

Harvinaisten maametallien talteenotto

Pro gradu –tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

05.06.2019

Riikka-Maria Saari

Tiivistelmä

Tässä työssä pyrittiin määrittämään optimaaliset rikkihappo-olosuhteet, joissa nikkelihybridi akujen, eli Ni-MH akujen, rakenne saataisiin mahdollisimman hyvin liuotettua. Tämän lisäksi tutkittiin harvinaisten maametallien, eli REE:ien, talteenottoa käyttäen erilaisia hartseja rikkihappotaustasta.

Rikkihapolla tapahtuvaa Ni-MH akujen liuotus optimoitiin käyttämällä eri rikkihappokonsentraatioita. Erilaisina liuotustekniikoina käytettiin sekoitusta ja lämmitettyä ultraäänihaudetta. Sekoituksellisen 1 M rikkihappoliuotuksen todettiin olevan tehokkain tapa liuottaa Ni-MH akkuja. Liuotusmenetelmien erojen vertailussa käytettiin hyödyksi mikroaaltouunihajotuksen tuloksia, sillä mikroaaltouunihajotuksella saatiin koko akkumateriaali liuotettua.

Akkumateriaalin liuotuksen jälkeen tutkittiin harvinaisten maametallien talteenottoa käyttäen erilaisia hartseja 1 M rikkihappotaustasta. Tutkituista hartseista toimivimmiksi hartseiksi, tutkitussa matriisissa, todettiin olevan Lewatit TP260 ja Amberlite IR120. Parhaimmat harvinaisten maametallien eli REE:ien saannot vähäisimmillä epäpuhtauksilla saatiin pH säädetystä näytteestä käyttämällä sekoitusta ja Lewatit TP260 tapauksessa 40 °C:een lämmitystä.

Lewatit TP260 ja Amberlite IR120 hartseille pyrittiin määrittämään latauskapasiteetit. IR260 hartsin tapauksessa saatiin määritettyä Freudlich kuvaaja, mutta TP260 tapauksessa mittauspisteet eivät asettuneet suoralle, joten Freudlich kuvaajaa ei pystytty määrittämään.

Hartsien määrää optimoitiin, jotta mahdollisimman paljon REE:ista saataisiin talteen mahdollisimman vähillä epäpuhtauksilla. TP260 tapauksessa 0,35 g hartsia 7,5 ml:aa näytettä kohti, antoi lähes 100 % REE:ien saannot, muiden metallien saantojen ollessa noin 30 %. IR120 tapauksessa 0,55 g hartsia 7,5 ml:aa näytettä kohti, antoi noin 80 % REE:ien saannot, muiden metallien saantojen ollessa noin 15 %.

Kun ajan vaikutusta hartsien toimintaan arvioitiin, havaittiin, että TP260 REE:ien pitoisuus laskee 20 min kontaktiajan jälkeen ja IR120 hartsin tapauksessa REE:ien pitoisuus puolestaan lähtee kasvamaan 20 min kontaktiajan jälkeen.

Esipuhe

Tämä filosofian maisterin pro gradu –tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen analyyttisen kemian osastolla syksyn 2018 ja kevään 2019 aikana. Pro gradu –tutkielmani ohjaajana toimi dosentti Ari Väisänen.

Tämän työn tarkoituksena oli kartoittaa erilaisia tapoja ja menetelmiä, joilla harvinaisia maametalleja otetaan talteen ja joita on kehitetty harvinaisten maametallien talteenottamiseksi, sekä kerätä Akkuseriltä saadusta nikkelihybridiakkumurskasta harvinaisia maametalleja käyttäen erilaisia hartseja.

Haluan kiittää ohjaajaani Ari Väisästä tuesta ja uskosta minuun sekä taitoihini. Lisäksi haluan kiittää mielenkiintoisesta aiheesta, joka on motivoinut tekemään tutkimusta. Osoitan kiitokseni myös muulle tutkimusryhmänjäsenille kaikesta avusta ja keskusteluista, jotka ovat vieneet tutkimustani eteenpäin.

Haluan kiittää kaikkia läheisiäni ja perhettäni kaikesta osoittamastanne tuesta gradun työstämisen aikana. Tukenne on ollut korvaamattoman tärkeää työn loppuun saattamisessa. Erityisesti kiitän kaikkia, jotka lukeneet työni jo sen kirjoitusvaiheessa ja antaneet siitä palautetta. Kiitän, että olette jaksaneet lukea työni läpi mielenkiinnolla, vaikka opiskelemani alan sanasto ei välttämättä ole kaikista helpoimmin lähestyttävää ja tuttua teille.

Jyväskylässä 12.05.2019

Riikka-Maria Saari

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	v
<u>Kirjallinen osa</u>	
1. Johdanto	1
2. Kiertotalous	2
2.1. Kiertotalous Suomessa	3
3. Harvinaiset maametallit	5
3.1. Mineraalit teknologian kehityksessä	9
3.2. REE:ien kierrätys ja talteenotto	10
3.2.1. REE:ien talteenotto magneeteista	11
3.2.2. REE:ien talteenotto loistelampuista	12
3.2.3. REE:ien talteenotto tuhkasta	13
3.2.4. REE:ien talteenotto akuista ja pattereista	15
3.2.5. REE:ien kierrättäminen muista lähteistä	18
4. Tekniikoita, joilla harvinaisia maametalleja voidaan ottaa talteen	19
4.1. REE-näytteiden liuottaminen	19
4.2. REE:ien talteenotto liuoksista	21
4.2.1. REE:ien talteenotto käyttäen elektrolyysiä	22
4.2.2. REE:ien talteenotto käyttämällä neste-neste -uuttoa	23
4.2.2.1. D2EHPA	23
4.2.2.2. EHEHPA	24
4.2.2.3. TBP	24
4.2.2.4. Cyanex 272	25
4.2.2.5. Cyanex 923	25
4.2.2.6. TEHDGA	26
4.2.2.7. Muita neste-neste -uutossa käytettyjä nesteitä ja yhdistelmiä	27
4.2.2.8. pH:n vaikutus neste-neste -uuttoon	27
4.2.3. REE:ien talteenotto hyödyntämällä ionisia nesteitä	28

4.2.4. REE:ien talteenotto hyödyntämällä kiinteä-neste –uuttoa	30
4.2.5. REE:ien talteenotto granuloita ja hartsia hyödyntäen	31
4.2.5.1. Granuloiden ja hartsin valmistus	31
4.2.5.2. Granuloiden ja hartsin avulla tapahtuva erottelu	32
4.2.5.3. Amberlite IR120	36
4.2.5.4. Lewatit TP260	37
4.3. Metalloterminen pelkistys	37
4.4. REE:ien talteenotto käyttäen vaahdotusta	38
4.5. REE:ien puhdistaminen epäpuhtauksista	38
4.5.1. Uraanin ja toriumin erottelu REE:ista	39
4.6. REE:ien erottelu toisistaan	40
4.7. REE:ien saostus	41
4.7.1. Saostus sulfaatteina	41
4.7.2. Saostus oksalaatteina	42

Kokeellinen osa

5. Tutkimuksessa käytetty laitteisto, mittausparametrit sekä reagenssit	43
6. Kokonaispitoisuuden määrittäminen mikroaaltouunihajotuksella	47
7. Liuotusolosuhteiden optimointi	48
7.1. Ioninvaihtoon perustuva REE talteenotto	50
7.2. Lämmityksen vaikutus REE:ien talteenottoon	53
7.3. Happopitoisuuden vaikutus REE:ien talteenottoon	54
7.4. Granuloiden latauskapasiteetin tutkiminen	55
7.5. Hartsin määrän vaikutus talteenotettavien metallien määriin	56
7.6. Ajan vaikutus hartsin sitomiskykyyn	59
7.7. REE:ien korvautuvuus hartsissa	64
7.8. Metallien irroittaminen hartsista	66
7.9. Havainnot hartsien ominaisuuksista	72
8. Johtopäätökset	73
9. Kirjallisuusluettelo	77

Käytetyt lyhenteet

Alamine 336	N,N-dioktyylioktaani-1amiini
CA-12	sec-oktyylifenyylihappo
[C4mim][Tf2N]	1-n-butyyli-3-metyyli- imidatsoliumbis(trifluorometyylisulfonyyli)imide
Cyanex 272	kauppanimi, bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)fosfiinihappo
Cyanex 301	kauppanimi bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)difosfiinihappo
Cyanex 302	kauppanimi bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihappo
Cyanex 923	kauppanimi trioktyylifosfiinioksidi
D2EHPA	di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo
EDTA	etyleenidiamiinitetraetikkahappo
EHEHPA	(2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono(2-etyyliheksyyli)esteri
HDEHP	bis(2-etyyliheksyyli)vetyfosforihappo
HEHEHP	2-etyyliheksyyli(2-etyyliheksyyli)vetyfosforihappo
HHEOIPP	(6-heksyyli-2-etyyli)oktyyli-etyylivetyfosforihappo
HmimHSO ₄	metyyli-imidatsoliumvetysulfaatti
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri
Ni-MH	nikkeli-metallihybridi
N4441NO ₃	tributyylimetyyliammoniumnitraatti
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi
PIA-226	bis(2-etyyliheksyyli)fosfiinihappo
OPIPA	oktyylifenoli-isopropionihappo
REE	harvinaiset maametalli
REO	harvinainen maametallioksidi
TBP	tributyylifosfaatti

TEHDGA

N,N,N',N'-tetra(2-etyyliheksyyli)diglycoliamidi

Kirjallinen osa

1. Johdanto

REE:ihin kuuluvat kaikki lantanidit sekä skandium ja yttrium. Näiden alkuaineiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet ovat hyvin samankaltaisia, mikä tekee niistä erittäin monikäyttöisiä, mutta asettaa myös haasteita niiden jalostukselle. Harvinaisia maametalleja esiintyy, nimestään huolimatta, maankuoressa melko yleisesti. Näitä alkuaineita ei kuitenkaan koskaan löydetä maankuoresta malmipitoisuuksina, mikä selittää alkuaineiden nimeä. REE:ja esiintyy eniten monatsiitti, ksenotiimi ja bastnasiitti mineraaleissa, mutta myös zirkonissa ja apatiitissa.^{1,2,3,4,5}

REE:ja käytetään monissa nykypäivän teknologisissa ratkaisuissa, joissa ne ovat avainasemassa luomassa haluttuja ominaisuuksia materiaaleille. Harvinaisten maametallien merkitys teknologiassa pohjautuu REE:ien magneettisiin, elektronisiin ja optisiin ominaisuuksiin. REE:ien tuotanto on keskittynyt suppealle alueelle, joten niiden saatavuudessa voi ilmetä merkittäviä vaihteluita. Osa harvinaisista maametalleista kuuluu EU:n kriittisten raaka-aineiden listalle. Näiden raaka-aineiden merkitys taloudelle on suuri ja niiden hankintaan liittyy merkittäviä saatavuusriskejä.^{6,2,4,7,8,9}

REE:ien kasvava kysyntä on johtanut REE:ien hintojen nousuun sekä niiden etsimiseen kierrätyslähteistä. REE:ille on kehitetty erilaisia tekniikoita, joilla niitä voitaisiin ottaa talteen esimerkiksi loistelampuista, akuista, magneeteista sekä tuhkasta.^{10,11,12,13}

REE:t ovat ominaisuuksiltaan hyvin samankaltaisia, joten niiden erottaminen toisistaan on haastavaa. REE:ja voidaan erottaa toisistaan esimerkiksi useiden peräkkäisten uuttojen avulla, jolloin REE:t saadaan aluksi erotettua kevyiden, keskiraskaiden ja raskaiden harvinaisten maametallien ryhmiin. Jatkamalla uuttoa yksittäiset harvinaiset maametallit saadaan erotettua muista REE:ista. Osa harvinaisista maametalleista käyttäytyy eri tavalla erilaisissa liuoksissa. Tätä tietoa hyödyntäen, pystytään vaikuttamaan harvinaisten maametallien erottamiseen.^{2,3,14,15,9}

2. Kiertotalous

Kiertotaloudessa materiaalit kiertävät suljettua kehää (kuva 1). Kiertotalouden tarkoituksena on minimoida kaatopaikalle päätyvä jäte, maksimoida sivuvirtojen käyttö sekä nostaa teknologian materiaali- ja energiatehokkuutta. Kiertotaloudessa pyritään hyödyntämään aikaisemmin hyödyntämättä jääneet materiaalivirrat mahdollisimman hyvin. Kiertotalouden kehittämiseksi on tehty monia erilaisia projekteja, jotta raaka-ainekierto saataisiin mahdollisimman eheäksi kehäksi. Kiertotaloudessa tuotetta jo valmistettaessa huomioidaan sen käytettävyys raaka-aineena, kun tuote päätyy käyttökänsä päähän.^{16,17,18}

Pitkään vallalla ollut talousjärjestelmä on pohjautunut halpoihin ja helposti saataviin materiaaleihin, jotka on voitu valmistaa tuotteiksi ja tuotteet on voitu hävittää käyttökänsä loputtua. Tämä on kuitenkin johtanut luonnonvarojen köyhtymiseen sekä ympäristöhaasteisiin. Näiden syiden takia kiertotalouden merkitys on tunnustettu niin poliittisesti kuin tieteellisestikin.¹⁸

Kiertotalous on avain asemassa ratkaisemassa resurssipulaa ja resurssien tehokasta käyttöä. Euroopan komission 2020 vision mukaan jäte tulisi käsitellä, kuten se olisi resurssien lähde. Jätteen käsittelystä on tullut ajan myötä houkutteleva raaka-ainelähde, jolla voi tehdä taloudellista voittoa. Jätteen houkuttelevuuteen raaka-aineena voidaan vaikuttaa esimerkiksi lainsäädännön avulla.¹⁹

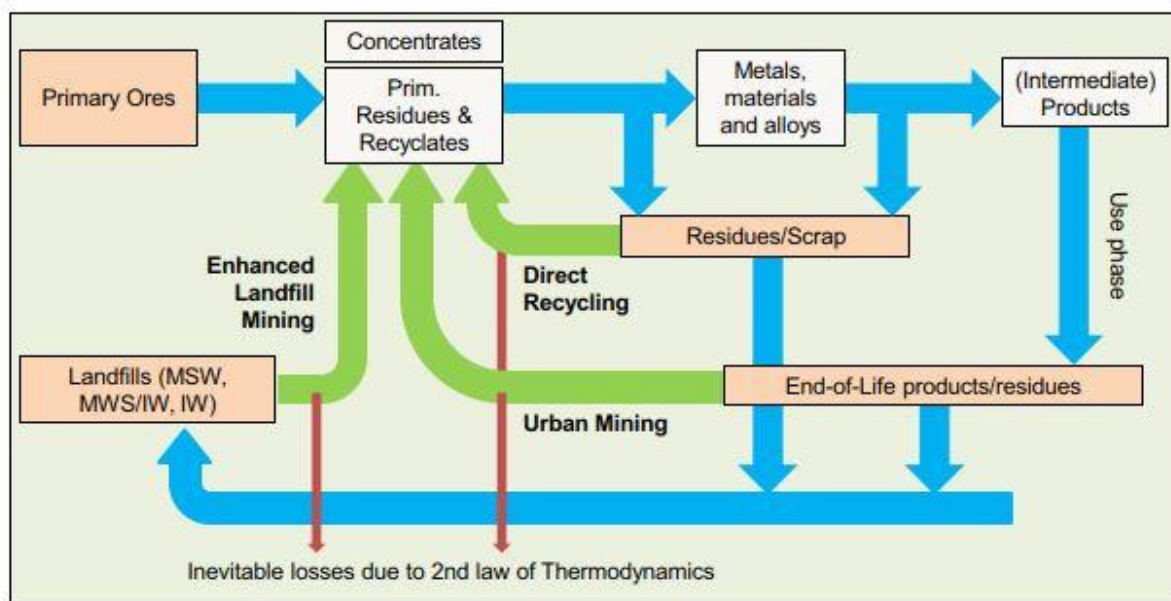
Puhuttaessa urbaanista kaivamisesta tarkoitetaan esimerkiksi elektroniikkajätteestä kierrätettävien metallien keräämistä. Urbaanikaivaminen on raaka-aineiden talteenottoa jätteestä. Urbaanikaivamisen raaka-aine voi olla jo kaatopaikalle päätynyttä tai sinne menossa olevaa jätettä.¹⁹

Kaatopaikka kaivamista kehitetään ja sen tarkoitus on tehostaa raaka-aineresurssien käyttöä. Kaatopaikalle päätyy kierrätyksestä huolimatta paljon jätettä, joka sisältää esimerkiksi teollisuuden jäljiltä metalleja ja kuonaa. Kaikkea kaatopaikalle päätyvää jätettä ei vielä tämän hetkisillä kierrätystavoilla voida hyödyntää, mutta tulevaisuudessa kaatopaikat saattavat olla kaivosmaisia materiaalien lähteitä. Kaatopaikoille päätyvä jäte sisältää muun muassa muovina, metallia, lasia, tekstiilejä, orgaanista ainetta, lietettä ja hiekkaa. Ajan myötä jätteen käyttömahdollisuudet pienenevät, sillä jätteen laatu heikkenee, mitä kauemmin se on kaatopaikalla.¹⁹

Vuonna 2017 Euroopan komissio on tarkentanut aiemmin määritettyä kriittisten raaka-aineiden listaa. Lista on osa EU:n kiertotalouden toimintasuunnitelmaa. Listan tarkoituksena on tehostaa

kierrätystä ja kaivostoiminnan käynnistämistä. Lista tehdään päivityksiä kolmen vuoden välein, jotta lista pysyy ajan tasalla nykytilanteen kanssa. Lista on tarkastelujaksojen aikana kasvanut. Raaka-aineet päätyvät kriittisten raaka-aineiden listalle, jos taloudellinen merkitys ja hankintariski ovat suuret. Esimerkiksi skandium kuuluu kriittisten aineiden listalle. Eurooppa on täysin riippuvainen sen tuonnista muualta maailmasta, eikä sitä kierrätetä. Myös raskaat ja kevyet REE:t eli harvinaiset maametallit ovat täysin tuontituotteita. Niistä kuitenkin pieni osa kierrätetään.⁶

Kiertotalouden haasteena on kierrätys raaka-aineiden hinnan kilpailukyky neitseellisen raaka-aineen rinnalla. Usein kierrätysmateriaali on hinnaltaan arvokkaampaa kuin neitseellinen raaka-aine, vaikka kierrätysmateriaalin ympäristöhaitat ovat pienemmät. Erilaisilla ohjaukeinoilla voidaan kuitenkin vaikuttaa kierrätysmateriaalien hyödyntämiseen. Tällaisia menetelmiä on esimerkiksi verotus, tuet ja erilaiset maksut.¹⁸



Kuva 1. Kiertotaloutta havainnollistava kaaviokuva.¹⁹

2.1. Kiertotalous Suomessa

Kierrätystä ja kiertotaloutta pyritään ohjaamaan lainsäädännön ja asetusten avulla. Esimerkiksi akkujen ja paristojen osalta on valtionneuvoston asetus, joka pyrkii edistämään niiden kierrätystä ja muuta hyödyntämistä, parantamaan niiden käsittelyä sekä vähentämään

niiden haitallisuutta. Lisäksi EU:lla on omat tavoitteet akkujen ja paristojen kierrätykselle. Suomessa akkujen ja paristojen maahantuojat ovat vastuussa niiden jätehuollon järjestämisestä ja kustannuksista.¹⁷

Prosessiteollisuuden osalta kiertotaloudessa pyritään hyödyntämään sivuvirrat. Aktiivista sivuvirtojen hyödyntämistä on tehty metsäteollisuudessa kuitujen osalta jo pitkään niin Suomessa kuin muualla maailmassakin, mutta kiertotaloudessa on vielä monin tavoin kehittämistä. Aiemmin jätteiksi luokiteltujen virtojen jalostaminen erilaisiksi tuotteiksi, joita voitaisiin hyödyntää maarakentamisessa, maanparannuksessa ja lannoituksessa, tulisi parantaa. Usein sivuvirrat sisältävät haitallisia aineita, jotka rajoittavat niiden hyödyntämistä. Tällaisia ovat esimerkiksi raskasmetallipitoisuudet sivuvirroissa. Sivuvirtojen muodostuminen on pyritty yleensä minimoimaan, joten niitä syntyy teollisissa prosesseissa melko vähän, mikä myös aiheuttaa haasteita niiden hyödyntämiselle.¹⁸

Sivuvirtojen hyödyntämisen edellytyksenä on kilpailukykyinen hinta suhteutettuna neitseelliseen raaka-aineeseen, raaka-aineen käyttökelpoisuus, turvallisuus ja saatavuus. Sivuvirtojen hyödyntämistä voidaan ohjata jäteverolla sekä sääntelyllä. Sopivan tiukalla jäteverolla kaatopaikalle menevän jätteen hinta kannustaa sivuvirtojen hyödyntämiseen.¹⁸

Yksi kiertotalouden peruspilareista on kuluttajille suunniteltujen teknologiatuotteiden käyttöiän pidentäminen huoltojen ja korjauksien avulla. Usein laitteiden korjaaminen maksaa jopa saman verran kuin uuden laitteen ostaminen varaosien huonon saatavuuden ja tuotteen haastavan purkamisen takia. Tämä tarkoittaa sitä, että uusia tuotteita tulee valmistaa enemmän ja enemmän rikkoutuvien laitteiden tilalle, vaikka vain yksi komponentti olisi rikkoutunut. Suurin osa kuluttajatuotteista ovat Suomessa tuontituotteita, joten näiden kierrätyskelpoisuuteen jo suunnitteluvaiheessa on vaikeaa vaikuttaa verotuksella.¹⁸

Jossakin vaiheessa tuotteet päätyvät käyttöikänsä päähän ja ne muuttuvat jätteeksi. Suomessa sähkö- ja elektroniikkalaitteiden valmistajilla on velvollisuus järjestää jätteiden keräys. Vaikka valmistajat joutuvat toteuttamaan jätehuollon, sen osuus rahallisesti mitattuna tuotteen kokonaishinnasta voi olla hyvinkin pieni. Tämä tarkoittaa, ettei tuote välttämättä ole suunniteltu jätettä minimoiden ja kierrätykseen soveltuvaksi. Kuluttajien käyttäytymisellä on myös vaikutusta sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätykseen. Parhaimmillaan päästään 90 % kierrätysasteeseen, mutta esimerkiksi tietokoneiden ja puhelinten kierrätysprosentti on hyvin alhainen.¹⁸

3. Harvinaiset maametallit

Harvinaiset maametallit ovat alkuaineita, joilla on harvinaisia fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Osa niiden ominaisuuksista on samoja kuin metalleilla, kuten kiiltävyys ja muokattavuus, mutta metalleista poiketen ne ovat pehmeitä, taipuisia, muokattavia ja yleensä reaktiivisia. Nämä alkuaineet kuuluvat jaksollisen järjestelmän kolmanteen ryhmään ja kuudenteen jaksoon, niiden kemialliset ominaisuudet ovat hyvin samankaltaisia. Harvinaisiin maametalleihin luetellaan edellä olevien alkuaineiden lisäksi skandium ja yttrium. Harvinaisia maametalleja ovat skandium, yttrium, lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, ytterbium ja lutetium. Näitä alkuaineita käytetään nykyaikaisissa teknologisissa laitteissa ja ilman niitä nykypäivän teknologiset ratkaisut eivät olisi mahdollisia, tai ne olisivat todellisuutta vasta myöhemmin tulevaisuudessa.^{2,3}

Harvinaiset maametallit ovat saaneet nimensä siitä, että niitä esiintyy useissa mineraaleissa pieninä pitoisuuksina, eikä niitä koskaan havaita puhtaina metalleina. Samanlaisen elektronisen rakenteensa takia monet näistä alkuaineista voivat korvata toisiaan mineraaleissa. Harvinaisia maametalleja on paljon maaperän kuoressa, mutta ne esiintyvät hyvin hajanaisesti. Kaivosteollisuuden kannalta ne ovat vaikeasti hyödynnettäviä, sillä malmipitoisuuksina niitä ei koskaan löydetä. Yleisimmin hyödynnetyt REE-mineraalit ovat bastnasiitti, monatsiitti ja xenotiimi. Suurimmat bastnasiittiesiintymät löytyvät Kiinasta ja Yhdysvalloista. Edellämainittujen mineraalien lisäksi REE:ja on paljon zirkonissa, apatiitissa ja muissa silikaatteja ja fosfaatteja sisältävissä mineraaleissa. Louhittava REE rikas maa-aines sisältää REE:ien lisäksi yleensä paljon rautaa ja alumiinia.^{2,4,1,5}

