid systems, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 215-228.
77. P. Zhang, S. You, L. Zhang, S. Feng ja S. Hou, A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide, *Hydrometallurgy*, **1997**, *47*, 47-56.
78. W.J. McDowell ja C.F. Coleman, Interface mechanism for uranium extraction by amine sulfate, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1325-1343.
79. I.S. El-Yamani ja E.I. Shabana, Solvent extraction of lanthanum(III) from sulphuric acid solutions by Primene JMT, *J. Less-Common Met.* **1985**, *105*, 255-261.
80. D.J. Crouse ja K.B. Brown, *Recovery of thorium, uranium, and rare earths from monazite sulfate liquors by the amine extraction (Amex) process*, ORNL-2720, 16.7.1959, Oak Ridge National Laboratory, Yhdysvallat, 1959, 66 s.

81. PRIMENE™ JM-T, <http://www.dow.com/products/product-line/primene-amines/product/primene-jm-t/>, The Dow Chemical Company, (21.5.2014).
82. J.C.B.S. Amaral ja C.A. Morais, Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction, *Miner. Eng.* **2010**, *23*, 498-503.
83. D. Schrötterová ja P. Nekovář, Extraction of Iron (III) from Aqueous Sulfate Solutions by Primene JMT, *Chem. Pap.* **1999**, *53*, 412-416.
84. Y. Zuo, J. Chen ja D. Li, Reversed micellar solubilization extraction and separation of thorium(IV) from rare earth(III) by primary amine N1923 in ionic liquid, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63*, 684-690.
85. *Technical Information Alamine 336*, TI/EVH 0141 e, Marraskuu 2013, BASF, http://www.mining-solutions.basf.com/ev/internet/mining-solutions/en/function/conversions:/publish/content/mining-solutions/download-center/technical-data-sheets/pdf/Alamine_336_TI_EVH_0141_e.pdf, 2013, 2 s.
86. *Technical Information Aliquat 336*, TI/EVH 0125/4 e, Helmikuu 2013, BASF, http://www.mining-solutions.basf.com/ev/internet/mining-solutions/en/function/conversions:/publish/content/mining-solutions/download-center/technical-data-sheets/pdf/Aliquat_336_TI_EVH_0125_4.pdf, 2013, 3 s.
87. 2-Thenoyltrifluoroacetone 99 % | Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t27006?lang=fi®ion=FI>, Sigma-Aldrich Co. LLC, (28.5.2014).