REE:ien samankaltainen elektroninen rakenne on avartanut käsitystä alkuaineiden elektronisen rakenteen ymmärtämisestä. REE:ja tutkimalla voidaan saada parempi käsitys metallien ominaisuuksien ja niiden elektronirakenteen välille. Vuonna 1827 saatiin ensimmäisen kerran valmistettua REE-jauhetta, epäpuhtauksien ja huonon saannin kera. Tämän jälkeen REE:ien valmistaminen on parantunut niin saannon kuin puhtaudenkin puolesta.²⁰

Kun REE:ja otetaan talteen mineraaleista, ne yleensä rikastetaan, jonka jälkeen ne erotellaan muista alkuaineista. Yleensä rikaste liuotetaan happoon, jonka jälkeen muut alkuaineet poistetaan REE:ista saostamalla. REE:ja erotetaan toisistaan tekemällä neste-neste -uuttoja useaan kertaan peräkkäin. Joskus REE:t puhdistetaan yksittäisiksi alkuaineiksi asti, mutta myös REE:ien seoksille on käyttöä. Esimerkiksi magneettien valmistuksessa käytetään didyymiä eli

NdPr-seosta. Erottelumenetelmien jälkeen REE:t ovat usein oksideja. Yleensä kevyet REE:t valmistetaan elektrolyysiä käyttäen.⁹

REE:t voivat toimia liuoksissa kovina happoina, jolloin yleensä orgaaninen liuos toimii kovana emäksenä. Mitä pienempi REE ionin säde on, sitä kovempi happo REE on. Tämä voidaan havaita lisääntyvänä uuttokykyinä neste-neste -uutossa, kun REE-ionin säde pienenee.²¹

REE:ja voidaan luokitella monella tavalla. REE:t voidaan jakaa veteen liukenevuutensa perusteella kolmeen ryhmään: liukenematon cerium ryhmä tai kevyet lantanoidit, kohtalaisesti liukeneva terbium ryhmä tai keskiraskaat lantanoidit ja liukeneva ytterbium ryhmä tai raskaat lantanoidit. REE:ja voidaan myös ryhmitellä teollisuuden kannalta niiden tärkeyden mukaan. Kriittisiä REE:ja ovat yttrium, neodyymi, europium, terbium, dysprosium ja erbium. Ei kriittisiä ovat lantaani, praseodyymi, samarium ja gadolinium. Ylimäärin olevia REE:ja on cerium, holmium, tulium, ytterbium ja lutetium. REE:ista kevyet metallit ovat halvempia kuin raskaat metallit.^{14,15,9}

Usein REE:ien yhteydessä löydetään uraania ja toriumia. Tämä johtuu siitä, että niiden elektroninen rakenne on hyvin lähellä REE:ien elektronirakennetta. Erityisesti monatsiitti, joka on erinomainen REE:ien lähde, saattaa sisältää jopa 20 % toriumia. Koska uraanin ja toriumin osa isotoopeista on radioaktiivisia, niiden poistaminen lopullisesta REE:ien seoksesta on tärkeää turvallisuuden kannalta.²²

Useat metallit, kuten perusmetallit, arvokkaat metallit ja harvinaiset maametallit vaikuttavat nyky-yhteiskunnan vaurauteen. Kaikkia edellä mainittuja metalleja käytetään nykyaikaisissa teknologioisissa ratkaisuihin. Näiden metallien tasainen saatavuus on osa kestävästä taloudesta, jossa raaka-aineilla on suljettu kierto.²³

Harvinaisia maametalleja käytetään muun muassa lentoteollisuudessa, öljyn valmistuksessa, lasereissa, magneeteissa, elektroniikassa, lääketieteessä ja autoteollisuudessa (kuva 2 ja taulukko 1). Harvinaiset maametallit ovat koko ajan tärkeämpiä korkean teknologian keksinnöissä niiden magneettisten, elektronisten ja optisten ominaisuuksien takia. Harvinaiset maametallit ovat useissa sovelluksissa hybridimateriaaleina, niitä harvoin käytetään puhtaina metalleina. Harvinaisia maametalleja käytetään esimerkiksi hybridiautojen akuissa, tuuliturbiineissa, loisteputkissa, televisioissa, kännyköissä ja puolustusteknologiassa.^{2,4,7,8,9}

Harvinaisten maametallien tuotanto on keskittynyt suppealle alueelle, ja sitä kautta poliittiset päätökset voivat merkittävästi vaikuttaa harvinaisten maametallien markkinahintaan. Kiina hallitsee valtaosaa harvinaisten maametallien markkinoista, ja sen viimeaikainen politiikka

jatkojalostaa REE:ien tuotteita on vähentänyt markkinoilla olevien harvinaisten maametallien määrää. Tämän seurauksena REE:ja on alettu etsiä muualta, ja kierrätyksen merkitys on korostunut. Esimerkiksi japanilaiset ovat kehittäneet tekniikkaa, jolla saadaan harvinaisia maametalleja otettua talteen akuista, magneeteista ja elektroniikasta.²

Tableteissa tarvitaan magneetteja ja valoja, jotka sisältävät REE:ja. Magneetteja on yleensä muistikirjoissa kaksi ja niitä käytetään esimerkiksi kaiuttimissa. Vaikka REE:t ovat kalliita materiaaleja, niitä ei voida kaikissa teknologioissa korvata muilla materiaaleilla täysin ilman että käytettävyys kärsisi. Esimerkiksi äänikeloissa jotkut valmistajat ovat korvanneet neodyymiumia prasedyymillä, mutta jos suhde kasvaa yli 3:1, magneettien ominaisuudet kärsisivät liikaa.²⁴

Älypuhelimien yleistyttyä puhelimet ovat alkaneet sisältää koko ajan korkeampaa teknologiaa. Korkean suorituskyvyn laitteissa tarvitaan verrattain paljon erilaisia metalleja, joita ovat esimerkiksi gallium, indium, tantaali, platina ryhmän metallit sekä REE-ryhmän metallit. Saksalaisen Öko-instituutin laskelmien mukaan 190 mg älypuhelin, olettaen sen sisältävän muistikirjan kaiuttimen kanssa yhtenevän kaiuttimen, sisältäisi jopa 60 mg REE:ja.²⁴

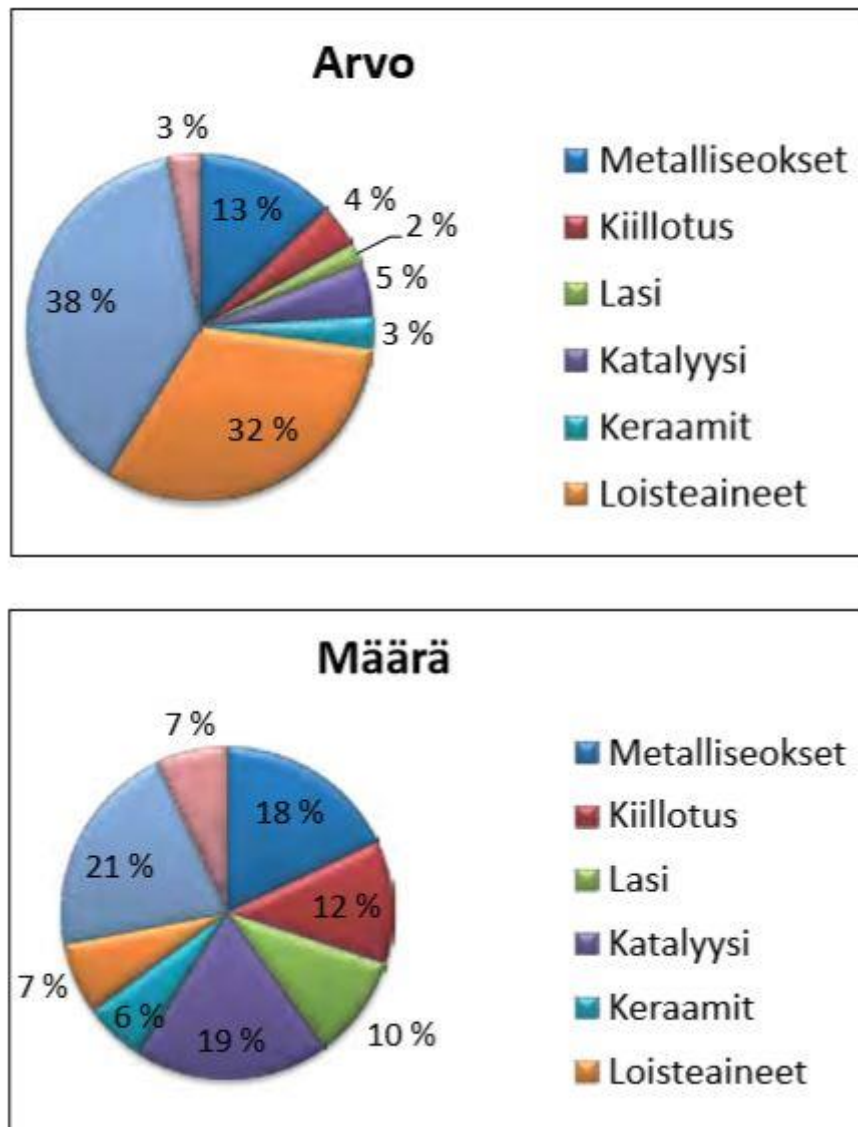
Erialaisten teknologiatuotteiden käyttöiät ovat lyhentyneet, joten enenevässä määrin elektroniikkaa päätyy jätteeksi. Kuitenkin elektroniikkajätteen kerääminen ei ole tarpeeksi tehokasta. Öko-instituutin raportin mukaan 85 % televisioista päätyy kierrätettäväksi, mutta vain 5 % puhelimista kerätään talteen kierrätystä varten. Elektroniikan keräämistä pitäisi tehostaa kaikkien tuotteiden osalta ja jätteen päättymistä muualle pitäisi välttää, jotta tärkeitä raaka-aineita saataisiin talteen.²⁴

Elektroniikkajätteen lisäksi myös muu jäte on potentiaalista raaka-aineiden tutkimuskohdetta. EU:ssa yli puolet syntyneestä jätteestä jäi hyödyntämättä vuonna 2013. Jätteitä hyödyntämällä saadaan säästettyä rahaa ja luonnonvaroja sekä vähennetään hiilidioksidipäästöjä ja saadaan luotua uusia työpaikkoja.⁸

Uusia kierrätystapoja tulee kehittää, sillä nykyisillä kierrätysmenetelmillä menetetään tärkeitä raaka-aineita eikä kierrätys ole tarpeeksi tehokasta metallien kiertotalouden varmistamiseksi. Esimerkiksi nykyisillä kierrätysmenetelmillä ei saada harvinaisia maametalleja kerättyä talteen. Harvinaisista maametalleista kierrätetäänkin vain 1 %.⁸

Kierrätyksen kehittämisen lisäksi tuotteiden suunnittelussa tulisi huomioida niiden valmistus, uudelleenkäyttö ja kierrätys, jotka ovat kiertotalouden keskeisiä peruseriaatteita. Hyvin

suunnitellusta ja valmistetusta tuotteesta saadaan tehokkaasti otettua raaka-aineita takaisin kiertoon, kun tuote päättyy käyttöikänsä päässä kierrätettäväksi.⁸



Kuva 2. REE:ien käyttökohteita arvon ja kokonaismäärän mukaan.⁹

Taulukko 1. REE käyttökohteita ja niiden keskeisimpiä raaka-aineita⁹

Sovellus	RE Metallit	Arvioitu muutos 2012-2018	Kulutukseen vaikuttavia tekijöitä
Kestomagneetit	Nd, Pr, Dy, Tb, Gd, Sm	+10.1%	Hybridikulkuneuvot, sähköautot, sähköpolkupyörät, tuulivoima
NiMH Akut	La, Ce, Pr, Nd	-3.3%	Hybridikulkuneuvot, sähköajoneuvot, ladattavat akut
Autojen katalysaattorit	Ce, La, Nd	+6.0%	Liikenteen päästöjä rajoittavat määräykset kehittyvissä maissa
Öljyn krakkaus	La, Ce, Pr, Nd	+8.0%	Öljyn tuotanto Kasvava osa raskasta maaöljyä
Loisteaaineet	Eu, Y, Tb, La, Dy, Ce, Pr, Gd	-1.2%	Energiansäästölamput, LCD näytöt, LED-teknologia
Kiillotusaineet	Ce, La, Pr	+4.8%	TV-, tietokone- ja puhelinnäytöt, piikiekot
Lasinvalmistus	Ce, La, Nd, Er, Gd, Yb	+4.2%	Digitaalikameroiden optiikka, kuituoptiikka

3.1. Mineraalit teknologian kehityksessä

Maailman mineraaliesiintymät eivät ole tasaisesti jakautuneet, ja suuri osa mineraalituotannosta on poliittisesti epävakaisissa maissa. Mineraalit ovat keskiössä luomassa vakaata taloutta, josta voidaan ammentaa varallisuutta ja menestystä. Euroopalla on hyvin pienet ellei olemattomat varannot taloudellisesti kriittisissä metalleissa ja mineraaleissa. Häiriötilanteet muualta tulevan tuontitavaran takia aiheuttavat uhan Euroopan teollisuudelle.²⁵

Mineraaliteollisuus pitää yllä merkittäviä teollisuusaloja, kuten rakennus-, kemian-, auto-, lentokone-, kone- ja laitevalmistusteollisuutta. Nämä alat työllistävät Euroopassa 30 miljoonaa ihmistä. Merkittävä osa teollisuusalojen käyttämistä raaka-aineista tuodaan Euroopan ulkopuolelta. Euroopassa käytetään 25 - 30 % maailmalla tuotetuista metalleista, mutta Eurooppa tuottaa itse vain noin 3 %. Vuonna 2008 Euroopan komissio on laatinut kriittisten metallien ja mineraalien listan. Listalle päätyneiden raaka-aineiden saatavuuteen liittyy merkittäviä riskitekijöitä.²⁵

Metallit ja mineraalit eivät ole uusiutuva luonnonvara. Mineraalien tehokas jalostaminen, jalostuksen kehittäminen ja kierrätyksen tehostaminen turvaavat raaka-ainehuoltoa ja luo pohjaa tasapainoiselle kehitykselle. Mineraalien jalostuksen kehittyessä voidaan edistää resurssien tehokasta käyttöä ja tehdä vastuullista mineraalitaloutta.²⁵

Mineraalien hyödyntäminen on perusedellytys teknologiselle kehitykselle. Kaivostoiminnan harjoittaminen ja uusien jalostusketjujen syntyminen pitää yllä hyvinvointia. Kaivostoiminnan haasteet kasvavat, kun ympäristövaatimukset kasvavat, ja joudutaan hyödyntämään mineraalipitoisuuksiltaan pienempiä esiintymiä. Edellä mainittujen syiden ja kulutuksen kasvamisen takia metallien hinnat nousevat. Metallien maailman markkinahintaan vaikuttavat tämän lisäksi monet muut tekijät, kuten vientitullit ja rajoitteet, taantumet, talouskasvun odotukset ja uudet löydöt.²⁵

Metallien hintojen nousua voidaan hidastaa valmistamalla pitkäikäisempiä tuotteita, tehostamalla kierrätystä ja kehittämällä uusia teknologisia ratkaisuja, joissa metalleja ei tarvita tai niiden merkitys on vähäisempää.²⁵

Joissakin uusissa teknologisissa ratkaisuissa käytetään metalleja, joiden kaivaminen on ollut vähäistä. Näiden metallien kerääminen kierrätyslähteistä on haastavaa, sillä niitä on tuotettu aiemmin niin vähän. Tämän takia kaivostoiminnan merkitys metallien tuotannossa on edelleen tärkeää ei vain määrällisen kulutuksen lisääntyessä.²⁵

3.2. REE:ien kierrätys ja talteenotto

Koska maailmanlaajuisesti REE:ien esiintymät ovat erittäin pienet ja REE:ien käyttö vain lisääntyy kasvavalla tahdilla, on kehitetty erilaisia tekniikoita, joilla REE:ja saataisiin kerättyä talteen esimerkiksi elektroniikkajätteestä. Kuitenkin vuoteen 2011 mennessä vain 1 % REE:ista oli kierrätettyä johtuen niiden kierrätyksestä ja teknologian ongelmista sekä kannusteiden puuttumisesta. REE-materiaalit on luokiteltu EU:n osalta kriittisiksi materiaaleiksi, joiden toimitusepävarmuus voi merkittäväällä tavalla vaikuttaa eurooppalaiseen teollisuuteen. Kierrättäminen ei ainoastaan auta REE-materiaaliongelmiaan, vaan se myös edesauttaa luonnonvarojen maksimaalista hyödyntämistä ja vahvistaa toimitusketjun varmuutta REE:ien osalta. Ilmastonmuutoksen kannalta REE-materiaalit ovat tärkeässä roolissa teknologiassa, ja siten kierrätetyn REE-materiaalin saaminen teknologian käyttöön on tärkeää.²⁶

REE-materiaaliongelmia voidaan kuitenkin helpottaa etsimällä vaihtoehtoisia materiaaleja ja vähemmän kriittisiä metalleja korvaamaan REE:t tuotteissa. Kun harvinaisista maametalleista kerätään kaikkein harvinaisimpia talteen, saadaan samalla myös runsaammin esiintyviä REE:ja kerättyä talteen. Tutkimusta on tehty REE:ien keräämiseksi esimerkiksi magneeteista, fosforilampuista ja nikkelihybridiakuista, mutta jätteissäkin piilee vielä paljon hyödyntämätöntä potentiaalia REE-materiaalilöydöille.²⁶

Hydrometallurginen metallien talteenotto on eräitä potentiaalisia menetelmiä, joilla REE:ja voidaan ottaa talteen. Menetelmä soveltuu vaikeidenkin kierrätysraaka-aineiden käsittelyyn ja menetelmä on helppoa skaalata raaka-ainevirtojen mukaan. Hydrometallurgiassa selektiivisesti liuotetaan ja otetaan halutut raaka-aineet talteen.⁸

Kun tutkitaan REE:ien talteenottoa, voidaan tehdä synteettinen REEoksidaista valmistettu tutkittava liuos ja tutkia synteettisen liuoksen pitoisuuksia. Vaihtoehtoisesti voidaan tutkia oikeaa REE:ien lähdettä, joka on päätyntä kierrätykseen, tai REE pitoista mineraalia. Usein REEoksidaista valmistettujen synteettisten liuoksien pitoisuus varmistetaan titraamalla. Titranttina voidaan käyttää esimerkiksi EDTA eli etyleenidiamiinitetraetikkahappo liuosta ja indikaattorina xylenolioranssia.^{27,28,13}

3.2.1. REE:ien talteenotto magneeteista

60-luvulla valmistettiin SmCo-magneetti, joka oli ensimmäinen niin sanottu ”supermagneetti”. Keksinnön energiatiheys oli merkittävästi parempi kuin aikaisempien magneettien, mikä vaikutti magneettien käytön yleistymiseen. SmCo-magneetteja käytetään vielä korkeanlämpötilan sovelluksissa, mutta NdFeB-magneetit ovat syrjäyttäneet SmCo-magneetit.⁹

Magneetit ovat oleellisessa osassa ympäristöystävällisissä teknologisissa ratkaisuisissa, kuten sähköautoissa ja tuulivoimaloissa. Tällaisissa teknologisissa ratkaisuisissa käytetään yleensä NdFeB-magneetteja. Tällaiset magneetit ovat vahvimpia nykyisin valmistettavia magneetteja. NdFeB-magneettien kehittäminen on mahdollistanut erilaisten elektroniikkalaitteiden pienenemisen. Ne sisältävät 30 - 40 % harvinaisia maametalleja ja 60 - 70 % muita alkuaineita. NdFeB-magneetin pääkomponentit ovat neodyymi, praseodyymi, dysprosium, rauta, boori, alumiini ja koboltti, jotka muodostavat yli 99 % magneetin massasta. Harvinaisia maametalleja käytetään magneeteissa, koska niillä on korkea magnetoituma ja kideanisotropia, mitkä tekevät magneetista voimakkaan ja stabiilin. Magneettien pinta on usein nikkelin ja raudan seosta, joka antaa magneetin pinnalle sen kiiltävyyden sekä suojaa magneettia korroosiolta. Magneettien ominaisuudet riippuvat valmistajasta ja magneettiin halutuista ominaisuuksista. REE:ien pitoisuudella ja muiden metallien pitoisuudella voidaan vaikuttaa esimerkiksi magneettien korroosion kestävyteen. Neodyymi ja dysprosium ovat kaikista tärkeimpiä REE:ja magneeteissa, joten niiden kerääminen magneeteista on tarpeellista saatavuuden takaamiseksi. Hydrometallurgia on tärkein tapa ottaa talteen REE:ja, sillä tällä menetelmällä voidaan käsitellä hyvinkin koostumukseltaan vaihtelevaa materiaalia. Uuttoliuksesta selektiivisesti

saostamisessa magneetit liuotetaan laimeaan happoon ja pH säädetään siten, että REE:t saostuvat esimerkiksi kaksoissulfaatteina. Saostuma on yleensä epäpuhdasta ja se pitää erikseen puhdistaa. Rauta on yleisin epäpuhtaus NdFeB-magneeteissa, joten sen saostaminen REE:ien talteenottamiseksi on tärkeää.^{29,12,30,31,9}

REE-materiaalit ovat magneeteissa monimutkaisella rakenteella sitoutuneet, mikä on tehnyt magneettien kierrätyksestä vaikeaa. REE:t eivät ole keskittyneet tiettyihin osiin magneettia, vaan ne ovat tasaisesti jakautuneena. Lisäksi magneettien koostumus voi vaihdella niiden käyttötarkoituksen mukaan. Paras kierrätystapa magneeteille olisi käyttää ne sellaisenaan uusissa tuotteissa, mutta joskus magneettien rakenne on rikottava ja tällöin raaka-aineiden, kuten REE:ien, talteenotto on tärkeää. Erilaisia menetelmiä REE-materiaalien talteenottamiseksi magneeteista on kehitetty. Ennen kuin magneetin raaka-aineisiin päästään käsiksi, tulee magneetin magneettisuus purkaa. Magneettien magneettisuus saadaan purettua, kun magneetteja kuumennetaan uunissa Curie-lämpötilan yläpuolella. Kun magneettisuus on purettu, voidaan magneettia alkaa jatkokäsittelmään. Yleisin tapa ottaa talteen REE:ja magneeteista on hydrometallurgisesti tapahtuva talteenotto kestomagneeteista. Tässä menetelmässä magneettinen aine liuotetaan hapoilla kokonaan ja saostetaan sulfaateiksi, oksalaateiksi tai fluorideiksi. Menetelmän haittapuolena on muidenkin metallien saostuminen. Erilaisia happoja käyttämällä ja säätämällä pH:ta voidaan vaikuttaa siihen, mitkä metallit saostuvat ja mitkä pysyvät lioksessa.^{26,12,30}

Magneettista jauhetta käsiteltäessä typpihapolla saattaa muodostua typpikaasuja eli NO_x yhdisteitä, jotka tulee kerätä talteen ja käsitellä asian mukaisesti. Kaasun muodostuksen takia on tärkeää työskennellä vetokaapissa. Mutta myös muita kaasuja voi muodostua, kuten vesihöyryä, N₂O ja N₂.¹²

3.2.2. REE:ien talteenotto loistelampuista

Loistelamppujen loisteaine sisältää fosforin lisäksi raskaita harvinaisia maametalleja, kuten europiumia ja yttriumia. Loistelamput kerätään useissa maissa niiden sisältämän myrkyllisen elohopean ja mangaanin takia. Lamppujen eri osat erotellaan ja ne voidaan uudelleenkäyttää, kuten lamppujen sisältämä lasi, alumiini ja kupari. Lamput sisältävät keskimäärin 2 - 5 % REE:ja sisältävää loisteainetta, jota ei olla hyödynnetty millään tavalla, koska loisteaineelle ei ole ollut kätevää käsittelytapaa. Loisteaineen kerääminen ei ole tärkeää ainoastaan sen sisältämän REE:ien takia, vaan myös terveysriskien kannalta, sillä loisteaineen sisältämä

fosfori voi aiheuttaa terveyshaittoja imeytyessään ihmisten elimistöön. REE:ien kerääminen fosforista on osoittanut kasvavaa mielenkiintoa REE:ien kulutuksen ja hinnan noustessa.¹⁰

REE-materiaalien keräämisen ongelmana loistelampuista on muun muassa REEoksidien pitoisuuksien vaihtelu eri valmistajien välillä. Jotta REE-materiaalit saataisiin kerättyä talteen fosforilampuista, tulee REE-materiaalit erottaa fosforista. Tähän on kehitelty erilaisia tekniikoita, joista osa on selektiivisempiä toisia harvinaisia maametalleja kohtaan kuin toiset tekniikat.¹⁰

3.2.3. REE:ien talteenotto tuhkasta

Lentotuhka on yksi merkittävimmistä jäännöksistä, jota muodostuu hiilen polton yhteydessä. Lentotuhkaa muodostuu maailmanlaajuisesti 740 miljoonaa tonnia vuodessa. Lentotuhka sisältää enemmän kriittisiä REE:ja kuin REE:ja sisältävät mineraalit. Lentotuhka on koostumukseltaan hyvin samanlaista kuin palamisessa muodostuva pohjalle jäävä tuhka, mutta se sisältää vähemmän tiheydeltään raskaita alkuaineita, kuten rautaa ja mangaania, sekä enemmän haihtuvia yhdisteitä. Nämä tuhkat poikkeavat myös partikkelikooltaan ja faasikoostumuksiltaan. REE:ja on rikastettuina sekä lentotuhkassa että pohjalle jäävässä tuhkassa. Raskaita REE:ja on enemmän lentotuhkassa. Lisäksi lentotuhkaa muodostuu vuositasolla paljon enemmän, tehden siitä varteenotettavamman REE tutkimuslähteen.^{15,32,33}

Perämäen¹³ tekemien väitöskirjatutkimuksien SEM mittauksien perusteella lentotuhka sisältää pääosin kalsium-, pii-, alumiini- sekä rauta(III)oksidia. Lentotuhka on partikkelikooltaan vaihtelevaa, mutta suurin osa Perämäen analysoimista näytteistä oli halkaisijaltaan pienempiä kuin 100 µm. Koostumukseltaan lentotuhka on huokoista, onttoa ja emäksistä.

Lentotuhka sisältää merkittävät määrät REE:ja ja muita raaka-aineita. Koska lentotuhkaa muodostuu maailmanlaajuisesti suuria määriä, REE talteenotto lentotuhkasta voisi olla taloudellisesti kannattavaa. Lentotuhka voi sisältää jopa 560 mg/kg REE:ja. Kuitenkaan vielä ei ole kaupallisessa mittakaavassa kyseistä resurssimahdollisuutta hyödynnetty. Täten lentotuhka voisikin olla uusi REE lähde tulevaisuuden kasvavalle REE kysynnälle. Lentotuhkan hyvänä puolena on jo valmiiksi pieni partikkelikoko, joten työtä materiaalin pilkkomiseksi pienemmiksi osiksi ei tarvita.¹³

Ennen kuin lentotuhkaa voidaan analysoida, se usein tulee ensin liuottaa. Lentotuhkan liuotuksessa käytetään yleensä happoja, sillä lentotuhka sisältää amorfista Al-Si-rikasta lasia,

joka saadaan helpommin liuotettua happoihin. Vetyfluoridi on erittäin reaktiivinen happo ja sitä käytetäänkin joissain lentotuhkatutkimuksissa, sillä se reagoi amorfisten lasiyhdisteiden kanssa. Vetyfluoridi aiheuttaa kuitenkin korroosiota ja on myrkkyy, minkä takia turvallisempia keinoja lentotuhkan liuotukseen olisi hyvä kehittää. Vaikka voimakkaita happoja tai emäksiä käytettäisiinkin, välttämättä koko näytettä ei saada liukenemaan. Lentotuhkanäytteiden osalta liukenemattomaan tuhkaan jää harvinaisia maametalleja, joista kevyempiä jää enemmän kuin raskaita.³²

Perämäen¹³ väitöskirjatutkimuksen perusteella erilaisissa hajotusmenetelmissä on eroja. Lentotuhkan osalta mikroaaltouunihajotus toimii paremmin näytteen hajotuksessa kuin ultraäänihaude. Mikroaaltouunilla saadaan hajotettua koko näyte, kun ultraäänihaudetta käytettäessä osa näytteestä jää liukenematta. Mikroaaltouunihajotuksen soveltaminen teollisessa mittakaavassa ei kuitenkaan ole kustannustehokasta, sillä sitä ei pystytä laajentamaan tarpeeksi suureen mittakaavaan. Ultraäänihauuden käyttäminen kuitenkin soveltuu joidenkin REE talteenottoon hajotusmenetelmänä. Ultraäänihauuden käytön hyvinä puolina on sen nopeus ja turvallisuus, sillä se suoritetaan normaalissa ilmanpaineessa.

Wang *et al.*³² tutkivat, miten voitaisiin hyödyntää happoja ja emäksiä REE:ien talteenotossa tuhista. Emäksisillä liuoksilla voidaan erottaa silikaa ja alumiinia lentotuhkasta. Emäksiset liuokset poistavat silikaa ja ne myös voivat erottaa litiumia lentotuhkasta, joka sisältää alumiinia suuria määriä. Hapot ovat hyvin yleisesti käytettyjä liuottimia, mutta niiden haittapuolena on epäpuhtauksien suuri määrä. Täten tutkijat päätyivät aluksi käyttämään natriumhydroksidi liuotusta tutkimuksessaan pyrkien poistamaan silikaa mahdollisimman paljon. Tämän jälkeen he käyttivät vetykloridia maksimoidakseen REE:ien liuotuksen silika-vapaasta tuhasta.

Voimalaitoksien tuottamien tuhkien välillä on eroja ja ne vaikuttavat suoraan REE:ien saantoihin. King *et al.*³⁴ vertailivat kolmen talteenottotavan eroja REE:ien talteenotossa. He käyttivät uutoissaan vetykloridia, natriumhydroksidia ja kahdesti ionisoitua vettä. Tutkijat havaitsivat, että REE:ien pitoisuuteen vaikutti, mistä voimalaitoksesta tuhka oli. Täten siis kemiallinen koostumus voi merkittävästi vaikuttaa REE:ien pitoisuuksiin näytteissä. Näytetausta vaikuttaa menetelmään, joka on käytännöllisin REE:ien talteenotossa. Esimerkiksi tutkijoiden mukaan vetykloridi on paras analysoitaessa Powder River Basin tuhkanäytteitä ja natriumhydroksidi käsiteltäessä Appalachian Basin tuhkaa. Tutkijoiden mukaan REE:ien talteenotossa ja vertailtaessa eri menetelmiä tulisi huomioida ei vain REE:ien talteenottomäärää, vaan myös menetelmän kustannuksia ja uuton puhtautta. Tutkijat toteavat

emäksisen liuotuksen olevan potentiaalisempi menetelmä REE:ien talteenotossa, sillä sitä käyttämällä lasimaiset partikkelit rikkoutuvat täysin.

3.2.4. REE:ien talteenotto akuista ja pattereista

Akut ja paristot jaotellaan kolmeen ryhmään EU:n paristo- ja akkudirektiivin mukaan: kannettavat akut ja paristot, ajoneuvojen akut ja paristot sekä teollisuusakut ja –paristot. Akut ja paristot eroavat toisistaan siten, että akkuja voidaan ladata uudelleen ja käyttää usemman kerran, mutta paristot ovat kertakäyttöisiä. Varauksen purkaututtua paristo on tullut käyttöikänsä päähän. Akkujen käyttöikään vaikuttaa, miten akkuja on käytetty.^{35,17}

Hybridiautojen akkuja tarvitaan eniten kiihdytyksissä, minkä takia hybridiautojen akuilla on oltava suuri tehotehiys. Ladattavat eli niin sanotut pistokehybridit ja sähköautot puolestaan vaativat akuiltaan suurta energiatiheyttä, sillä akku on pääasiallinen auton voimanlähde. Akuissa, joissa on korkea energiatiheys, on enemmän aktiivista materiaalia kuin suuri tehotehiyksesissä akuissa. Kuitenkaan korkea energiatiheyseset akut eivät pysty vapauttamaan energiaa yhtä tehokkaasti kuin suuri tehotehiykseset akut. Suuri tehotehiykseset akut sisältävät enemmän tukimateriaalia kuin suuri energiatiheyseset akut.³⁶

Nikkelihybridi- ja litiumakut ovat akkuja, jotka voisivat olla energiaratkaisuina nykyisessä ja tulevaisuuden teknologiassa. Nikkelihybridi- ja litiumakut ovat käytännöllisiä siksi, että niillä voidaan tehdä joustavia ratkaisuja. Nikkelihybridiakut ovat tämän lisäksi ympäristölle turvallisia toisin kuin esimerkiksi nikkelikadmiumakut. Nikkelihybridiakut toimivat laajalla lämpötilaskaalalla, niitä voidaan ladata useita kertoja, niihin ladattu varaus purkautuu hitaasti, ja niiden elektrokemiallinen kapasiteetti voi olla jopa kaksi kertaa suurempi kuin nikkelikadmiumakkujen. Nikkelihybridiakut ovat markkinoiden tämän hetken merkittävimpiä ladattavia akkuja ja niiden kierrätyksestä saatavan materiaalin merkitys kasvaa mitä pidemmälle tulevaisuuteen mennään.³⁷

Vaikka monet nykyisin valmistettavat hybridiautot käyttävät nikkelihybridiakkuja, ennustetaan litium akkujen valtaavan markkinoita nikkelihybridiakuilta. Litiumakut ovat vallanneet Ni-MH akuilta jo markkinoita puhelinten ja tietokoneen akkuina ja niiden ennustetaan tekevän niin myös autojen akkumarkkinoilla. Litiumakkujen ongelmana on kuitenkin niiden syttymisvaara ylilatautuessaan, mikä jarruttaa niiden laajenemista ajoneuvokäyttöön.^{9,36}

Kierrätykseen päätyvistä Ni-MH akuista kerätään harvinaisia maametalleja talteen vain muutaman yrityksen toimesta koko maailmassa. Suomessa REE:ja ei kerätä lainkaan talteen Ni-MH akuista. Kun elinikänsä päässä olevat akut päätyvät kierrätykseen, on niissä usein vielä energiavarastointikapasiteettia jäljellä. Tällaisia akkuja voitaisiin vielä hyödyntää esimerkiksi varavoimanlähteissä ennen kuin ne kierrätetään materiaalilähteenä.⁸

Nikkelihybridiaikut rakentuvat huokoisesta nikkeliLEVYstä, joka toimii positiivisena elektrodina. Tämän elektrodin aktivoijana toimii nikkeliHYDROKSIDI. Negatiivisena elektrodina toimii metalliverkkoon kiinnitetty vetyä varastoiva jauheinen metalliseos. Elektrodeja erottaa inertti eriste. Zhang *et al.*³⁷ tekemän tutkimuksen perusteella negatiivinen elektrodi voi sisältää jopa 29 m-% REE:ja, mutta positiivisen elektrodin ei havaittu sisältävän lainkaan REE:ja.³⁷

Valmistetut akut poikkeavat toisistaan sekä fyysisen koon ja muodon että kemiallisen rakenteensa puolesta. Tämä edesauttaa akkujen monipuolista käyttöä, mutta asettaa haasteita niiden kierrätykselle. Käytettyjen pattereiden hävitystä säädellään teollisissa maissa lainsäädännön avulla, mutta silti kasvavassa määrin pattereita päätyy hävitykseen kontrolloimattomasti. Patterit sisältävät paljon metalleja, joten käytettyjen patterien hyödyntäminen raaka-aineena on valvutun toimintaa, jossa ympäristöä pyritään säästämään. Käytetyt Ni-Cd ja Ni-MH patterit yleensä hyödynnetään teräksen valmistuksessa. Pattereista saatavien metallien puhtaus ja valmistustavan soveltuvuus useanlaiselle materiaalille vaikuttaa kierrätyksestä saatavaan taloudelliseen hyötyyn. Patterien kierrätyksen vaikeutena on erilaisten patterien erottelu. Patterit ja akut ovat yleensä samanmuotoisia, -tiheysisiä ja -kokoisia, olivatpa ne sitten Ni-MH, Ni-Cd tai Li-ioni pattereita tai akkuja, mikä tekee niiden erottelusta vaikeaa ja sitä kautta kierrätyksen optimoimisesta haastavaa.¹¹

Nikkelihybridiaikut ovat erittäin käytettyjä hybridiautojen akkuina. Yhden hybridiauton nikkeliHYBRIDIAKUN valmistamiseen kuluu 2,5 kg harvinaisia maametalleja, joiden pitoisuus riippuu käytettävästä metalliseoksesta. Akut, joissa käytetään LaNi₅ pohjaista metalliseosta, ovat kalliita, johtuen lantaanista. Tämän takia lantaania pyritään korvaamaan muilla kevyillä REE-materiaalien seoksella. Kun nikkeliHYBRIDIAKUT ovat käyttöikänsä päässä, ne on perinteisesti hyödynnetty ruostumattoman teräksen valmistuksessa niiden sisältämän nikkelin takia, jolloin harvinaiset maametallit ovat jääneet hyödyntämättä. Erilaisia menetelmiä REE-materiaalien keräämiseksi nikkeliHYBRIDIAKUISTA on kuitenkin kehitelty. Erilaisilla happokäsittelyillä ja saostuksilla on REE:ja saatu kerättyä talteen.²⁶

Kun akuista ja paristoista aletaan ottamaan raaka-aineita talteen, on ensiksi rikottava niiden rakenne. Akkujen ja paristojen ympärillä on kuori, joka tulee poistaa ennen kuin

akkumateriaaleihin päästään käsiksi. Suojakuori voi olla valmistettu esimerkiksi metallista tai muovista. Kun suojakerros on saatu erotettua, eri akkujen ja paristojen osat erotellaan toisistaan. Akut ja paristot koostuvat kuoren lisäksi anodista, katodista ja eristekerroksesta.¹¹

Erotellut akkujen ja paristojen osat tulee saattaa liuosmuotoon, jotta niiden alkuaineet saadaan erotettua toisistaan. Pietrelli *et al.*¹¹ tutkivat Ni-MH ja Ni-Cd paristojen liuotusta ja havaitsivat kustannustehokkaimman liuottimen olevan 2 M rikkihappo, kun näytteitä liuotettiin kahden tunnin ajan 20 °C lämpötilassa. Patterien sisältämän ruostumattoman teräsverkon hajotusapuna tutkijat käyttivät vetyperoksidia. Vaikka tutkimuksessa käytettiin erilaisia hapettimia, niillä ei havaittu olevan vaikutusta uuttoon muuta kuin raudan osalta. Raudan uuttuminen parani hapettimia käyttämällä. Tutkimuksessa havaittiin, että patterit vaihtelivat kobolttin ja REE:ien suhteen verrattain paljon valmistajasta riippuen.¹¹

Ni-MH patterit voivat olla AB₅ tai AB₂ rakenteella toimivia. AB₂ rakenteessa A on hydridin muodostava aine, kuten zirkonium tai titaani, ja B on jokin toinen metalli, kuten nikkeli, koboltti, vanadiini, mangaani, kromi tai alumiini. AB₅ rakenteessa A on lantaani, mangaani tai REE-seos ja B on nikkeli, koboltti tai alumiini. AB₅ rakenteella olevat Ni-MH patterit ovat markkinoiden käytetyimpiä Ni-MH pattereita. AB₂ rakenteen omaavat patterit eivät liuenneet Pietrelli *et al.*¹¹ tekemän tutkimuksen mukaan rikkihappoon kunnolla. Tämä todennäköisesti johtui siitä, että AB₂ rakenteen omaavat patterit sisältävät paljon kromia, titaania, vanadiinia ja zirkoniumia, jotka ovat heikosti rikkihappoon liukenevia metalleja. Tutkijat arvioivat, että tämän tyyppisiä pattereita tulisi liuottaa vetykloridilla korkeissa lämpötiloissa, jotta ne saataisiin paremmin hyödynnettyä. Näiden patterien osuus markkinoista on kuitenkin aika pieni, joten tutkijat päätyivät käyttämään rikkihappoa.^{11,36}

Akkuihin käytetty materiaali, akkujen käyttöikä sekä energian latauskapasiteetti määrittelevät pitkälti, kuinka paljon akkujen tuottaminen aiheuttaa rasitetta ympäristölle. Arvioitaessa auton akkujen vaikutusta ilmaston muutokseen, huomioimatta akkujen käyttöiän jälkeistä kierrätystä, Ni-MH akut ovat ilmaston muutoksen kannalta haitallisimpia akkuja Majeau-Bettez *et al.*³⁶ tekemän tutkimuksen mukaan. Tutkimuksessa huomioitiin akkujen latauskertojen määrä sekä akkujen latauskapasiteetin suuruus. Ni-MH akut tuottavat 35 g hiilidioksidi päästöjä jokaista ajettua kilometriä kohti. Ni-Co-Mn akut tuottavat 19 g hiilidioksidiä ja litiumakut puolestaan 14 g hiilidioksidiä. Akkujen arvioidut ilmastoa lämmittävät vaikutukset todennäköisesti pienenisivät, jos niiden kierrätys otettaisiin huomioon. Tutkimuksessa ei kuitenkaan huomioitu akkujen materiaalien ja akkujen rakentamiseen kuluvia hiilidioksidi päästöjä, mikä selittää

akuille saatuja pieniä hiilidioksidi päästöjä. Jos akkujen valmistukseen liittyvät päästöt huomioitaisiin, olisi akkujen hiilidioksidi päästöt paljon suuremmat.³⁶

Akkuja tulisi kehittää siten, että ne ovat helpommin kierrätettäviä. Akkujen rakenteen pitäisi mahdollistaa eri komponenttien korvaamisen, jolloin kuluneet ja vialliset osat voitaisiin vaihtaa uusiin.⁸

3.2.5. REE:ien kerääminen muista lähteistä

Lisäksi REE:ja voitaisiin ottaa talteen monista muista lähteistä, kuten katalyyteistä, lasin puhdistusjauheista sekä optisista laseista. Joitakin menetelmiä kyseisille raaka-aineiden käsittelyille on kehitelty. Kun REE:ja otetaan talteen kierrätysmateriaaleista, on huomioitava, onko kierrätysmateriaalille jo olemassa käyttötarkoitus ja aiheuttaako REE-materiaalien keräys sen, ettei tätä käyttötarkoitusta voida enää hyödyntää kemiallisen käsittelyn takia.²⁶

REE:ja voidaan kerätä talteen erilaisista elektronisista laitteista. Myös luonnollisten lähteiden laajentaminen bastnasiitin ja monatsiitin, jotka itsessään sisältävät paljon REE:ja, ulkopuolelle on tärkeää. Esimerkiksi lantanideja voidaan kerätä talteen savesta käyttämällä ioniabsorptiota. Vaikka savi sisältää vain 0,05 - 0,5 massaprosenttia REO:ja, niiden pitoisuus saven pintaosissa on suurempi tehden niistä helposti louhittavan materiaalin, josta voidaan saada kaupallista hyötyä. REE:t ovat sitoutuneet saveen pääasiallisesti heikoilla sähköisillä vetovoimilla, joten REE:t voidaan erottaa savesta ioninvaihtoprosessilla.³⁸

Moldoveanun ja Papangelaisin³⁸ tekemien tutkimuksien mukaan ammoniumsulfaatti soveltuu REE:ien talteenottamiseksi savesta. Tutkijoiden mukaan ainakin käytettäessä ammoniumsulfaattia näyttäisi olevan cut-off pitoisuus, jonka jälkeen REE:ien uuttomäärät alenevat. Heidän mukaan cut-off pitoisuus on 6-kertainen stoikiometrinen pitoisuus REE:ihin verrattuna. Tämän jälkeen uuttotasot voivat tippua 20 - 30 %. He arvelivat tämän johtuvan siitä, ettei suuri pitoisuus välttämättä ole tarpeeksi voimakas ajamaan reaktiota eteenpäin kvantitatiiviseen uuttoon.

4. Tekniikoita, joilla harvinaisia maametalleja voidaan ottaa talteen

Menetelmien eri vaiheet sisältävät materiaalin saattamisen liuosmuotoon yleensä jonkin hapon tai emäksen avulla, kahdella nesteellä tapahtuvan aineiden erottelun ja REE:ien saostuksen. Yleensä REE:t saostetaan oksalaatteina. Tämän jälkeen oksalaateista valmistetaan REEoksideja kalkitseamalla niitä uunissa. REE:ien erottelussa liuottimina voidaan käyttää muun muassa di(2-etyyliheksyyli)fosforihappoa eli D2EHPA:a, tri-n-butyylifosfaatti eli TBP:ia, tri-n-oktyylifosfiinioksidia eli Cyanex 923:a, karboksyylihapon johdannaisia, amiineja ja ketoneja.³

Koska harvinaisilla maametalleilla on samanlaisia ominaisuuksia, on niiden erottaminen toisistaan haastavaa. Kolme tyypillisintä tapaa erottaa REE:ja ovat kationinvaihtajat, anioninvaihtajat ja liuksesta uuttajat. Myös kelatoivien ligandien toimintaa REE:ien talteenotossa on tutkittu. Kelatoivana ligandina voitaisiin käyttää esimerkiksi EDTA:ta. Harvinaisten maametallien erikoiset ominaisuudet edesauttavat mutta myös hankaloittavat niiden erottelemista. Esimerkiksi yttrium käyttäytyy raskaan REE:n tavoin nitraattiliuoksissa ja keveiden REE:ien kaltaisesti tiosyanaattiliuoksessa.⁴

Kuitenkin ligandien REE:ien sitomiskyky on hiukan erilainen eri REE:illa. Esimerkiksi EDTA sitoutuu paremmin kevyisiin kuin raskasiin REE:ihin. Tämä käytös voidaan selittää REEhydraattien eri stabiilisuuksilla vesiliuoksessa. Mitä raskaampi REE on kyseessä, sitä stabiilimpi sen hydraatti on, joten kevyemmät REE:t sitoutuvat helpommin ligandin pintaan.³⁹

Näytteiden hienojakoisuudella voidaan vaikuttaa REE:ien talteenottoon ja käytettävän hapon kulutukseen. Kun näytteitä ei pilkota liian hienojakoiseksi, säästetään energiaa, mutta sopivan hienojakoisella jauheella voidaan vähentää hapon kulutusta.¹²

4.1. REE-näytteiden liuottaminen

Yleensä erilaiset REE-näytteet saatetaan liuosmuotoon käyttämällä happoja tai emäksiä. Kuitenkaan aina väkevämmät liuokset eivät johda parempiin REE:ien saantoihin, kuten Perämäki¹³ huomasi omassa väitöskirjatutkimuksessaan. On kuitenkin tutkimuksia, jotka puoltavat väkevämpien liuoksien käyttöä. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää myös esimerkiksi useamman hapon seosta kuten Yang *et al.*¹⁰ käyttivät tutkimuksessaan. Parhaimpiakin liuotusolosuhteita käyttämällä ei välttämättä saada kaikkia REE:ja liuotettua. Tällöin apuna voidaan käyttää termistä hajotusta, eli happo- tai emäsluotuksen lisäksi hyödynnetään lämpöä liuotuksessa. Esimerkiksi tuhka- ja matneettinäytteet saattavat vaatia lämmitystä, jotta

lasimainen rakenne saataisiin rikottua. Magneettien liuotuksen selektiivisyyttä voidaan parantaa hapettavalla lämmityksellä. Tässä esikäsittelyvaiheessa voidaan käyttää merkittäviä lämmityslämpötiloja, kuten 500 - 900 °C, sekä pitkää lämmitysaikaa. Vaihtoehtoinen tapa edesauttaa liuotusta toisin keinoin kuin lämmittämällä voisi olla ultraäänihajotus. Lämmityksen ja muiden lisäaineiden ja menetelmien yhteydessä tulisi kuitenkin miettiä taloudellista kannattavuutta ja kysymystä lisäävätkö välivaiheet taloudellista hyötyä.^{13,15,32,12,10,40}

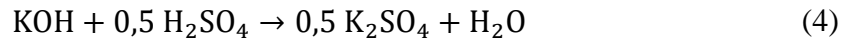
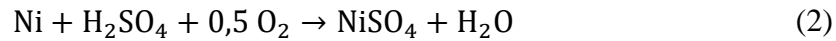
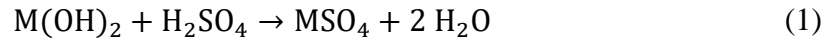
Näytteen efektiivinen pinta-ala määrittelee kuinka tehokas liuotus todellisuudessa on. Tuhkanäytteissä REE:t ovat tasaisesti jakautuneet, joten koko näytteen liuottaminen on tärkeää. Pieni partikkelikoko ei aina tarkoita, että liuotus olisi kaikista tehokkainta. Suurilla partikkeleilla saattaa olla suurempi efektiivinen pinta-ala, jossa liuotus tapahtuu, ja täten liuottimet pääsevät vuorovaikuttamaan materiaalin kanssa paremmin.³³

Tutkimalla REE:ien erottelun termodynaamisia suureita ΔH , ΔG ja ΔS voidaan ennustaa edesauttaako lämmitys REE:ien uuttoa vai ei. Esimerkiksi Jia *et al.*²⁸ tutkivat samarium(III) talteenottoa, jossa he hyödynsivät tietoa, että reaktio on endoterminen. On kuitenkin tutkimuksia, joissa REE talteenoton on havaittu olevan eksoterminen reaktio.^{3,27,41,42}

Näytteiden pitkä liuotus ei välttämättä aina ole paras mahdollinen tapa liuottaa REE:ja matriiseista, sillä pitkän ajan puitteissa saattaa tapahtua takaisinsitoutumista. Siksi esimerkiksi Moldoveanu ja Papangelais³⁸ ovat käyttäneet tutkimuksessaan vain 1 h reaktioaikaa. Ilmiö todennäköisesti johtuu hydrolyysistä. Uuton saantoihin voidaan reaktioajan lisäksi vaikuttaa peräkkäisillä uutoilla. Uuttamalla ensimmäisestä uutosta jäänyttä osaa, voidaan REE:ien talteenottoa parantaa jopa 3 %:lla.³⁸

Joskus yksittäinen happo ei riitä näytteen liuottamiseksi, vaan tarvitaan apuaineita, kuten toisia happoja, emäksiä tai joitakin muita yhdisteitä. Esimerkiksi Wang *et al.*³² tekemän tutkimuksen mukaan natriumhydroksidi esikäsittely lentotuhkanäytteille edesauttaa vetykloridi liuotusta. Taggart *et al.*¹⁵ puolestaan havaitsivat, että kalsiumsulfaatti auttaa yttriumin ja dysprosiumin erottelussa. Amaral *et al.*²² mukaan vetykloridilla voidaan edesauttaa rikkihapon avulla tapahtuvaa liuotusta. Sun *et al.*²⁷ mukaan vetykloridi auttaa lantaanin, neodyymin ja gadoliniumin erottumista orgaaniseen faasiin.^{32,15}

Nikkelihybridiakkuja tutkineet Pietrelli *et al.*¹¹ ja Zhang *et al.*³⁷ päätyivät molemmat käyttämään akkujen käsittelyssä 2 M rikkihappoliuosta. Rikkihappo näyttäisi olevan kustannustehokas liuotin Ni-MH akkuja käsiteltäessä. Rikkihapon ja akun välistä reaktiota voidaan kuvata seuraavilla reaktioilla:



missä M on nikkeli, koboltti, kadmium tai sinkki.^{11,37}

Vaikka happoliuotukset ehkä ovatkin tutkitumpia liuottimia, voidaan emäksisilläkin liuottimilla saada näytteet liukenemaan. Esimerkiksi natriumoksidi ja natriumhydroksidi ovat emäksisiä liuottimia, joilla REE:ien pitoisuudet tuhkanäytteistä ovat olleet melko korkeat.¹⁵

REE:ien liukoisuuteen voidaan vaikuttaa, ei vain hapon tai emäksen valinnalla tai lisä- ja apuaineilla, vaan myös käytettävällä konsentraatiolla. Yang *et al.*¹⁰ huomasivat tutkimuksessaan, että yttrium ja europium saatiin erotettua muista REE:ista käyttämällä miedompia olosuhteita. Kun osa REE:ista, jotka liukenevat jo miedommissa olosuhteissa, on saatu erotettua, voidaan muut REE:t erottaa käyttämällä väkevämpiä liuoksia.¹⁰

4.2. REE:ien talteenotto liuoksista

REE-talteenotossa tulee huomioida, että jotkin REE:t saattavat käyttäytyä eri tavalla erilaisissa liuotuksissa. Joitakin trendejä REE käyttäytymiseen on löydetty. Taggart *et al.*¹⁵ tutkimuksessaan havaitsivat, kun REE-talteenotossa käytetään natriumhydroksidia tai kalsiumoksidia, parillisen atomiluvun omaavat REE:t olivat helpommin erotettavissa kuin parittoman atomiluvun omaavat REE:t. Tutkijat arvioivat tämän johtuvan siitä, että alkuaineet, joilla on parillinen atomiluku, ovat stabiilimpeja ja että niitä esiintyy luonnossa enemmän. Tämä on kuitenkin harvinaista REE:ien osalta, sillä niillä on hyvin samankaltaiset kemialliset ominaisuudet. Puolestaan Paulino *et al.*⁴³ tutkivat natriumin, alumiinin ja REE:ien talteenottoa kryoliitista rikkihappotaustassa. Tutkijat havaitsivat, että REE:ien saanto parani atomiluvun kasvaessa, kun REE erottelussa käytettiin D2EHPA:a, joka oli liuotettu n-heksaaniin. Jia *et al.*²⁸ puolestaan havaitsivat, että Cyanex 301 käyttämällä REE:t erottuivat paremmin mitä pienempi ionin säde oli. REE erilaisiin uuttumisiin voi vaikuttaa myös se, että REE:t uuttuvat eri reaktiomekanismilla.⁵

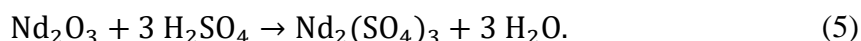
Joskus liuottimia yhdistämällä voidaan kasvattaa saantoja. Jia *et al.*²⁸ mukaan CA12:n eli sec-oktyylifenyylilihapon ja Cyanex302:n eli bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihapon,

jotka olivat liuotettu n-heptaniin, yhteisliuoksella saadaan paremmat samarium(III) saannot kloridipitoisesta liuoksesta kuin yksittäistä liuotinta käyttämällä. Cyanes 301 tai CA12 käyttämällä samarium(III) saostuu $\text{SmH}_2\text{C}_{12}\text{AB}_2$:na. Myös Sun *et al.*²⁷ mukaan liuottimia yhdistelemällä saadaan parempia saantoja. Tutkijat käyttivät tutkimuksessaan (2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono(2-etyyliheksyyli)esteriä, eli EHEHPA:ä, ja trioktylifosfiinioksidia, eli Cyanex 923:a.

4.2.1. REE:ien talteenotto käyttäen elektrolyysiä

Kevyitä REE:ja voidaan ottaa talteen elektrolyytisesti. Menetelmässä REE-suolan pelkistämiseen käytetään sähkövirtaa. Sähkön vaikutuksesta katodille, joka on yleensä volframia, kertyy puhdasta REE:ia. Anodina voidaan käyttää esimerkiksi grafiittia.⁹

Elektrolyyttistä REE:ien talteenottoa hyödynnetään esimerkiksi magneettisten materiaalien tapauksessa. Magneettinen materiaali liuotetaan yleensä käyttäen rikkihappoa. NdFeB-magneetin reaktiota rikkihapon kanssa voidaan kuvata reaktioyhtälöllä:



Elektrolyytisessä REE:ien talteenotossa väkevä rikkihappopitoisuus aiheuttaa suuren korroosiovirran ja virrantiheyden, mitkä edesauttavat REE:ien talteenottoa. Elektrokemiallisen prosessin aikana vapautuu vetykaasua, joka estää perusmetallien kerääntymisen elektrodien pintaan.⁴⁴

Vertailemalla NdFeB-magneettien suurimpina pitoisuuksina olevien metallien normaalipotentialleja, voidaan todeta neodyymi(III) olevan viimeinen metalli, joka saadaan pelkistettyä liuoksesta (taulukko 2).⁴⁴

Taulukko 2. NdFeB-magneettien sisältämien metallien normaalipotentialleja

Reaktio	$E^0(\text{V})$
$\text{Nd}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Nd}$	-2,32
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,409
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{B}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{B} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,890

4.2.2. REE:ien talteenotto käyttämällä neste-neste -uuttoa

Neste-neste -uutto on yleisimmin käytetty menetelmä, jolla REE:ja otetaan talteen. Neste-neste -uutossa käytetään kahta toisiinsa liukenematonta liuotinta erottamaan yhdisteitä toisistaan. Orgaanisena liuottimena voidaan käyttää kerosiiniin liuotettua esimerkiksi D2EHPA:a, EHEHPA:a ja TBP:tä (kuva 3). Menetelmän haittapuolina ovat sen pieni efektiivinen pinta-ala ja kolmannen faasin muodostuminen. Kolmannen faasin ja emulsion muodostumista voidaan estää modifikaattoreilla. Modifikaattoreina voidaan käyttää esimerkiksi natriumnitraattia ja alkyylisiä alkoholeja.^{45,37,27,3}

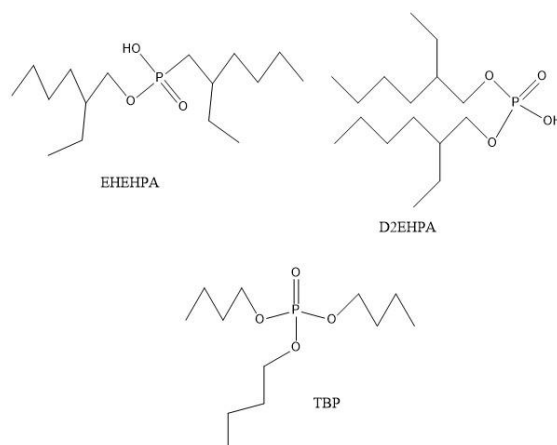
Neste-neste -uuton nopeus riippuu käytettävästä orgaanisesta liuottimesta ja apuaineista. Liuottimen ja apuaineiden määrällä, voidaan säätää, mitkä metallit erottuvat liuoksesta. Jotkin metallit erottuvat nopeammin samasta liuoksesta kuin toiset. Aly *et al.*⁴¹ ovat havainneet REE:ien välillä eroja uuttumisajoissa. Cerium saavutti uuttotasapainon jo 5 min aikana, mutta yttrium saavutti tasapainon vasta 10 min ja ytterbium 30 min aikana.

4.2.2.1. D2EHPA

Di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo, eli D2EHPA, voidaan luokitella organofosforihapon lisäksi liuotinkyllästetyiksi hartseiksi. Kun D2EHPA:a käytetään REE:ien talteenotossa yleensä puhutaan neste-neste -uutosta. D2EHPA:n nimittäminen hartsiksi on harvinaisempaa.⁴⁶

Harvinaisten maametallien erottumiseen liuoksesta voidaan vaikuttaa liuosolosuhteilla. D2EHPA:aa voidaan käyttää erottelemaan liuoksesta kahden ja kolmen arvoisia metalli-ioneja. D2EHPA:aa käyttämällä REE:t voidaan erottaa nikkelistä ja koboltista. Kun D2EHPA:aa käytetään REE:ien talteenotossa, rauta ja suurin osa alumiinista ja sinkistä saattaa myös saostua.³⁷

D2EHPA on kerosiiniin liuotettuna melko tutkittu uuttoliuos REE:ien talteenotossa. Esimerkiksi Zhang *et al.*³⁷ tutkivat REE:ien talteenottoa käyttämällä 25 til-% D2EHPA-liuosta. Muidenkin D2EHPA pitoisuuksien käyttö voi joissakin tapauksissa olla perusteltua. Perämäki¹³ havaitsi omassa tutkimuksessaan, että D2EHPA:n ja kerosiinin suhteella voidaan vaikuttaa siihen, mitkä REE:t saadaan talteen. Raskaat REE:t uuttuvat tehokkaasti käyttämällä 5 % D2EHPA-liuosta, mutta kevyet REE:t tarvitsevat väkevämmän liuoksen. Tekemällä väkevempiä liuoksia D2EHPA:sta saadaan kevyiden REE:ien uuttumispitoisuutta nostettua. Eri väkevyyksien D2EHPA-liuoksien avulla voitaisiinkin erotella kevyet ja raskaat REE:t toisistaan.



Kuva 3. D2EHPA:n, TBP:n ja EHEHPA:n rakenteet.

4.2.2.2. EHEHPA

(2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono(2-etyyliheksyyli)esteriä, eli EHEHPA:ä, voidaan myös yhdistää muihin nesteisiin ja tutkia näiden yhteisvaikutusta REE:ien talteenottoon. EHEHPA:a ja Cyanex 923:a voidaan käyttää lantaanin, neodyymin ja gadoliniumin talteenotossa. Sun *et al.*²⁷ tekemän tutkimuksen perusteella näiden kahden aineen suhteella ei kuitenkaan ole vaikutusta lantaanin, neodyymin ja gadoliniumin uuttumiseen. Tutkijat pyrkivät ottamaan talteen lantaani(III)-, neodyymi(III)- ja gadolinium(III)-ioneja kloridipitoisesta liuoksesta EHEHPA ja Cyanex 923 seosta käyttämällä. Lantaani ja neodyymi saadaan saostumaan liuoksesta komplekseina $\text{LaA}_3\cdot\text{B}$ ja $\text{NdA}_3\cdot\text{B}$, missä A on dimeerinen EHEHPA ja B on Cyanex 923. Tutkijoiden mukaan vetykloridin käyttö edistää REE:ien erottumista orgaaniseen faasiin. Käyttämällä 0,025 M vetykloridiliuosta lähes kaikki REE:t erottuivat orgaaniseen faasiin. Tämän käytöksen selittää antagonistiset vaikutukset, jotka ovat vallitsevia, kun pH on alle 2.

4.2.2.3. TBP

Tributyylifosfaatti, eli TBP, pystyy sitomaan itseensä REE:ja nitraattiliuoksessa muodostamalla niiden kanssa $(\text{REE}(\text{NO}_3)_3) \cdot 3 \text{ TBP}$ yhdisteen. Jorjanin ja Shahbazin³ mukaan TBP soveltuu Nd, Ce, La ja Y talteenottoon apatiitista. Tutkijoiden mukaan REE:ien erottuminen paranee, mitä enemmän TBP:tä käytetään. Heidän mukaansa optimikonsentraatio TBP:lle REE:ien talteenotossa nitraattiliuoksessa on 3,65 mol/l.

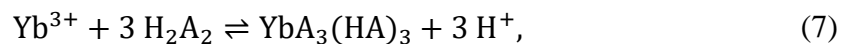
TBP:n ja REE:n välistä reaktiota nitraattisissa olosuhteissa voidaan kuvata reaktioyhtälöllä:³



TBP:llä uutettua REE:ien seosta voidaan pestä esimerkiksi ionivaihdetulla vedellä tai ammoniumnitraatilla epäpuhtauksien poistamiseksi. Jorjanin ja Shahbazin³ mukaan vesi on tehokkaampi epäpuhtauksien poistaja kuin ammoniumnitraatti. Tutkijoiden mukaan faasisuhteella viisi saadaan parhaimmat puhdistustulokset. Kolmella peräkkäisellä puhdistuksella saadaan heidän mukaansa parhaimmat puhdistusvaikutukset. Tällöin saadaan poistettua epäpuhtauksia, mutta REE:ja ei menetetä merkittävästi. Mikäli pesukertoja on tätä enemmän, REE:ien pitoisuudet pienenevät, eikä häiritsevien aineiden pitoisuus merkittävästi enää muutu.³

4.2.2.4. Cyanex 272

Bis(2,4,4-trimetyylisulfonyyli)imide, eli Cyanex 272, voidaan käyttää kerosiiniin tai heptaaniin liuotettuna REE:ien erottelussa. Yleensä Cyanex 272:a käytetään yhdessä jonkin toisen reagenssin kanssa, sillä esimerkiksi Xiong *et al.*²¹ tekemän tutkimuksen perusteella saannot ovat parempia käyttämällä useampaa reagenssia. Esimerkiksi käyttämällä Cyanex 272:n ja EHEHPA:n yhdistelmää saadaan parempi erottelukyky ja tehokkaampi uutto raskaille REE:ille kuin yksittäistä kemikaalia käyttämällä. Cyanex 272 reaktiota ytterbium(III):n kanssa voidaan kuvata reaktioyhtälöllä:



missä H_2A_2 edustaa Cyanex 272:a. Cyanex 272 rakenne on esitettynä kuvassa 4.

4.2.2.5. Cyanex 923

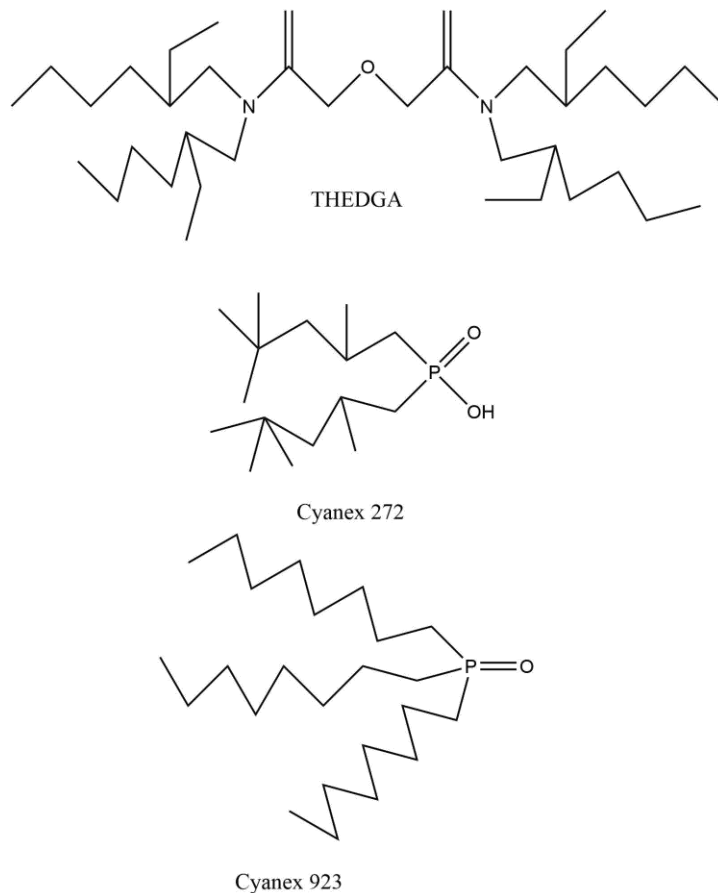
Trioktyylifosfiinioksidia, eli Cyanex 923:a, voidaan käyttää yttrium(III):n erottamiseen kevyistä lantanideista, samarium(III):n erottamiseen keskiraskaista ja ytterbium(III):n raskaista nitraattitaustassa. Tämä johtuu siitä, että yttrium(III), samarium(III) ja ytterbium(III) tasapainovakiot ovat suuremmat kuin muilla verrokkiryhmän edustajilla. Mitä pienempi ionin säde on, sitä paremmin se sitoutuu Cyanex 923:een.⁴¹

Cyanex 923 faasista voidaan saostaa REE:ja käyttämällä rikkihappoliuosta. Tällöin saadaan saostettua cerium(IV), praseodyymi(III), neodyymi(III) ja samarium(III) sulfaatteina. Yttrium(III) ja ytterbium(III) voidaan ottaa talteen orgaanisesta faasista käyttämällä oksaalihappoa, jolloin ne saadaan oksalaatteina.⁴¹

Cyanex 923:n ja cerium(IV)ionin välillä on havaittu korkeampaa affiniteettia kuin Cyanex 923:n ja muiden REE:ien välillä. Tämän takia korkea cerium(IV) pitoisuus saattaa estää toisten REE:ien sitoutumisen Cyanex 923:een. Cyanex 923:n rakenne on esitettyä kuvassa 4.⁴⁷

4.2.2.6. TEHDGA

N,N,N',N'-tetra(2-etyyliheksyyli)diglycoliamidilla, eli TEHDGA:lla, voidaan erottaa REE:ja raudasta, nikkelistä ja cesiumista, olipa happotaustana vetykloridi, typpihappo tai rikkihappo. TEHDGA on kolmihampainen ligandi, joka sitoo lantanidit itseensä kaksoissolvaatteina. Neodyymi(III), samarium(III) ja dysprosium(III) sitoutuvat TEHDGA:n kahden karbonyyliryhmän ja alkoksyyliiryhmän happiatomeihin. TEHDGA uuttaa erittäin huonosti nikkeliä mutta ei ceriumia, joten uuton aikana nämä metallit saadaan erotettua toisistaan, sillä nikkeli jää vesifaasiin. Peräkkäisten uuttojen avulla voitaisiin jopa erottaa neodyymi(III), samarium(III) ja dysprosium(III) toisistaan, sillä ne sitoutuvat TEHDGA:aan eritavalla. TEHDGA:n rakenne on esitettyä kuvassa 4.⁴²



Kuva 4. TEHDGA:n, Cyanex 272:n ja Cyanex 923:n rakenteet.

4.2.2.7. Muita neste-neste -uutossa käytettyjä nesteitä ja yhdistelmiä

Yksittäisistä nesteistä REE:ien erottelussa HDEHP eli bis(2-etyyliheksyyli)vetyfosforihappo on hyvä erottelija, mutta sen haittapuolena on sen haastava erottaminen REE:ista. HEHEHP:iä pidetään parempana REE:ien erottelussa, mutta sekin on vaikea erottaa raskaista REE:ista. HHEOIPP eli (6-heksyyli-2-etyyli)oktyyli-etyylivetyfosforihappo on liuotin, joka soveltuu transitiometallien ja REE:ien talteenottoon. Cyanex reagenssit ovat muuten käytännöllisiä neste-neste -uutossa käytettäviksi liuottimiksi, mutta niillä on pieni REE:ien sitomiskapasiteetti. Esimerkiksi Cyanex 923 on hyvin käytetty, sillä se liukenee orgaaniseen faasiin joka suhteessa. Yksittäisten nesteiden lisäksi on tutkittu monia orgaanisten nesteiden seoksia ja niiden REE:ien talteenotto kykyä.^{27,48,28,27}

Wang *et al.*⁴⁸ tutkivat nesteuutolla tapahtuvaa REE:ien talteenottoa kloridiliuoksesta käyttämällä 2-etyyliheksyyli(2-etyyliheksyyli)vetyfosforihappoa, eli HEHEHP:a, bis(2-etyyli)vetyfosforihappoa, eli HDEHP:a, (6-heksyyli-2-etyyli)oktyyli-etyylivetyfosforihappoa, eli HHEOIPP:a, bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihappoa, eli Cyanex 302:a, ja bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)difosfiinihappoa, eli Cyanex 301:a. Selektiivisyys näytti erilaisilla liuotuspareilla olevan HEHEHP/HDEHP > HEHEHP/Cyanex 301 > HEHEHP/HHEOIPP > HEHEHP/Cyanex 302 > HEHEHP/Cyanex 272. Tutkimuksessa keskityttiin raskaiden REE:ien talteenoton tutkimiseen. Tutkimuksessa määritettiin Dy^{3+} , Ho^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} ja Lu^{3+} erottumista HEHEHP käyttämällä ja vaihtelemalla pH olosuhteita. REE:illa on selkeä trendi: mitä raskaampi REE on kyseessä, sitä huonompi sen erottuvuus on. Eri liuottimien väliset erot johtunevat C-P sidoksien lukumäärän, K_a arvon ja funktionaalisten ryhmien aktiivisuuden eroista. HDEHP/HEHEHP sekä HEHEHP/Cyanex 272 kokevat REE:ien kanssa synergisiä vaikutuksia, toisin kuin tutkimuksessa käytetyt muut liuottimet.⁴⁸

4.2.2.8. pH:n vaikutus neste-neste -uuttoon

Sun *et al.*²⁷ tutkivat yttriumin uuttumista erilaisissa liuotusolosuhteissa. Tutkijat määrittivät pH:n suoraan vaikuttavan yttriumin talteenottoon. Kun pH on alle 2, antagonistiset vaikutukset vallitsevat, ja kun pH on yli 2, synergiset vaikutukset vallitsevat. Synergisten vaikutusten seurauksena muodostuu addukteja. Antagonistiset vaikutukset viittaavat uuttoaaineiden väliseen vuorovaikutukseen. Tutkimuksen perusteella reaktiomekanismi vaihtuu pH:n muuttuessa. Tutkijoiden mukaan synergiset vaikutukset tehostavat lantanidien talteenottoa. Lantaani, neodyymi ja gadolinium havaittiin kokevan synergisiä vaikutuksia, mutta ytterbium ja yttrium

eivät kokeneet merkittävää synergistä vaikutusta. Kun tutkittavan REE:n säde pieneni, synergiset vaikutukset pienenevät. Tutkimuksessa tultiin siihen tulokseen, että pH väli 2,5 - 3,2 on uuton kannalta paras pH väli.

Myös Duan *et al.*⁴⁷ havaitsivat pH:n vaikuttavan REE:ien uuttoon. Tutkijat käyttivät Cyanex 923 ja havaitsivat lantaanin, praseodyymin, neodyymin, samariumin, europiumin ja gadoliniumin saantojen kasvavan, mikäli käytettiin korkeampaa pH:ta. Poikkeuksena kevyistä REE:ista cerium(IV):n uutto pysyi koko ajan lähes vakiona. Mutta keskiraskaisiin ja raskaisiin REE:ihin happopitoisuudella ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta.

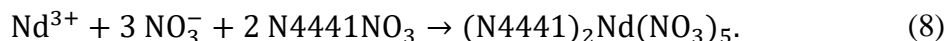
Kuitenkaan kaikki tutkijat eivät ole havainneet pH:lla olevan vaikutusta REE:ien uuttoon. Esimerkiksi Kumari *et al.*³⁹ havaitsivat, ettei pH:lla ollut vaikutusta neodyymin, praseodyymin ja dysprosiumin uuttumiseen nitraattisessa taustassa. Tutkijat käyttivät tutkimuksessaan pH väliä 0,1 - 5.

4.2.3. REE:ien talteenotto hyödyntämällä ionisia nesteitä

Ioniset nesteet ovat usein orgaanisia suoloja, joilla on alhainen sulamispiste. Ionisten nesteiden ominaisuudet tekevät niistä varsin käyttökelpoisia. Niillä on pieni höyrystymispaine, ne eivät syty, ja ne liuottavat hyvin erilaisia metallisuoloja ja -komplekseja. Ne myös pystyvät liuottamaan ei-rautaoksideja ja hydroksideja alhaisissakin lämpötiloissa. Ioniset nesteet ovat myös selektiivisiä, viskositeetiltaan pieniä ja niiden uuttokinetiikka on nopeaa. Reaktio saattaa tapahtua jo 10 s kuluessa. Ioniset nesteet ovat ympäristöystävällisiä verrattuna perinteisiin liuottimiin.^{49,50}

Jotkin ioniset nesteet voivat olla hydrofobisia tai hydrofiilisiä riippuen hiiliketjujen pituudesta. Ionisten nesteiden etuna on niiden hyvä selektiivisyys. Ionisia nesteitä voidaan käyttää esimerkiksi REE:ien talteenotossa. Esimerkiksi $N4441NO_3$:a eli tributyyylimetyyliammoniumnitraattia käyttämällä pystytään erottamaan neodyymi(III)-ioneja NdFeB-magneeteista. Tämä perustuu siihen, etteivät magneeteissa olevat muut aineet, rauta(III), nikkeli(II) ja koboltti(II), pysty muodostamaan tarpeeksi pysyvää kompleksia ionisen nesteen kanssa. Näin neodyymi-ionit saadaan selektiivisesti erotettua muista metalleista. Veden ja typpihapon pitoisuuksilla ionisessa nesteessä voidaan vaikuttavaa neodyymi(III) puhtauteen. Mitä enemmän vettä ja/tai happoa on liuoksessa, sitä enemmän epäpuhtauksia ioniseen nesteeseen päätyy.⁵⁰

Sun *et al.*⁵⁰ tutkivat Nd³⁺ ionien talteenottoa NdFeB-magneeteista. He havaitsivat, että natriumnitraattiliuoksen pitoisuuden kasvaessa neodyymi(III)-ionien erottuminen epäpuhtauksista parani. Hyvään neodyymi(III) erottumiseen päästään käyttämällä 7,0 mol/l pitoista natriumnitraattiliuosta. Nitraatti vuorovaikuttaa neodyymi(III)-ionin ja ionisen nesteen kanssa. Tutkijoiden mukaan neodyymi(III)-ionin ja ionisen nesteen välillä tapahtuu reaktio:



Nitraatin vaikutusta reaktioon tutkittiin NMR spektroskooppisesti (*Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*) ja spektrien perustella nitraatti todellakin osallistuu kompleksin muodostukseen. Tätä havaintoa tukee tutkijoiden havainto, joissa suuri nitraattipitoisuus auttaa kompleksin muodostusta. Näin ollen nitraatti-ionilla on suora vaikutus neodyymi(III)-ionien erottumiseen.⁵⁰

Natriumnitraatti suolan käyttö ei vain auta kompleksin muodostusta vaan estää myös epäpuhtauksien liukenemistä ioniseen nesteeseen. Tämä johtuu siitä, että väkevämpää suolaliuosta käyttämällä myös veden osuus ionisessa nesteessä vähenee.⁵⁰

Ioninesteet ovat mielenkiintoinen ja vaihtoehtoinen tapa REE:ien talteenotolle, sillä niitä käyttämällä REE:t voidaan saada erittäin puhtaina erotettua liuoksesta. Esimerkiksi Yang *et al.*¹⁰, Sahin *et al.*⁴⁹ ja Sun *et al.*⁵⁰ ovat tutkineet REE:ien talteenottoa ionisia nesteitä hyödyntämällä. Yang *et al.*¹⁰ tutkivat DODGAA:a, eli N,N-diooktyylidiglykooliamidihappoa, joka oli [C4mim][Tf2N]-ioninesteessä, eli 1-n-butyyl-3-metyyliimidatsoliumbis(trifluorometyylisulfonyyli)imidi-ioninesteessä, ja vertailivat sen REE:ien erottelukykyä D2EHPA:aan, joka oli liuotettu n-dodekaaniin. D2EHPA ei liennut ioniseen nesteeseen, jonka takia sille käytettiin erilaista liuotinta. Tutkimuksessa seurattiin yttriumin, lantaanin, ceriumin, europiumin ja terbiumin erottumista. Tutkimuksen perusteella DODGAA on selektiivisempi raskaille REE:ille kuin D2EHPA, mutta erotuskyky oli heikompi. DODGAA:n käyttöä puoltaa se, että REE:ien talteenotossa epäpuhtauksina olevien raudan, alumiinin ja sinkin uuttuminen oli pienempää kuin D2EHPA:a käytettäessä. Tutkijat eivät havainneet pH:n vaikuttavan kevyiden tai keskiraskaiden REE:ien uuttumiseen juuri lainkaan. Uuttoliuoksen toiminta säilyi, ja sitä pystyttiin käyttämään viisi kertaa ennen kuin uuttovaikutukset alkoivat heiketä.

Ioninesteitä voidaan käyttää REE:ien erottamiseen transitiometalleista. Sun *et al.*⁵⁰ tutkivat ioniseen nesteeseen perustuvaa vedessä olevan kaksifaasisysteemin soveltuvuutta metallien erotteluun. Tutkijat käyttivät ionisen nesteen N4441NO₃:a ja natriumnitraatti vesiliuosta REE:ien erottelussa. Tutkijoiden oli tarkoitus erottaa REE:ja, kuten neodyymi(III)- ja

dysprosium(III)-ioneja, transitiometalleista. Tutkijoiden mukaan ionista nestettä voitaisiin käyttää rauta(III):n, nikkeli(II):n ja koboltti(II):n erottamiseen REE:ista. Ioninen neste muodostaa verkon neodyymi(III):n ympärille, ja typpihapolla neodyymi(III)-ionit voitaisiin saada erilleen ionisesta nesteestä. Ionisen nesteen kyky erottaa säilyi viiden erottelukerran jälkeen lähes samana. Kyseisen tutkimuksen tarkoitus oli tarjota ympäristöystävällinen tapa erottaa REE:ja NdFeB-magneeteista.

4.2.4. REE:ien talteenotto hyödyntäen kiinteä-neste -uuttoa

Kiinteä-neste -uuton hyvänä puolina, toisin kuin neste-neste -uutossa, ovat parempi kontakti uutettavien aineiden kanssa, eikä kolmatta faasia muodostu. Kiinteä-neste -uuton tarkoituksena on erottaa haluttu alkuaine nestefaasista kiinteään faasiin. Kiinteä-neste -uutossa tukimateriaaliin imeytetään liuotinta, tai siihen kiinnitetään haluttuja ligandeja, joiden avulla voidaan kaapata haluttuja hiukkasia liuoksesta. EIM tekniikalla (*extraction immobilised material*, EIM) voidaan kiinnittää uuttomateriaalia kiinteään pintaan. Kun uuttomateriaali on saatu kiinnitettyä haluttuun paikkaan, saadaan uuttopinta-alaa kasvatettua. Tällainen kiinteä uuttomateriaali voi olla lähes mitä vain, kuten polymeeri, kalvo, mikro-organismi tai jokin hybridimateriaali. Polymeerit ja silika ovat hyviä materiaaleja, joihin voidaan upottaa monenlaisia hiukkasia, joiden avulla voidaan REE:ja ottaa talteen. Polymeereihin ja silikaan voidaan liittää positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita rakenteita, ja ne ovat myös stabiileja. EIM tekniikalla saadaan kasvatettua efektiivistä pinta-alaa, estetään kolmannen faasin muodostus, sekä saadaan vähennettyä kemikaalien käyttöä ja kerättyä REE:ja selektiivisemmin.⁴⁵

Kiinteä-neste -uutossa voidaan hyödyntää kalvoja tukimateriaalina. Menetelmän etuina ovat sen alhainen hinta, vähäinen energiankulutus, korkea selektiivisyys REE:ille, käyttökustannusten pienuus ja hallinnan helppous. REE:ien erotuksessa käytetyt kalvot ovat yleensä muovipohjaisia kalvoja.⁴⁵

Maraschi *et al.*⁷ tutkivat pyrolysoidun ligniinin sopivuutta kiinteäksi imeytysmateriaaliksi, johon voitaisiin sitoa REE:ja joki- ja merivedestä. Vesinäytteiden REE:ien pitoisuudet vaihtelivat välillä 10 - 150 ng/l. Tutkimuksessa käytettiin silikaan tuettua pyrolysoitua kraft ligniiniä, jolla pystyttäisiin kiinteä-neste -uuttoa käyttämällä saada REE:ja talteen. Kraft ligniiniä on laajalti saatavana, sillä se on paperiteollisuuden sivutuote. Ligniini materiaalia voidaan muokata siten, että siitä saadaan grafeenin kaltaiseksi rakenteeksi. Pyrolyyttisin

menetelmin pinnan funktionaalisuutta voidaan muokata happea sisältäväksi. Tutkimuksessa käytettävä ligniini valittiin muun muassa sen vesiliukoisuuden vuoksi. Ligniini-silikasta tehtiin erittäin puhtaita pellettejä, jotta tasainen homogeeninen pinta saataisiin aikaiseksi. Ligniinistä valmistettua absorbenttia voitiin käyttää jopa 20 kertaa saantojen pysyessä yli 70 %:ssa. Tutkijoiden mukaan REE:ien saannot olivat yli 72 %. Jokivesinäytteissä REE:ien saannot vaihtelivat välillä 82 – 105 %. Merivesinäytteiden REE:ien pitoisuudet olivat hiukan suuremmat kuin makean veden näytteiden. Merivedestä saatiin sidottua REE:ja 87 – 116 %.⁷

4.2.5. REE:ien talteenotto granuloita ja hartsia hyödyntäen

4.2.5.1. Granuloiden ja hartsin valmistus

Polymeerisia granuloita tai hartsia on halpaa valmistaa, niitä on helppo saada ja ne ovat mekaanisesti ja kemiallisesti stabiileja. Lisäksi ne ovat muokattavia, käyttökelpoista tukimateriaalia usealle erilaiselle aineelle, ja ne ovat lämpökäsittelyä kestäviä. Polymeeristä tukimateriaalia voidaan käyttää negatiivisesti tai positiivisesti varautuneiden ionien sitomiseen. Kationinvaihtohartsi, joka on heikko happo, on parempi metalli-ionien sitomiseen kuin hartsit, jotka ovat vahvoja happoja, sillä kationisella ioninvaihtohartsilla on suurempi ioninvaihtokapasiteetti. Polymeerejä hyödyntävä EIM tekniikka sopii REE:ien talteenottoon, kun oikea polymeerin koko, huokoisuus ja uutto-olosuhteet on saavutettu. Polymeerit ja silika ovat muokattavia tukimateriaaleja, joihin sekoittamalla toisia aineita voidaan vaikuttaa vastakkaisella varauksella olevan metalli-ionin kiinnittymiseen tukimateriaaliin.⁴⁵

Silika on hyvä tukimateriaali, sillä se on fysikaalisesti ja kemiallisesti erittäin stabiili. Lisäksi sillä on monia hyviä ominaisuuksia, kuten huokoinen rakenne, se on termisesti kestävä, sitä on helppo valmistaa, eikä se turpoa tai kutistu merkittävästi. Silika on rakenteeltaan sellaista, että se pystyy sitomaan isoja metalli-ioneja ja ligandeja pintaansa. Silika sopii metallien erottamiseen, ja se toimii väkevissäkin happo-olosuhteissa, mutta sen haittapuolena on hajoaminen korkealla pH arvolla ja sen vaikea erottaminen vedestä teollisessa mittakaavassa.⁴⁵

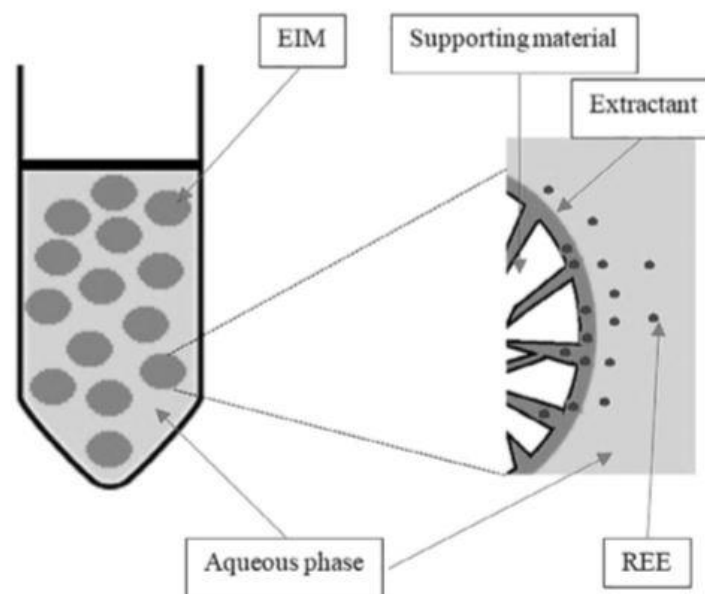
Tukimateriaalina voidaan käyttää myös mikro-organismeja. Gram-positiivisia ja –negatiivisia bakteereja on käytetty tutkimuksissa, joissa on kerätty REE:ja talteen. Joidenkin REE:ien ja gram-positiivisten bakteerien välillä on havaittu korkeaa affiniteettia. Kun bakteerien pintaan on kiinnitetty sitovia ryhmiä, REE:t voivat sitoutua bakteerien pintaan. Sitovina ryhminä voivat toimia esimerkiksi karboksylaattit ja fosfaatit, joita jo itsessään on solukalvon pinnalla. Mikro-organismien käyttö REE:ien talteenotossa on ympäristöystävällisempää, sillä kemikaalien

kulutus on vähäisempää. Haittapuolina ovat mikro-organismien viljelyyn liittyvät ongelmat sekä se, että niiden hyödyntäminen teollisessa kaavassa on hankalaa.⁴⁵

Erilaisten tukimateriaalien muokkauksella, kuten immobilisaatiolla ja modifikaattoreilla, voidaan edesauttaa REE-materiaalien talteenottoa. Modifioinnilla voidaan edesauttaa adsorptiota ja muokata pintamateriaalia siten, että haluttu alkuaine pystyy sitoutumaan ennalta määrättyyn kohtaan. Kiinteän materiaalin pintaa voidaan muokata siten, että vaikutuspinta-ala on mahdollisimman hyvä. Erilaiset muutokset materiaalissa voivat vaikuttaa materiaalin kestävyys- ja materiaalin paikallaan pysyvyyteen.⁴⁵

4.2.5.2. Granuloiden ja hartsin avulla tapahtuva erottelu

Neste-neste -uutto on teollisessa mittakaavassa sovellettava metallien talteenottomenetelmä. Granuloita ja hartsia hyödyntävä menetelmä on eräs neste-neste -uutolla kehitetty REE:ien talteenotto muoto. Tekniikan hyötynä on suuri vaikutuspinta-ala, sillä granulat ovat pieniä, granuloiden pinta ja sisus voivat toimia metalleja sitovina ligandeina, sekä granulat saadaan erotettua liuoksesta helposti suodattamalla (kuva 5). Menetelmän etuna on myös se, että REE:ja voidaan ottaa talteen myös erittäin niukkapitoisista liuoksista. Nishihama *et al.*⁵¹ tekemän tutkimuksen perusteella granuloita hyödyntävä neste-neste -uutto on tehokkaampi menetelmä ottaa talteen REE:ja kuin perinteinen neste-neste -uutto.⁵¹



Kuva 5. Hartsin rakenne: tukimateriaalin pinnalla uuttomateriaalia, johon REE:t voivat kiinnittyä.⁴⁵

Hartsiin liitetyt ryhmät määrittelevät hartsin poolisuuden ja siten sen liukenevuuden veteen sekä muut fysikaaliskemialliset ominaisuudet. REE:ien talteenotossa voidaan käyttää hyvinkin erilaisia kemikaaleja, kuten zeoliittejä, ioninvaihtaja hartseja ja kelatoivia ligandeja. Buchmeiser *et al.*¹ käyttivät tutkimuksessaan polymeerihartsia, jonka pintaan he olivat kiinnittäneet cis-1,4-butanedihappoa ligandiksi. Heidän valmistamansa ligandin avulla pystyttiin REE:ja ottamaan talteen selektiivisesti hankalistakin matriiseista. Buchmeiser *et al.*¹ eivät ole ainoita hartseja käyttäneitä ja tutkineita tutkijoita. Nishihama *et al.*⁵¹ tutkivat niin ikään REE:ien talteenottoa käyttämällä granuloita, joita he olivat valmistaneet styreeni-divinyylibentseenipolymeeristä ja D2EHPA:sta Molemmissa tutkimuksissa tutkijat havaitsivat, että mikrogranulat eivät olleet vain kertakäyttöisiä, vaan niiden sitomiskyky säilyi, ja että niitä voitiin käyttää useammassa talteenottokokeissa. Buchmeiser *et al.*¹ mukaan heidän valmistamansa granulan toimintakyky ei alkanut heiketä vielä yli 30 käyttökerran jälkeenkään.^{52,53}

Hartsin toimintaan vaikuttaa merkittävästi sen huokoisuus ja sitä kautta kuinka suuri hartsin vaikutuspinta-ala on. Joidenkin tutkimuksien mukaan suuri efektiivinen pinta-ala tarkoittaa myös nopeampaa REE:ien talteenottoa.¹⁴

Hartsiin sidotut ligandit vaikuttavat niin hartsin sitomiskykyyn kuin hartsin liukenemisominaisuuksiin. Hartsit voivat vuorovaikuttaa REE:ien kanssa anionin vaihdon tai kompleksin muodostuksen kautta, tai molempien. Koordinaatiokemian avulla voidaan tutkia, mihin alkuaineatomiin metalli kiinnittyy. Lisäksi koordinaatiokemialla voidaan ennustaa steeristen esteiden vaikutusta metallien sitomiseen. Mikäli hartsi sisältää karboksylaatteja ja amidoksiimeja, voivat nämä ryhmät toimia happidonoriryhminä, jotka muodostavat voimakkaita komplekseja REE³⁺-ionien kanssa. Jos hartsi sisältää paljon poolisia ryhmiä, hartsi on hyvin veteenliukenevaa. Jos hartsissa on paljon poolittomia ryhmiä, hartsi ei liukene hyvin veteen.^{5,46}

Hartsin ja metallin vuorovaikutukseen vaikuttavat myös metallin ominaisuudet. Esimerkiksi uraani ja torium pystyvät korvaamaan karboksyyliiryhmän protonin paremmin kuin REE:t ja näin uraani ja torium muodostavat kompleksin karboksyylin kanssa todennäköisemmin kuin REE:t. Tämän takia REE:ien sitoutumista hartsiin ei tapahdu merkittävästi, jos liuoksessa on uraani- ja toriumioneja.⁴⁶

pH:n säätö on tärkeää ioninvaihtoprosesseissa, sillä saostumista saattaa tapahtua riippuen näytteestä. Buchmeiser *et al.*¹ havaitsivat, että korkealla pH:lla kiviaineksessa oleva saostuva silikaatti saattaa muodostaa hartsipylvään päälle kerroksen, jonka läpi liuos ei pääse uuttumaan. pH säädön lisäksi saostumiseen voidaan vaikuttaa liuottimella. Orgaaninen liuotin, kuten metanoli tai aseton, voi ehkäistä silikaatin saostumista.¹

pH säätö ei vaikuta vain ioninvaihtoprosessiin saostumisen kannalta, vaan myös ligandien toimintaan. Jos pH arvo on alhainen, jotkin funktionaaliset ryhmät saattavat protonoitua, tai jos pH on liian korkea, saattaa muodostua hydroksideja, jolloin funktionaalisten ryhmien käytös muuttuu. Funktionaalisten ryhmien käytöksen muuttuessa kelatoivan ligandin ominaisuudet voivat muuttua niin paljon, ettei sillä enää ole tiettyä sitomisominaisuutta, eli ne voivat deaktivoitua. Siten hartsin käyttö voi olla liian alhaisilla tai korkeilla pH arvoilla mahdotonta, riippuen ligandin rakenteesta. Nishihama *et al.*⁵¹ havaitsivat, että pH vaikutti heidän valmistamansa ja tutkimansa hartsin sitomiskykyyn. Buchmeiser *et al.*¹ puolestaan määrittivät omalle hartsilleen optimi pH:ksi 5,3 - 5,5. Mohammedi *et al.*¹⁴ totesivat europiumin erottumisen paranevan korkeampaa pH:ta käytettäessä kun apuaineena käytettiin 0,1 M natriumnitraattiliuosta. Ilman apuainetta Eu erottuminen oli heikkoa. Tutkijoiden mukaan kuitenkin pH 3:a korkeammassa pH:ssa Eu erottuminen ei enää merkittävästi kasvanut. Eu(III) kokee korkeaa affiniteettia ligandina käytettyyn Cyanex 272 happoryhmiin, mikä selittänee pH:n vaikutusta reaktioon. Tutkijat kuitenkin huomasivat, että ligandin määrää lisäämällä liuoksessa Eu saatiin erotettua alhaisessakin pH:ssa.^{1,46}

Hartsi voi sitoa itseensä kaikkia REE:ja tai vain osaa niistä. Hartsin ja REE:ien vuorovaikutus voi tapahtua esimerkiksi heikon kompleksidoksen avulla. Tällöin kompleksin pitää kuitenkin olla tarpeeksi vahva, jotta se saadaan erotettua liuoksesta. REE:ien talteenotossa käytettävät hartsit ovat joko vahvoja tai heikkoja emäksiä, jotka toimivat anioninvaihtajina, tai vahvoja tai heikkoja happoja, jotka toimivat kationinvaihtajina. Heikot emäksiset anionin vaihtajat voivat olla primäärisiä amiini ryhmiä, ja vahvat emäksiset anionin vaihtaja hartsit voivat olla kvaternäärisiä amiineja tai sen kaltaisia funktionaalisia ryhmiä. Primääriset aminoryhmät voivat koordinoitua raskaaseen metalli-ioniin, sillä aminoryhmällä on Lewisin-emäs luonnetta. Aminoryhmän koordinoitavuuden saattaa kuitenkin estää liuoksen happotausta. Happotaustan vaikutuksesta koordinoivaryhmä voi täysin protonoitua happoliuoksissa. Primääriset ja tertiääsidet aminoryhmät muuttuvat kvaternäärisiksi ammoniumioneiksi deaktivoiden niiden kompleksin muodostuskyvyn.^{52,1}

Rikkihappotaustassa REE:t eivät juurikaan sitoudu anioninvaihtaja hartsiin, sillä REE:t eivät helposti muodosta anionisia komplekseja yksinkertaisten epäorgaanisten ligandien, kuten sulfaattien, kanssa. Tästä syystä anioninvaihtaja hartsia on tutkittu uraanin ja toriumin talteenotossa REE:ista. REE:t sitoutuvat hyvin vahvoihin happoihin, jotka toimivat kationinvaihtajina, verrattuna toriumiin ja uraaniin. Uraani ei sitoudu vahvoihin happoihin rikkihappotaustassa, sillä uraani on anioninen tässä ympäristössä. Tämä selittää myös uraanin sitoutumisen anioninvaihto hartsiin. Vahvoilla hapoilla, jotka toimivat kationinvaihtajina, ei ole kompleksin muodostuskykyä, ja tästä syystä ne eivät sovellu uraanin ja toriumin erotteluun REE:ista. Kationinvaihtajina toimivat heikkohappoiset hartsit omaavat erittäin heikon kyvyn tai eivät pysty lainkaan sitomaan happoliuoksista metalleja. Syynä on niiden suuri affiniteetti vetyioneja kohtaan.⁵²

Ligandien ominaisuuksien lisäksi lämpötilalla voidaan vaikuttaa granuloiden sitomiskykyyn, kuten Mohammedi *et al.*¹⁴ havaitsivat omassa tutkimuksessaan. Lämpötilalla on vaikutusta esimerkiksi europiumin adsorptioon ja sen erottelemiseen käytettävään aikaan. Korkeampaa lämpötilaa käyttämällä, saatiin tehostettua europiumin adsorptiota. Termodynaamisen analyysin perusteella tutkijat pystyivät päättämään vallitsevan sitoutumisen olevan kemisorptio.

Yksityiskohtaisella reaktion tutkimisella voidaan määrittää ligandin ja REE-kationin suhdetta. Esimerkiksi europium(III):n sitoutuminen Cyanex 272:een viittaa Eu(III)L_3 muodostumiseen. Tätä käsitystä vahvistaa se, että europiumin varaus on +3 ja ligandin vain -1. Täten tarvitaan kolminkertainen määrä ligandeja europiumin sitomiseen. Mohammedi *et al.*¹⁴ tekemässä tutkimuksessa he havaitsivat myös sitoutumista, joka viittaisi $\text{Eu}_2\text{L}_3\text{X}_3$ rakenteeseen. Tällaisessa rakenteessa X voisi olla nitraatti tai jokin muu anioni, joka on liuoksessa. Tutkimuksessa havaittiin eroja lantanidien erottumisessa. Lutetium(III) ja europium(III) adsorpoituvat erittäin nopeasti liuoksesta, mutta lantaani(III) tarvitsee vähintään 1 h ennen kuin se saadaan otettua kunnolla talteen. Tämä saattaa johtua siitä, että lantaani(III) muodostaa La_2L_6 rakenteen ja tarvitsee sen takia enemmän aikaa erottuakseen.¹⁴

Granuloiden käyttökelpoisuuteen vaikuttaa niiden REE:ien sitomiskyky. Erilaisten granuloiden käytettävyyttä analysoitaessa tulee tietää, kuinka paljon granulat voivat sitoa itseensä REE:ja. Buchmeiser *et al.*¹ tutkimaan hartsin todettiin pystyvän sitomaan itseensä 20 mg metalli-ioneja/g hartsia. Mohammedi *et al.*¹⁴ ovat raportoineet käyttämänsä granulan pystyvän sitomaan itseensä europiumia 43 mg/g, lutetiumia 44 mg/g ja lantaania 38 mg /g.

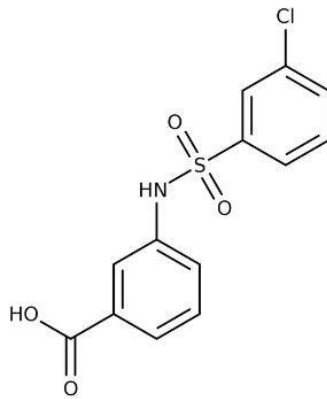
Sitomiskyvyn lisäksi granuloiden käytettävyyteen vaikuttaa niiden tarvitsema reaktioaika, jotta niillä pystytään keräämään REE:ja liuoksista. Joidenkin tutkimuksien⁵³ mukaan tämä reaktio voi olla erittäin nopea, esimerkiksi 1 min.

REE:t voidaan pestä pois granuloista käyttämällä esimerkiksi happoja. Nishihama *et al.*⁵¹ valmistamasta mikrogranuloista saatiin REE:t erotettua käyttämällä vetykloridia.

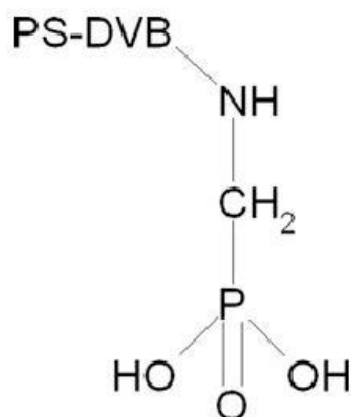
Hatsin käytössä on myös omat haasteensa. Tiheydeltään pienet hartsit saattavat kellua liuoksen pinnalla, jolloin niiden vuorovaikutus liuoksessa olevien metalli-ionien kanssa on heikompaa.⁴⁶

4.2.5.3. Amberlite IR120 H harts

Amberlite IR120 H harts on kationinvaihtoharts, joka on heikkohappo (kuva 6). Funktionaalisenä ryhmänä hartsissa toimii sulfonihapporyhmä. Tukimateriaalina hartsissa on käytetty styreenin ja divinyylibentseenin yhdistelmä polymeeriä. Hartsin toimintakyky säilyy aina 135 °C asti, pH välillä 0,4 - 5 ja kontakti aikana tulisi käyttää vähintään 30 min. Hartsia voidaan käyttää esimerkiksi vesinäytteiden mineraalien poistamiseen. Käytön jälkeen hartsia voidaan regeneroida käyttämällä vetykloridia tai rikkihappoa.^{54,53}



Kuva 6. Amberlite IR120 rakenne.⁵⁵



Kuva 7. Lewatit TP260 vetymuodon rakenne.⁵⁶

4.2.5.4. Lewatit TP260 hartsi

Lewatit TP260 on huokoinen ja amfoteerinen kationinvaihtohartsi, jonka kelatoivana funktionaalisenä ryhmänä toimii aminometyylifosfonihappo (kuva 7). Tukimateriaalina Lewatit TP260 hartsissa on käytetty styreeni-divinyylibentseeniä. Lewatit TP260 on heikosti hapan hartsi, jonka avulla voidaan selektiivisesti ottaa talteen maa-alkalimetalleja. Lewatit TP260 toimintaan vaikuttaa, minkälainen liuoksen pH on. Hartsia voidaan käyttää laajalla pH välillä, jonka valmistaja on ilmoittanut olevan 1 - 12. Hartsi kestää lämmitystä aina 80 °C asti. Käytön jälkeen Lewatit TP260 tulee regeneroida soodaliuoksessa.^{57,56}

Lewatit TP260 vetymuotoa on käytetty uraanin poistoon liuoksesta. Hartsin kyky sitoa itseensä uraania on parhaimmillaan pH:ssa 4. Mitä kauemmin hartsin annetaan reagoida uraania sisältävän liuoksen kanssa, sitä paremmin hartsi sitoo itseensä uraania. Kahden tunnin kontaktiajan jälkeen uraanin pitoisuus on vakioitunut, eikä hartsi pysty sitomaan itseensä enempää uraania. Abderrahim *et al.*⁵⁸ havaitsivat uraanin talteenoton tutkimuksessaan, että natriumin määrällä on vaikutusta uraanin talteenottoon. Mitä enemmän liuoksessa on natriumia, sitä vähemmän saadaan uraania otettua talteen liuoksesta.⁵⁹

4.3. Metalloterminen pelkistys

Metallotermissessä pelkistyksessä REE:ien fluorideja sekoitetaan kalsium metallin kanssa tantaaliupokkaassa. Upokasta kuumennetaan korkeassa lämpötilassa, kuten 1400 °C:ssa, induktiivisesti ja pelkistetään noin 100 °C lämpötilassa. Lantanoidit kerääntyvät upokkaan pohjalle raskaampana aineena ja kalsiumfluoridi jää upokkaan pinnalle. Menetelmää käytetään

lähinnä kevyiden REE:ien valmistuksessa, sillä raskaita REE:ja käsiteltäessä pelkistettävä metalli on puhdistettava tyhjiötilauksella.⁹

4.4. REE:ien talteenotto käyttäen vaahdotusta

Rautaoksidisilikaattien yhteydestä voidaan löytää REE:ja. Kun REE:ja otetaan talteen, voidaan talteenotossa käyttää apuna gravitaation perustuvaa erottelua, magneettista erottelua, sähköistä erottelua ja vaahtoemissiota. REO:ien, eli harvinaisten maametallioksidien, vaahdotuksessa käytetään rasvahappoja, kuten oleiinihappoa, natriumoleaattia, linoleiinihappoa tai hydroksylaatteja. Vaikka vaahdotuksella saadaankin kerättyä REO:t talteen, sitä ei ole laajennettu teollisuuteen asti vielä.⁶⁰

Abaka-Wood *et al.*⁶⁰ ovat tutkineet REO:ien talteenottoa rautaoksidisilikaateista vaahdotustekniikalla. Tutkimuksessa käytettiin natriumoleaattia ja Aerofloat 6494:ää liuotinkerääjinä, tärkkelyksen ja natriumsilikaatin toimiessa depressantteina. Tutkijoiden mukaan REO:ien talteenotto on tehokkainta käyttämällä pH:ta 9, mutta REO:en kerääminen onnistuu pH välillä 3-9. Vaahdotustekniikalla tutkijat pääsivät jopa 90 % saantoihin.

4.5. REE:ien puhdistaminen epäpuhtauksista

REE-materiaalin arvoon vaikuttaa suoraan se, kuinka puhtaaksi se saadaan. Alumiini, kalsium ja rauta ovat epäpuhtauksia, joita on yleensä vaikea saada erotettua REE:ista. Kun REE:ja otetaan talteen kiviaineksista, haasteena on muiden metallien suuri pitoisuus, joka voi olla jopa 1000-kertainen REE:ihin verrattuna.^{61,1}

Ionivaihdettua vettä ja ammoniumnitraattia voidaan käyttää epäpuhtauksien poistoon orgaanisesta faasista. Veden avulla voidaan poistaa jopa 80 % kalsiumista, 30 % magnesiumista, 27 % raudasta ja 15 % fosforista. Pesun yhteydessä kuitenkin voidaan menettää arvokkaita REE:ja.³

Sahin *et al.*⁴⁹ tekemän tutkimuksen mukaan ionisia nesteitä voitaisiin hyödyntää REE:ien puhdistuksessa. He havaitsivat, että HmimHSO_4 :n eli metyyli-imidatsoliumvetysulfaatin avulla voidaan ottaa liuoksesta talteen rautaa ja mangaania käyttämällä saostusjauheita. REE:ien saostuminen liuoksesta oli vähäistä, mutta tutkijoiden mukaan osa REE:ista saostui liuoksesta pois sulfaatteina. Tutkijoiden käyttämä metyyli-imidatsoliumvetysulfaatti soveltuu perusmetallien erottamiseen, mutta ei kuitenkaan alumiinin poistoon. Tutkijat havaitsivat, että

saostusjauheiden partikkelikoolla, reaktioajalla ja lämpötilalla oli vaikutus REE:ien saostukseen. Lyhyellä reaktioajalla, alhaisella lämpötilalla ja suurella partikkelikoolla mahdollisesti voitaisiin poistaa epäpuhtauksia liuoksesta.⁴⁹

D2EHPA ja Cyanex 272 soveltuvat koboltin ja nikkelin erottamiseen lievästi happamissa olosuhteissa tai neutraalissa sulfaattitaustassa. Cyanex 272 sopii parhaiten nikkelin ja koboltin erottamiseen, sillä se on selektiivisin edellä esitetyistä vaihtoehdoista, ja sillä saadaan kerättyä koboltti talteen. pH:ssa 4,5 erottuminen saadaan tehtyä hyvällä saannolla. Koboltti ja nikkeli saadaan eroteltua käyttämällä neste-neste -uutossa 20 til-% Cyanex 272:a, joka on liuotettu kerosiiniin.³⁷

Wang *et al.*⁶¹ tutkivat, miten alumiini saataisiin erotettua REE:ista. Heidän mukaansa OPIPA:a eli oktyylifenoli-isopropionihappoa voitaisiin käyttää alumiinin erottamiseen REE:ista. pH:lla ja protonien konsentraatiolla voidaan vaikuttaa reaktion tasapainoon ja alumiinin erottamiseen. Parhaiten alumiini erottuu liuoksesta käyttämällä pH arvoa 3. Alumiinin erottuminen liuoksesta johtuu alumiinin ja OPIPAn O-H ja C=O ryhmien välisestä vuorovaikutuksesta. Saippuoitumisella pystytään edesauttamaan alumiinin sitoutumista OPIPA:an. pH:n kohotessa alumiini pystyy sitoutumaan S-OPIPA:n –COOH ryhmiin. S-OPIPA sitoo itseensä alumiinin lisäksi Nd(III) ja Y(III), mikäli niiden konsentraatio on lähes yhtä suuri kuin alumiinin. S-OPIPA:lla on suurempi affiniteetti alumiiniin kuin REE:ien kanssa. Mikäli REE:ien pitoisuudet ovat pienet ja alumiinin pitoisuus suuri, S-OPIPA:a voitaisiin käyttää alumiinin poistoon. Optimiolosuhteissa tutkivat pääsivät 86,43 % saantoon 99,69 % puhtaudella.⁶¹

Paulino *et al.*⁴³ havaitsivat tutkimuksessaan, että natriumia ja alumiinia voidaan kerätä haihdutus/kiteytys ja saostusvaiheiden avulla. Heidän mukaansa paras tapa saostaa alumiinia on käyttää natriumhydroksidia, jolloin alumiini saostuu alumiinihydroksidina. Natriumin ja alumiinin tutkijat keräsivät sulfaatteina. Koska natrium saostuu alumiinia helpommin sulfaattina, natrium voidaan poistaa ensin ja tämän jälkeen kerätä alumiininatriumsulfaattia.

4.5.1. Uraanin ja toriumin erottelu REE:ista

Maa-aines, joka sisältää REE:ja, sisältää yleensä myös uraania, toriumia ja rautaa. Toriumin voidaan poistaa REE:ista käyttämällä Cyanex 272 ja Cyanex 302 miedossa typpihappotaustassa. Väkeviä typpihappoliuoksia käytettäessä toriumin erottuminen on heikompaa. Cyanex 272 pystyy sitomaan itseensä toriumin lisäksi rautaa ja yttriumia. Nasab *et al.*⁴⁰ tutkivat toriumin erottamista REE:ista käyttäen Cyanex 272. He havaitsivat, että

alkuaineiden uuttumismäärä kasvoi järjestyksessä lantaani(III) < cerium(III) < yttrium(III) < rauta(III) < torium(IV). Täten, varauksen ja säteen suhteen (z/r) kasvaessa uuttuminen paranee. Tutkijoiden mukaan Cyanex 302 on tehokkaampi kuin Cyanex 272 yttriumin ja toriumin erottelemisessa. Vastaava trendi muiden lantanidien osalta on juuri toisinpäin. Kun torium on saatu erotettua Cyanex 272 faasiin, se voidaan ottaa talteen käyttämällä 1 M rikkihappoa ja $2,7 \cdot 10^{-4}$ M EDTA-liuosseoksella.^{62,40}

Cyanex 302 ja Cyanex 272 lisäksi TBP:tä voidaan käyttää toriumin erottelemiseen REE:ista. TBP ei kuitenkaan ole niin tehokas erottelussa kuin Cyanex272 tai Cyanex302. Toisin kuin Cyanex-liuokset, TBP:tä käytettäessä väkevää typpihappoa tulisi käyttää. Väkevissä happo-olosuhteissa REE:t saadaan kerättyä TBP faasiin toriumin jäädessä veteen.⁴⁰

REE:ja voidaan ottaa talteen myös ydinvoimaloiden uraanijätteistä. REE:t voidaan erottaa toriumista ja uraanista nesteuuton avulla. Ydinvoimaloiden jäte sisältää uraanin, toriumin ja REE:ien lisäksi kalsiumia, alumiinia, fosforia, rautaa, piitä ja rikkiä. REE:ien erottelussa uraanista ja toriumista voidaan käyttää amiineja. Tertiääriset amiinit, kuten Alamine 336, ovat erittäin selektiivisiä uraanin uutossa ja primääriset amiinit puolestaan toriumin uutossa. Kun Amaral *et al.*²² tutkivat ydinvoimalan uraanijätettä he havaitsivat, ettei pH vaikuttanut toriumin poistoon. Tutkijat tosin käyttivät tutkimuksessaan vain pH väliä 0,5 - 1,7. Käytetyn pH:n havaittiin kuitenkin vaikuttavan raudan määrään liuoksessa.²²

4.6. REE:ien erottelu toisistaan

Lantaani(III) ja yttrium(III) ovat vaikeasti erotettavissa toisistaan niiden samanlaisten kemiallisten ominaisuuksien takia. Nasab *et al.*⁴⁰ mukaan Cyanex 272 ja TBP olisivat kuitenkin liuoksia, joilla yttrium(III) ja lantaani(III) voitaisiin erottaa toisistaan, Cyanex 272:n ollessa liuoksista parempi. D2EHPA:lla saadaan yttrium erotettua Cyanex 272-liuoksesta. D2EHPA:lla voitaisiin myös erottaa lantaani ja cerium toisistaan.⁴⁰

Cerium poikkeaa muista REE:ista, sillä se hapettuu hapetusluvulle neljä. Tätä ominaisuutta hyödyntämällä cerium voidaan erottaa muista REE:ista. REE:ien liuoksesta cerium voidaan kaliumpermanganaattia ja natriumkarbonaattia käyttäen saostaa kloridipitoisesta taustasta. Ceriumin talteenoton kannalta pH 3 on optimaalisin huomioiden saannot ja epäpuhtauksien pitoisuudet. Ceriumin talteenottoon vaikuttivat eniten REEkloridi liuoksen pH, saostuksessa käytetty pH ja kaliumpermanganaatin ylimäärä. Edelleen ceriumia voidaan jatkojalostaa käyttämällä oksaalihappoa ja ammoniumhydroksidia mangaanin poistamiseksi ceriumista.⁶²

4.7. REE:ien saostus

Kun REE:t yritetään saostaa liuoksesta, pH:lla voidaan säädellä, kuinka hyvin saostus tapahtuu. Perämäen¹³ tekemän väitöskirjatutkimuksen perusteella REE:t ovat optimaaliset saostaa pH välillä 2 - 4,5. REE:ien saostuminen alkaa, kun pH arvo nousee yli 1. Mutta jos pH:ta nostetaan liikaa, alkavat jo saostuneet REE:t liukenemaan takaisin liuokseen. Joidenkin REE:ien kohdalla voi olla poikkeavia käytöksiä, kuten scandiumin kohdalla pH:lla ei ollut samanlaista vaikutusta kuin muihin REE:ihin. Taggart *et al.*¹⁵ ovat myös havainneet pH:n vaikutuksen REE:ien talteenottoon. Heidän tekemänsä tutkimuksen perusteella REE:ien saostumisen havaittiin olevan suoraan verrannollisia vetyionien konsentraatioon.^{13,15}

Kun maa-aines on saatettu liuosmuotoon, REE:t voidaan saostaa natriumin kanssa kaksoissulfaatteina ($\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) käyttämällä natriumsulfaattia. Tällainen natriumREEsuola on yleensä niukkaliukoinen happoliuoksissa. Jotta REE:t saataisiin liuotettua takaisin liuokseen, kaksoissulfaatti muutetaan liukenevaksi yhdisteeksi, kuten REEhydroksidiksi, mikä voidaan tehdä käyttämällä natriumhydroksidia. Koska REE:ien kemialliset ominaisuudet ovat hyvin samanlaisia, niiden erottelu toisistaan on vaikeaa. Liuoksessa ollessaan REE:t ovat yleensä kolmenarvoisia kationeina. REE:ien lisäksi saostuksen yhteydessä saostuu yleensä urania ja toriumia, sillä REE:ien saostus ei ole selektiivistä. Täten uraanin ja toriumin pitoisuuksia REE:ien talteenotossa olisi syytä tarkkailla.^{62,15}

Laboratoriotutkimuksien tukena voidaan käyttää tietokoneohjelmia hyödyksi. Esimerkiksi Moldoveanu ja Papangelais⁶³ tutkivat lantanidien saostumista ja liukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä, lämpötilaa ja pH:ta, tietokoneohjelman avulla sulfaatti- ja kloridiliuoksissa. Tutkijat käyttivät lantanidia REE-ionien edustajana mallinnuksessa. Tutkijat havaitsivat, että lantaanin vuorovaikutus kloridien kanssa on heikkoa, joten REE:ien reaktiota kloridin kanssa ei tarvitse huomioida. Lantanidin reaktio sulfaatin kanssa on sen sijaan tärkeä reaktio, kun liuoksen pH on neutraali tai hapan.

4.7.1. Saostus sulfaatteina

Lantanidien hydrolysoituminen saadaan aikaan esimerkiksi, kun käytetään cesiumsulfaattiliuosta pH:n ollessa yli 7. Tällöin cesium(I) vaihtaa paikkaa 80 - 90 %:sti REE-ionien kanssa. Muita kationeja, joita Moldoveanu ja Papangelais⁶³ käyttivät tutkimuksessaan, olivat ammonium, natrium ja litium. Tutkijat havaitsivat, että kationien vaihtopotentiali

pieneni järjestyksessä cesium(I) > ammonium > natrium > litium, olipa liuotin tausta sulfaattinen tai kloridinen. Kloridiliuoksessa saannot jäivät heikommiksi epästabiilimpien kompleksi-ionien muodostumisen takia. Vaikka cesiumin todettiin olevan voimakkaampi kationin vaihtaja, tutkijoiden mukaan ammoniumsulfaatti on kaikista soveltuvien liuotien REE:ien talteenottoon savesta.⁶³

4.7.2. Saostus oksalaatteina

Kun REE:t on saatu eroteltua toisista aineista, REE:t saostetaan yleensä käyttämällä oksaalihappoa. REE:ien ollessa orgaanisessa faasissa, voidaan oksaalihapolla saostaa REE:t suoraan tästä faasista oksalaatteina. Reaktiota voidaan kuvata seuraavalla reaktioyhtälöllä:



Saostetut REEoksalaatit voidaan kalsinoida uunissa 850 – 900 °C lämpötilassa, jolloin saadaan REEoksidoja. Oksaalihapon avulla tapahtuvan saostuksen haittapuolena on se, että REE:ien saostuksen yhteydessä muodostuu myös kalsiumoksalaattia suurissa määrin. Tämä johtuu siitä, ettei saostus ole selektiivistä. Lisäksi koboltti ja nikkeli saattavat saostua oksalaatteina, jos niitä ei ole aikaisemmin poistettu liuoksesta. Oksalaateista voidaan poistaa epäpuhtauksia käyttämällä 2-propanolia. Tämä tulisi tehdä ennen oksalaattien kalsinoimista.^{3,13,37}

Mikäli oksalaattisuoloja ei pestä kunnolla ennen uunissa kalkitsemista, voi kalkitsemisen aikana muodostua REEfosfaatteja, sekä karbonaatti- ja oksalaattisuoloja. REEfosfaatit voivat muodostua, kun orgaanisena liuottimena käytetty fosfaattipohjainen liuotin reagoi REE:ien kanssa lämmityksen aikana. Karbonaatti- ja oksalaattisuoloja puolestaan muodostuu, mikäli näytettä ei ole kunnolla kalsittu.⁶⁴

REO:ien puhtauteen voidaan vaikuttaa myös saostuksessa käytettävän oksaalihapon pitoisuudella. Jorjanin ja Shahbazin³ mukaan oksaalihapon pitoisuuden kasvaessa REO:ien puhtaus kasvaa, kunnes saavutetaan 10 % raja-arvo. Tämän jälkeen oksaalihapon lisäämisellä ei juurikaan ole vaikutusta. Tutkijoiden mukaan orgaanisen ja oksaalihapon optimaalinen suhde on 1:1.³

Kumari *et al.*³⁰ tekemän tutkimuksen perusteella korkeampaa lämpötilaa käyttämällä voidaan vaikuttaa mahdollisen rautaoksidin muodostukseen, mikäli rautaa on jäänyt näytteeseen. Mitä korkeampaa lämpötilaa käytetään, sitä vähemmän rautaoksidia muodostuu.

Kokeellinen osuus

5. Tutkimuksessa käytetty laitteisto, mittaussparametrit sekä reagenssit

Kaikista näytteistä määritettiin alkuainepitoisuudet käyttämällä Perkin Elmerin Optima 8300 ICP-OES eli induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri –laitteella. ICP-OES määrittämiseen valittiin ne alkuaineet, joiden pitoisuus oli suurin akkumateriaalissa, ja REE:t, joiden kerääminen Ni-MH akuista voisi olla taloudellisesti kannattavaa. ICP-OES mittauksilla seurattiin kuparin, arseenin, kadmiumin, mangaanin, sinkin, koboltin, raudan, nikkelin, galliumin, germaniumin, lantaanin, ceriumin, praseodyymin, neodyymin, yttriumin, samariumin ja erbiumin pitoisuuksia. ICP-OES määrittämisessä käytettiin taulukon 3 mukaisia standardeja, taulukon 4 mukaisia mittaussparametrejä ja taulukoissa 5, 6 ja 7 lueteltuja mittausaallonpituuksia. Aksiaalista mittaussuuntaa käytettiin kuparin, arseenin, kadmiumin, sinkin, galliumin, germaniumin, praseodyymin, neodyymin, yttriumin, samariumin ja erbiumin mittauksissa. Radiaalista mittausta käytettiin mangaanin, koboltin, raudan, nikkelin, lantaanin ja ceriumin mittauksissa. Taulukon 3 standardeista perusmetalleille ja REE:ille tehtiin kolme omaa standardia eli ICP-OES mittauksissa käytettiin siis yhteensä seitsemää standardia, sillä alkuainestandardien lisäksi käytettiin nollastandardia, jossa oli pelkkä happotausta. Taulukoissa 5, 6 ja 7 olevat mittausaallonpituudet, jotka ovat sulkeissa, olivat mittauksen alussa määrittämisissä mukana. Kuitenkin mittauksien edetessä kyseisillä aallonpituuksilla oli liikaa häiriötä tai intensiteetit olivat liian alhaisia, jolloin luotettavia määrittämiä ei saatu tehtyä. Täten nämä aallonpituudet on jätetty pois analysoinnista. Eri mittausaallonpituuksilla saadut tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan, joten mittausaallonpituuksien keskimääräistä pitoisuutta pidettiin näytteen todellisena pitoisuutena. Kaikki tulokset on siis laskettu aallonpituuksien keskimääräisenä pitoisuutena, huomioimatta sulkeissa olevien aallonpituuksien tuloksia. Työssä käytetyt reagenssit on esitettyä taulukossa 8.

Taulukko 3. ICP-standardien pitoisuudet

Alkuaine	std1	std2	std3
Ni	3	30	300
Co, Fe, La, Ce	0,5	5	50
Cu, As, Cd, Mn, Zn, Pr, Nd	0,1	1	10
Y, Sm	0,05	0,5	5
Ga, Ge	0,02	0,2	2
Er	0,01	0,1	1

Taulukko 4. ICP-OES analyysissä käytetyt mittausparametrit

Plasman teho	1500 W
Plasman virtausnopeus	8 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l/min
Nebulisaattorikaasun virtausnopeus	0,6 l/min

Taulukko 5. Mitattujen alkuaineiden ensimmäiset mittausaallonpituudet määrittämis- ja toteamisrajoineen

Alkuaine	1. Mittausaallon pituus (nm)	R	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)
Cu	327,393	1,0000	0,016	0,054
As	188,979	1,0000	0,017	0,055
Cd	228,802	0,9999	0,064	0,212
Mn	257,372	1,0000	0,003	0,009
Zn	206,200	0,9999	0,070	0,233
Co	228,616	1,0000	0,045	0,149
Fe	238,204	0,9999	0,746	2,486
Ni	231,604	1,0000	0,494	1,646
Ga	417,206	0,9999	0,012	0,041
Ge	209,426	0,9999	0,047	0,155
La	408,672	1,0000	0,077	0,256
Ce	413,764	1,0000	0,090	0,298
Pr	390,844	1,0000	0,020	0,068
Nd	406,109	1,0000	0,032	0,105
Y	371,029	1,0000	0,016	0,055
Sm	359,260	1,0000	0,007	0,025
Er	337,271	1,0000	0,003	0,009

Taulukko 6. Mitattujen alkuaineiden toiset mittausaallonpituudet määrittys- ja toteamisrajoineen

Alkuaine	2. Mittausaallonpituus (nm)	R	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)
Cu	(324,752)	1,0000	0,024	0,081
As	(193,696)	1,0000	0,030	0,101
Cd	214,440	0,9999	0,0827	0,276
Mn	259,372	1,0000	0,003	0,010
Zn	213,857	0,9999	0,078	0,259
Co	238,892	1,0000	0,007	0,025
Fe	239,562	0,9999	0,734	2,446
Ni	221,648	1,0000	0,772	2,572
Ga	294,364	0,9999	0,013	0,044
Ge	265,118	0,99999	0,009	0,031
La	379,478	1,0000	0,068	0,227
Ce	418,660	0,99999	0,198	0,660
Pr	414,311	0,99999	0,043	0,142
Nd	(401,225)	1,0000	0,026	0,086
Y	324,227	1,0000	0,010	0,032
Sm	(442,434)	0,9999	0,160	0,533
Er	349,910	1,0000	0,001	0,004

Taulukko 7. Mitattujen alkuaineiden kolmannet mittausaallonpituudet määrittys- ja toteamisrajoineen

Alkuaine	3. Mittausaallonpituus (nm)	R	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)
Cd	226,502	0,9999	0,070	0,234
Mn	260,568	1,0000	0,005	0,018
Co	230,786	1,0000	0,008	0,028
Fe	259,939	0,9999	0,737	2,455
Ni	232,003	1,0000	0,674	2,247
Ce	413,380	1,0000	0,036	0,118

Taulukko 8. Tutkimuksessa käytetty näyte, kemikaalit sekä niiden puhtaus ja toimittajat

Kemikaali	Toimittaja	Puhtaus
riikkihappo	Honeywell	95,0 - 97,0 %
vetykloridi	Honeywell	≥ 37 %
typpihappo	Honeywell	≥ 65 %
tiourea	Merck	99 %
metallien perusliuokset	Perkin Elmer	certipur
akkumurska	Akkuser	-

Muita mittauksissa käytettyjä laitteita olivat CEM Mars 6 one touch mikroaaltouuni, Thermo Scientific ORION STAR A111 pH-mittari, RADWAG AS 220/C/2 vaaka sekä Denver Instruments APX-200 vaaka.

6. Kokonaispitoisuuden määrittäminen mikroaaltouunihajotuksella

Mikroaaltouunihajotuksella pyrittiin hajottamaan koko näyte ja määrittämään REE:ien ja muiden tutkimuksessa seurattujen metallien kokonaispitoisuudet akussa. Mikroaaltouunihajotuksessa käytettiin rikkihapon sijasta kuningasvettä, sillä laitteistoon ei saanut laittaa rikkihappoa. Mikroaaltouunihajotuksessa käytettiin 0,5 g Ni-MH akkumursketta, joka liuotettiin 12 ml:aan kuningasvettä.

Mikroaaltouunihajotuksessa hajotusohjelmana käytettiin 2 SER PCB ohjelmaa, jossa ramp-aikana käytettiin 20 minuuttia ja hold-aikana 15 min. Lämmitys oli säädetty 200 °C:een, lämpötilan hälytysraja-arvo oli 225 °C ja teho 290-1800 W.

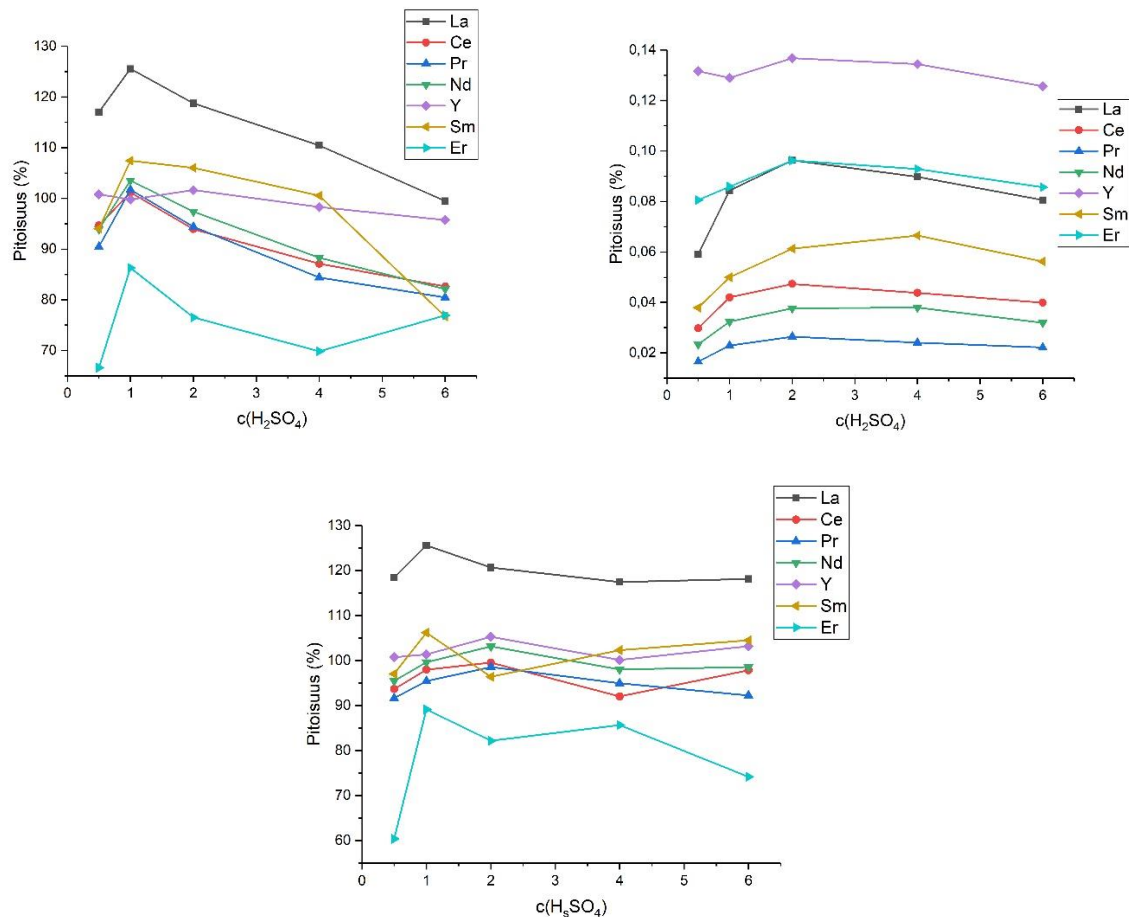
Mikroaaltouunihajotuksessa koko näyte saatiin liuotettua, joten saatuja alkuainepitoisuuksia voidaan pitää näytteen todellisina pitoisuuksina. Taulukossa 9 on esitettyä mikroaaltouunihajotuksella saadut tulokset akkumateriaalin alkuainepitoisuuksista milligrammoina kohti yhtä kiloa akkua.

Taulukko 9. Akkumateriaalin alkuainepitoisuudet kilossa akkua

Alkuaine	pitoisuus (mg/kg)	Alkuaine	pitoisuus (mg/kg)	Alkuaine	pitoisuus (mg/kg)
Cu	12 685	Fe	143 332	Pr	7 457
As	4 761	Ni	460 239	Nd	17 871
Cd	4 279	Ga	2 144	Y	1 473
Mn	23 384	Ge	190	Sm	2 329
Zn	10 881	La	86 499	Er	308
Co	73 008	Ce	44 447		

7. Liuotusolosuhteiden optimointi

Tutkimuksen aluksi pyrittiin määrittämään parhaimmat rikkihappoliuotusolosuhteet Ni-MH akuille, joissa saataisiin kerättyä mahdollisimman hyvin REE:ja talteen. Eri väkevyisiä rikkihappoliuoksia käyttämällä pyrittiin määrittämään optimaalisin happokonsentraatio akkunäytteelle. 0,5 g akkunäytettä liuotettiin 10 ml tutkitun väkevyyseen rikkihappoliuokseen. Vertailumenetelminä käytettiin magneettisekoittajalla tapahtuvaa sekoitusta ja 60 °C:sta lämmitettyä ultraäänihajotusta. Ultraäänihajotuksessa käytettiin pidempää liuotusta, joka kesti 4 h, ja lyhyempää liuotusta, jossa tehtiin kuusi kolmen minuutin hajotussykliä. Lyhyessä ultraäänitestissä näytteitä sekoitettiin jokaisen syklin välillä. Sekoituksellisessa liuotuksessa liuotusaikana käytettiin 4 h. Koska näytteet eivät kokonaan liuenneet, kummallakaan menetelmällä, kiinteä näyte erotettiin nesteestä suodattamalla.

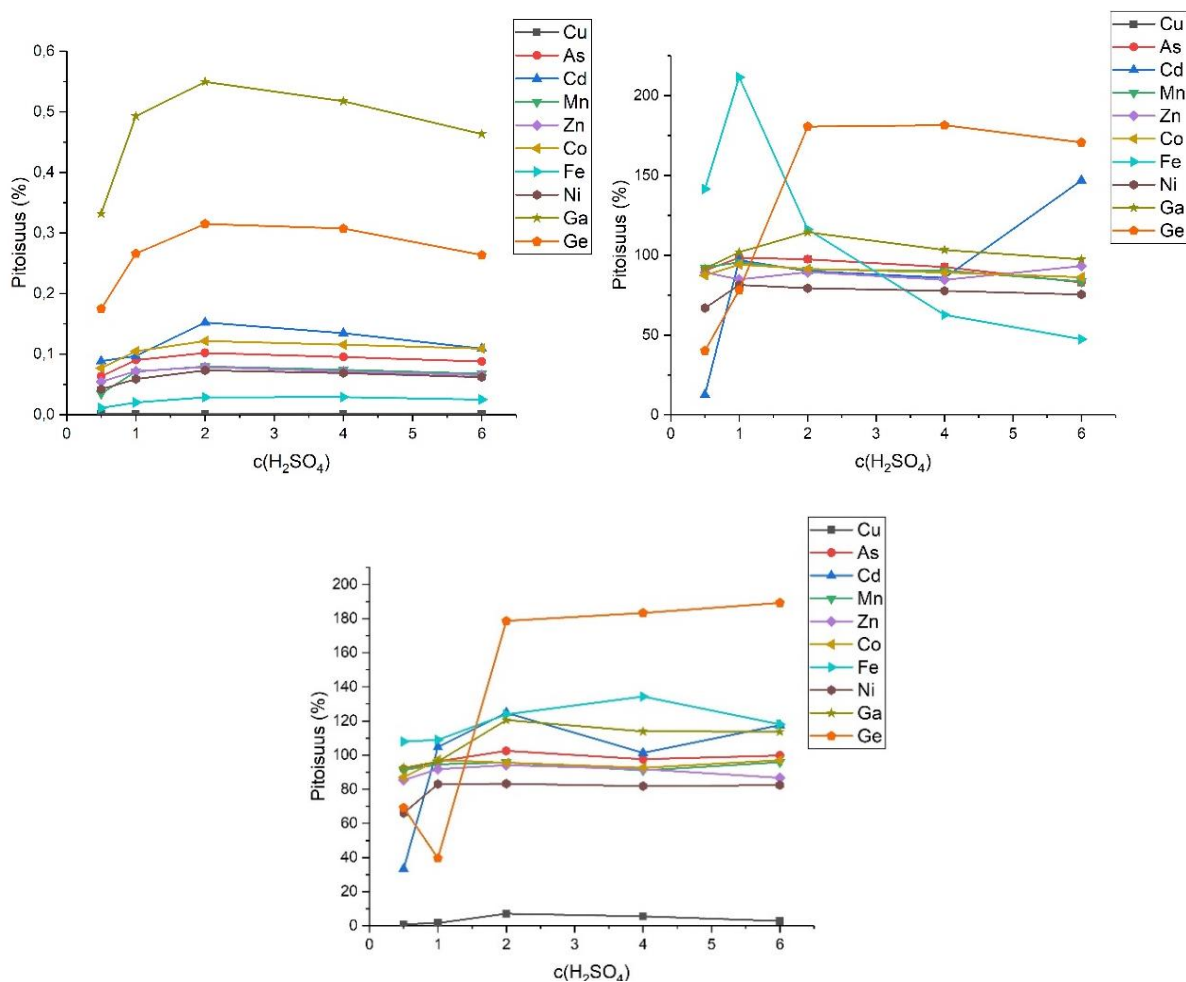


Kuva 8. Happopitoisuuden ja menetelmän vertailu REE:ien osalta. Vasemmalla ylhäällä sekoituksella tapahtuva liuotus, oikealla ylhäällä lyhyellä ultraäänellä tapahtuva liuotus ja alimpana pidemmällä ultraäänellä tapahtuva liuotus.

Liutusmenetelmien tehokkuuden arvioinnissa käytettiin hyödyksi mikroaaltounihajotuksella saatuja tuloksia. Näitä tuloksia on käytetty REE:ien todellisena pitoisuutena näytteessä. Muita liutusmenetelmiä on verrattu mikroaaltouunilla saatuihin tuloksiin. Eri happokonsentraatioiden alkuainepitoisuudet laskettiin vertaamalla mikroaaltounihajotuksen pitoisuuksiin (kuvat 8 ja 9). Laskuissa käytettiin pitoisuudelle yhtälöä:

$$pitoisuus(\%) = \frac{m_{\text{vertailu}}}{m_{\text{mikro}}} \cdot 100 \%$$

1 M rikkihappoliuos tuotti parhaimmat REE:ien saannot, joten se valittiin parhaimmaksi liuottimeksi. Jatkomäärittelyssä on käytetty 1 M rikkihappolla liuotettua näytettä.



Kuva 9. Happokonsentraation ja menetelmän vertailu perusmetallien osalta. Vasemmalla ylhäällä sekoituksella tapahtuva liuotus, oikealla ylhäällä lyhyellä ultraäänellä tapahtuva liuotus ja alimpana pidemmällä ultraäänellä tapahtuva liuotus.

7.1. Ioninvaihtoon perustuva REE:ien talteenotto

Erilaisten granuloiden REE:ien sitomiskykyä tutkittiin. Tutkimukseen valittiin matellisieppareiksi: Amberlite IR120 vetymuoto, Lewatit 260 dinatrium muoto, SiliaMetS Thiol, SiliaMetS TAAcONa, SiliaMetS DMT, SiliaMetS Tiourea, SiliaMetS TAAcOH, SiliaMetS Triamine, SiliaMetS Cysteine ja SiliaMetS Imidazole (taulukko 10).^{65,55,56}

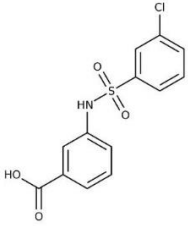
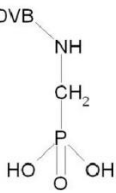

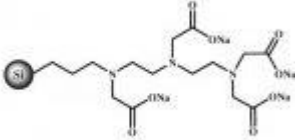
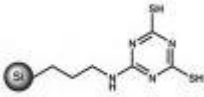
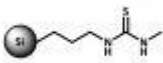
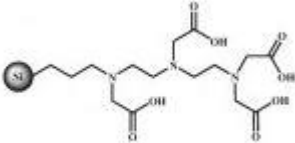

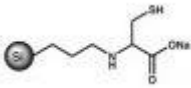

Sieppareiden sitomisprosentti määritettiin käyttämällä yhtälöä:

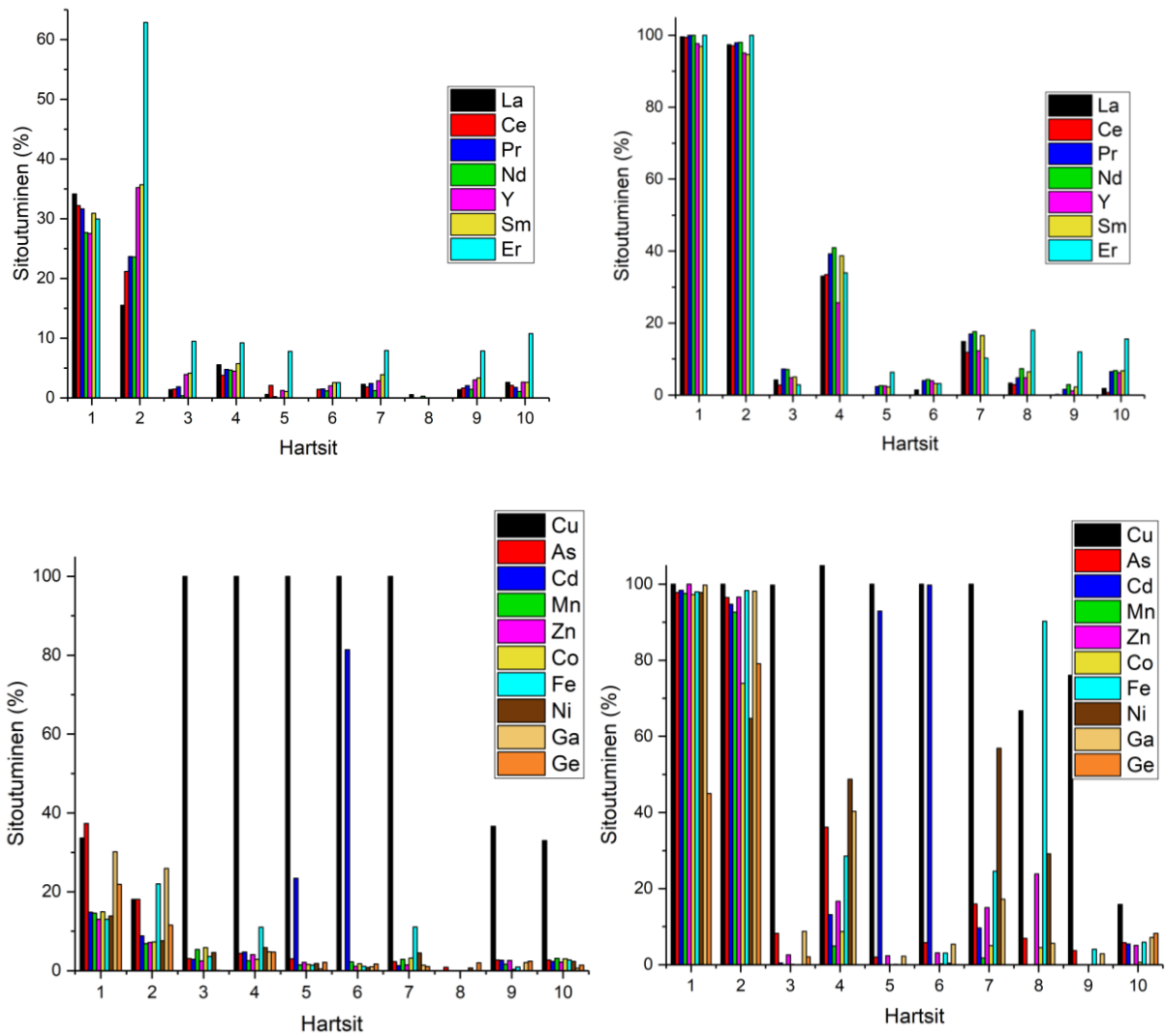
$$\text{Sitomiskyky}(\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100 \%,$$

missä c_0 on liuoksen alkuperäinen alkuaineiden konsentraatio ja c liuoksen alkuaineiden konsentraatio, kun hartsilla on siepattu metalleja.

Granuloiden REE:ien sitomiskykyä mitattiin käyttämällä 1 M rikkihappoliuos näytteitä. Aluksi granuloiden sitomiskykyä tutkittiin suoraan 1 M rikkihappoliuos näytteestä. Tämän jälkeen näytettä laimennettiin 1:10:een, laimennoksessa käytettiin vettä, ja määritettiin granuloiden sitomiskyky. Analysoinneissa käytettiin 50 mg hartseja ja analysoitavaa näytettä otettiin 7,5 ml. Amberlite IR120 vety muoto ja Lewatit 260 dinatrium muoto toimivat parhaiten kummissakin olosuhteissa, joten ne valittiin jatkotutkimuksiin (kuva 10). Muut granulat eivät merkittävästi sitoneet mitään REE:ista eikä perusmetalleista rikkihappotaustassa.

Taulukko 10. Sieppareiden kemiallinen rakenne

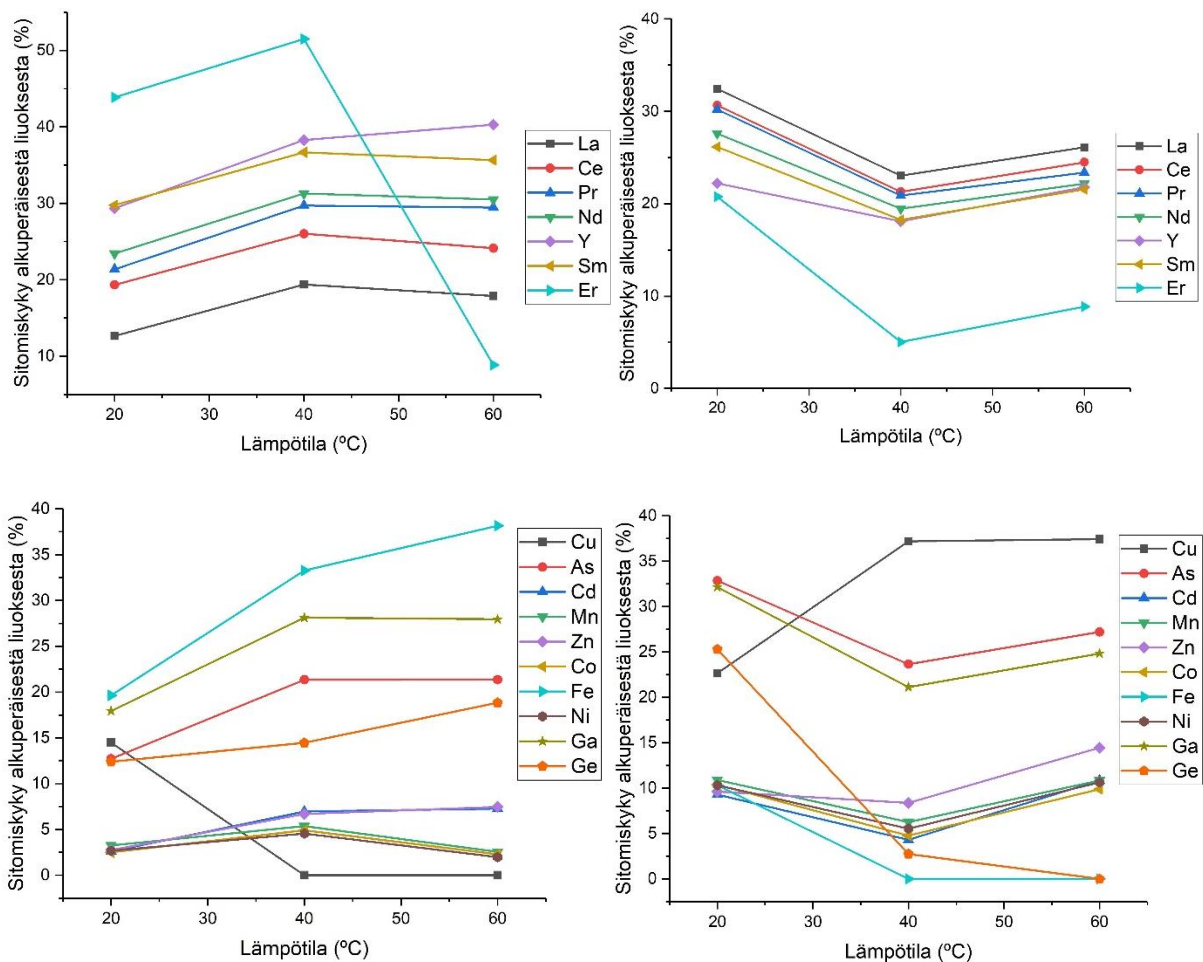
Amberlite IR120 vety muoto	
Lewatit 260 dinatrium muoto	<p>PS-DVB</p> 
SiliaMetS Thiol	
SiliaMetS TAAcONa	
SiliaMetS DMT	
SiliaMetS Thiourea	
SiliaMetS TAAcOH	
SiliaMetS Triamine	
SiliaMetS Cysteine	
SiliaMetS Imidazole	



Kuva 10. Hartsien vertailu liuotetusta näytteestä sekä 1/10 laimennetusta näytteestä. Vasemmanpuoleiset kuvaajat ovat granuloiden sitomiskyvyt näytteestä ja oikeanpuoleisissa kuvaajissa on hartsin sitomiskyky näytteestä, jota on laimennettu 1/10.

7.2. Lämmityksen vaikutus REE:ien talteenottoon

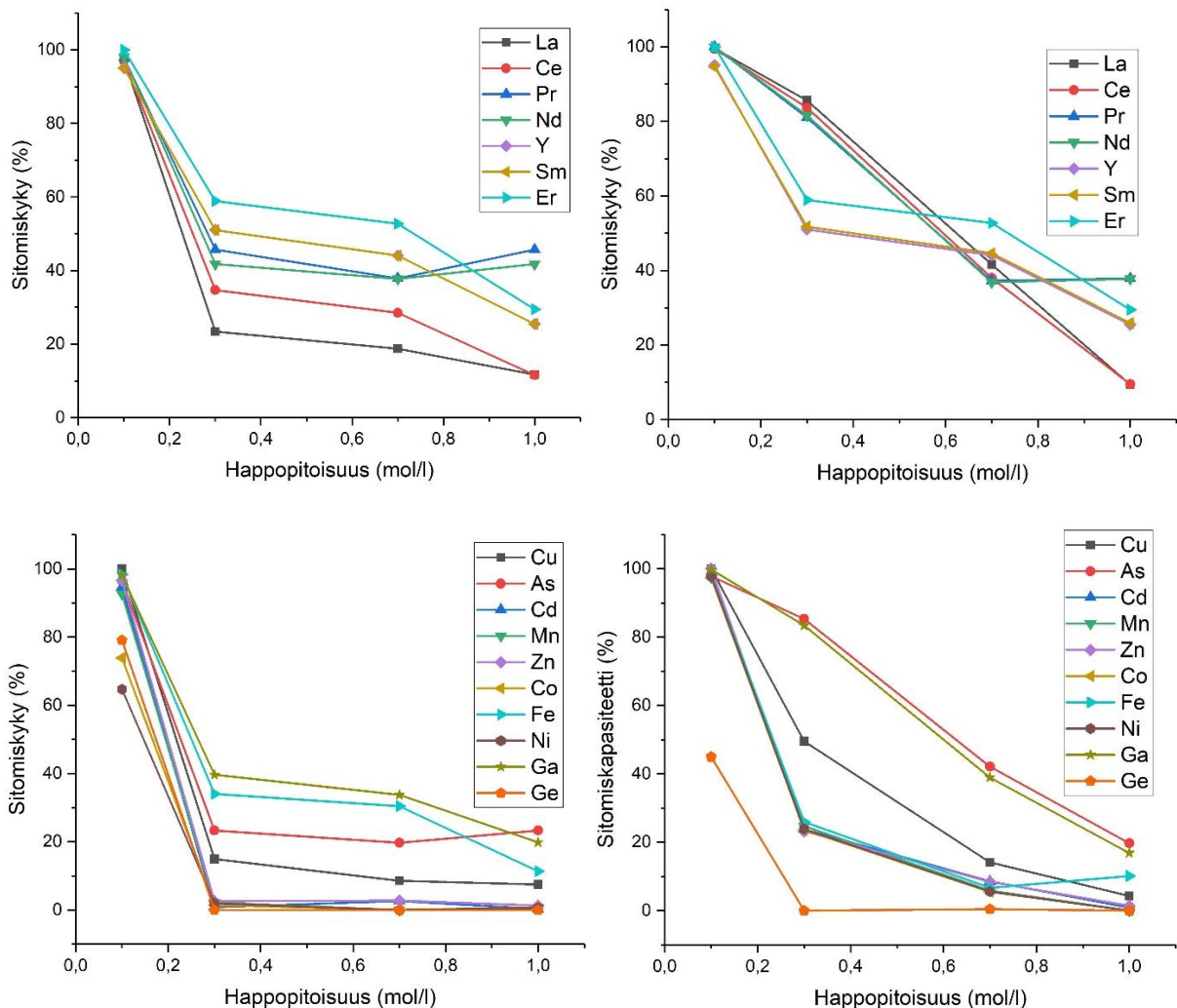
Lämmityksen vaikutusta REE:ien erottumiseen käyttämällä Amberlite IR120:tä ja Lewatit 260 dinatrium muotoa tutkittiin lämmittämällä liuoksia 40 °C ja 60 °C:ksi. Näytteiden tilavuus pyrittiin pitämään vakiona lisäämällä ELGA-vettä. Granuloiden sitomiskyky 1 M rikkihappoliuos näytteessä vertailemalla huoneenlämpötilassa, 40 °C ja 60 °C:a (kuva 11). Hartsien määrä pidettiin edelleen 50 mg:ssa ja näytemäärä 7,5 ml:ssa. Liuoksia lämmitettiin 4 h ajan.



Kuva 11. Lämpötilan vaikutus granuloiden sitomiskykyyn. Vasemmalla puolella on esitetty TP260 ja oikealla puolella IR120 hartsi.

7.3. Happopitoisuuden vaikutus REE:ien talteenottoon

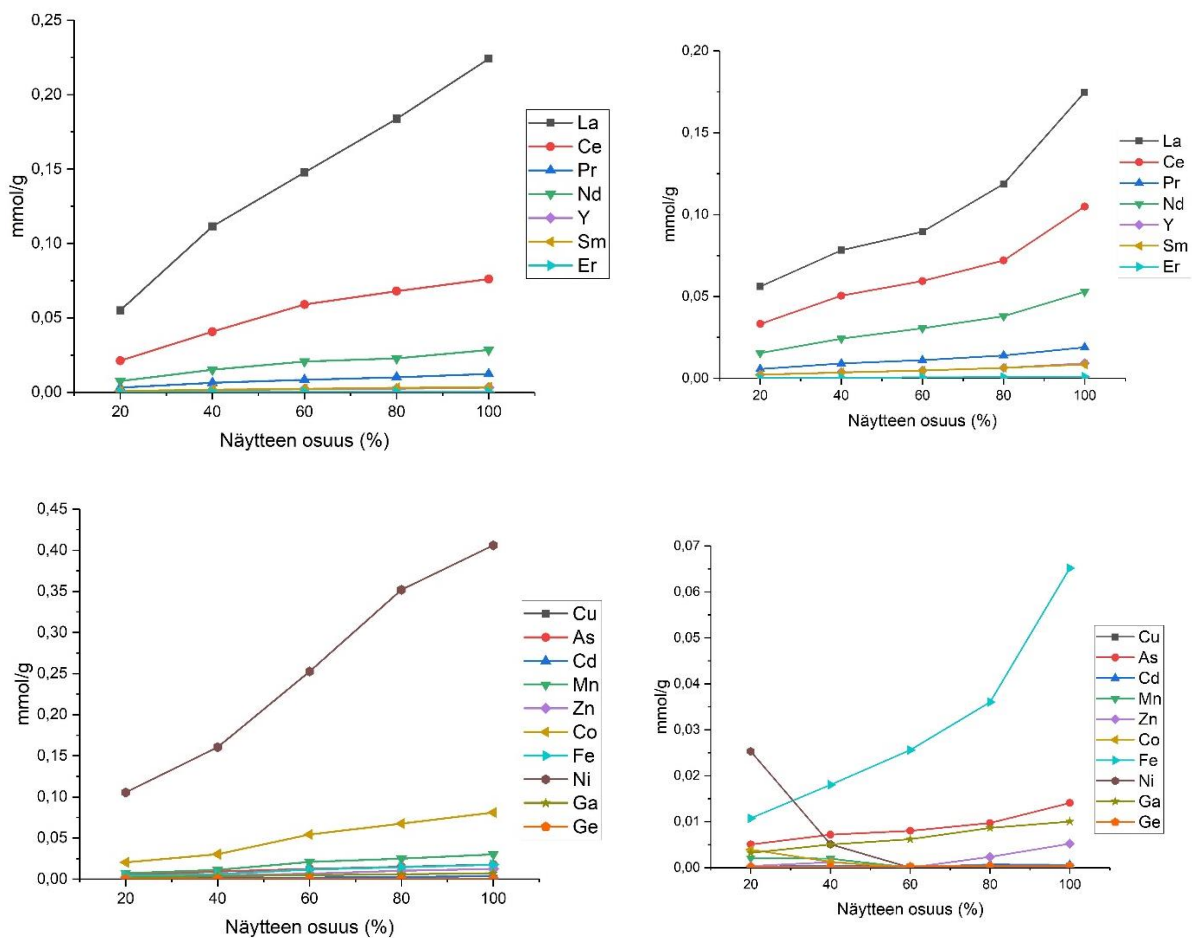
Erialaisten happopitoisuuksien vaikutusta TP260 ja IR120 hartseihin arvioitiin (kuva 12). 1 M rikkihappoliuotusnäytteistä tehtiin mittapulloihin laimennokset, jotta saatiin happopitoisuudet 0,1 M, 0,3 M, 0,7 M ja 1 M. Laimentamisessa käytettiin ELGA-vettä. Näytemääränä käytettiin 7,5 ml:aa ja hartseja 50 mg. Erbiumia lisättiin näytteeseen, jotta sen sitoutumista pystyttäisiin paremmin tutkimaan. Erbium lisäykset tehtiin 25 ml mittapulloihin, joihin happopitoisuusnäytteet tehtiin. Erbiumin perusliuosta (1000 µg/l) mitattiin 5 ml jokaiseen mittapulloon. Liuoksien annettiin sekoittua 24 h, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja analysoitiin.



Kuva 12. IR120 ja TP260 sitomiskyky eri happopitoisuuksilla. Vasemmalla puolella on esitettyä TP260 ja oikeallapuolella IR120 REE:ien ja perusmetallien pitoisuudet

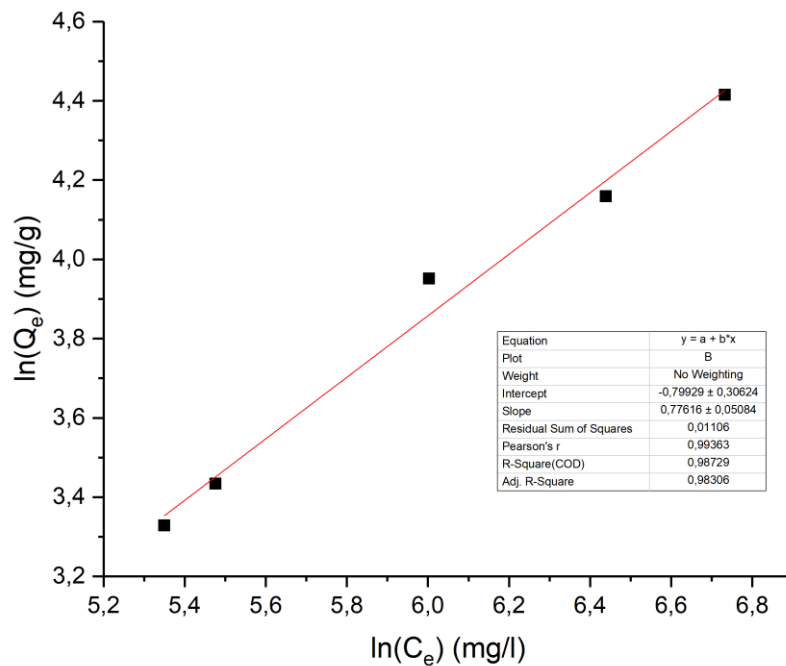
7.4. Granuloiden latauskapasiteetin tutkiminen

Hartsin latauskapasiteettia tutkittiin tekemällä 1 M rikkihapolla liuotetusta näytteestä, jonka pH oli säädetty 2:een 2 M ammoniakkiliuoksella, viisi erilaista liuosta (kuva 13). Liuotetusta näytteestä tehtiin 100 til-%, 80 til-%, 60 til-%, 40 til-% ja 20 til-% liuokset. 80 til-%, 60 til-%, 40 til-% ja 20 til-% näytteissä loppu osa tilavuudesta täytettiin 1 M rikkihappoliuoksella, jotta happotausta pysyisi samana. Näytemäärä ja hartsi pidettiin 7,5 ml:ssa ja pyrittiin määrittämään maksimimetallipitoisuus, mikä hartsiin voidaan sitoa 50 mg:aa hartsia. Määrittämisessä käytettiin TP260 ja IR120 hartseja.



Kuva 13. TP260 ja IR120 latauskapasiteetti. Vasemmalla puolella on IR120 latautuminen ja oikealla TP260 latautuminen.

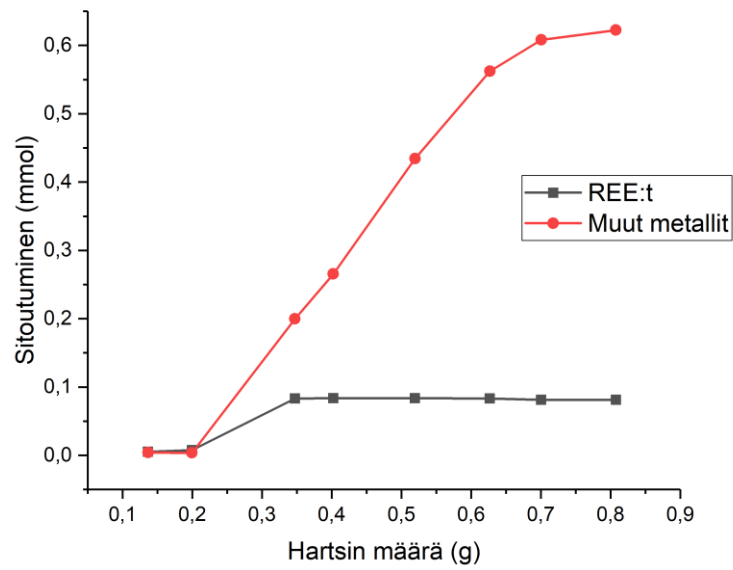
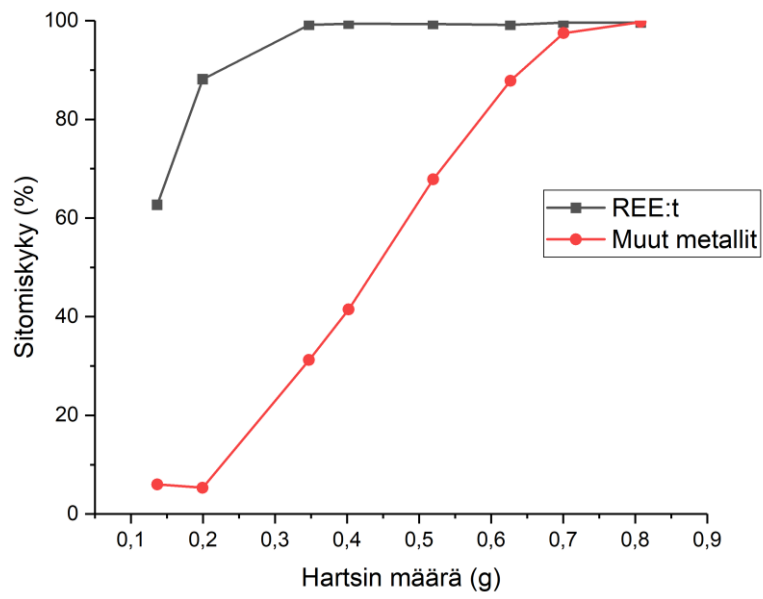
Lisäksi Amberlite IR120 hartseille määritettiin Freudlich'in kuvaaja, (kuva 14). Lewatit TP260 hartseille vastaavanlaista kuvaajaa ei pystytty tekemään, sillä mittaustulokset eivät asettuneet kunnolla suoralle.



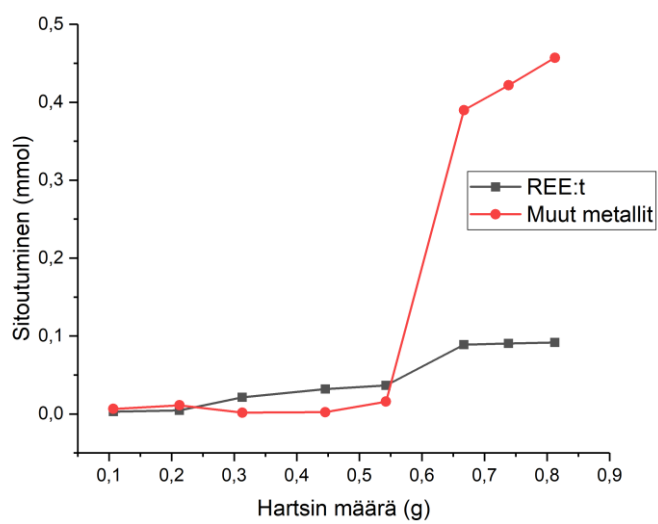
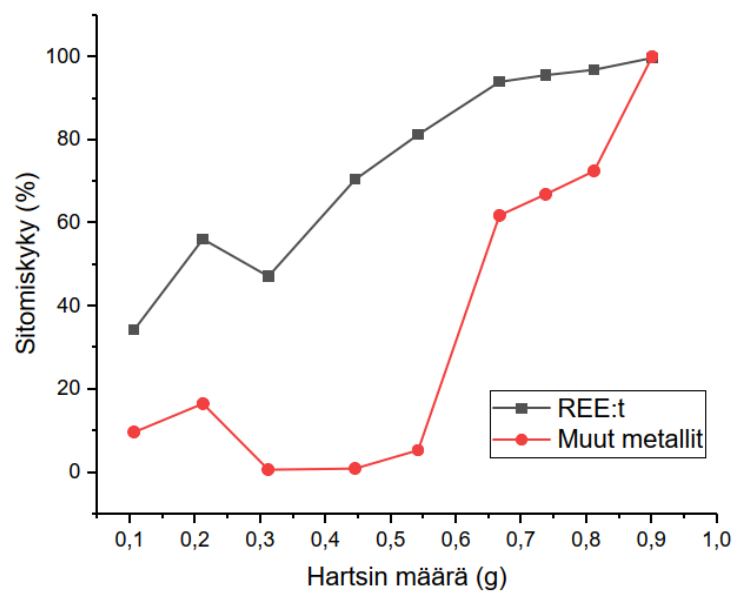
Kuva 14. Amberlite IR120 hartsin Freundlich kuvaaja.

7.5. Hartsin määrän vaikutus talteenotettavien metallien määriin

TP260 ja IR120 määrä pyrittiin optimoimaan niin, että REE:ja saataisiin mahdollisimman hyvin otettua talteen epäpuhtauksien määrän ollessa mahdollisimman alhainen. pH säädetyn näytteen määrä pidettiin 7,5 ml:ssa ja hartsin määrää vaihdeltiin välillä 0,1 - 0,9 g. TP260 hartsin tapauksessa näytettä lämmitettiin noin 40 °C:ssa, sillä lämmitettäessä hartsi sitoi vähemmän epäpuhtauksia itseensä. Kuvassa 15 ja 16 on esitettyä, miten hartsin määrä vaikuttaa REE:ien talteenottoon ja miten hartsin määrällä on vaikutusta epäpuhtauksien määrään hartsissa.



Kuva 15. TP260 määrän vaikutus REE:ien ja muiden metallien sitoutumiseen.



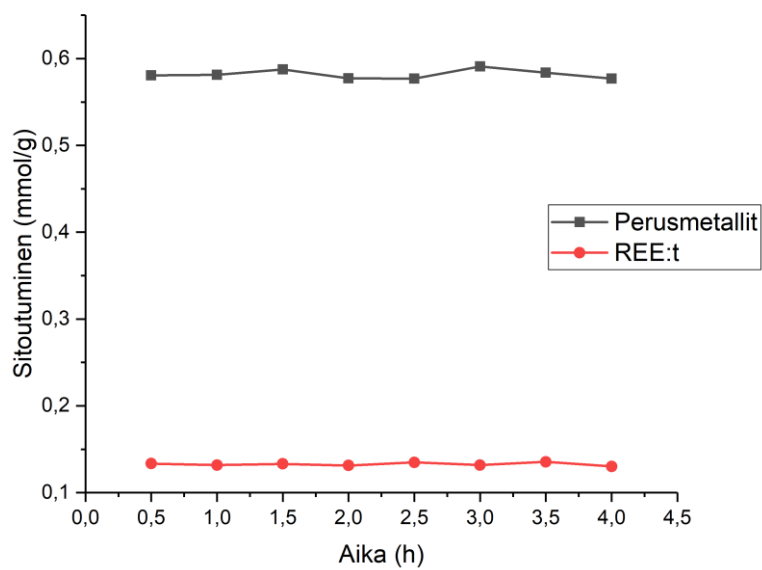
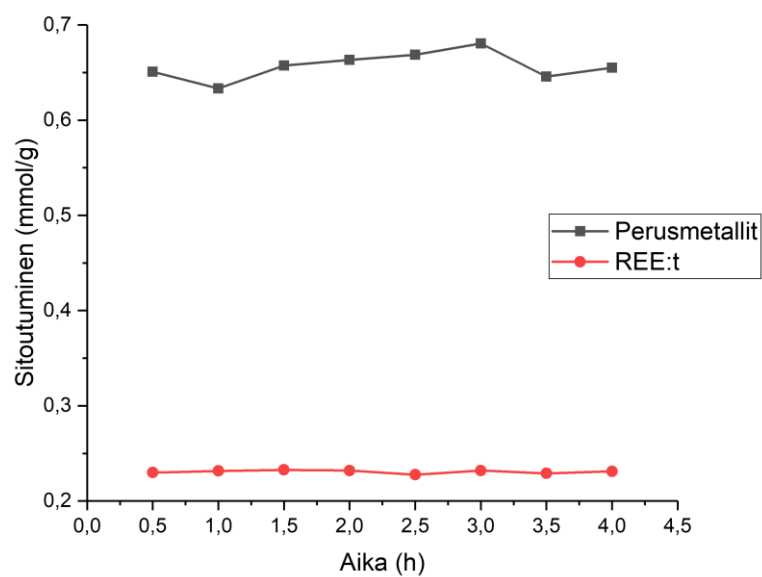
Kuva 16. IR120 hartsin määrän vaikutus REE:ien ja muiden metallien sitoutumiseen.

7.6. Ajan vaikutus hartsin sitomiskykyyn

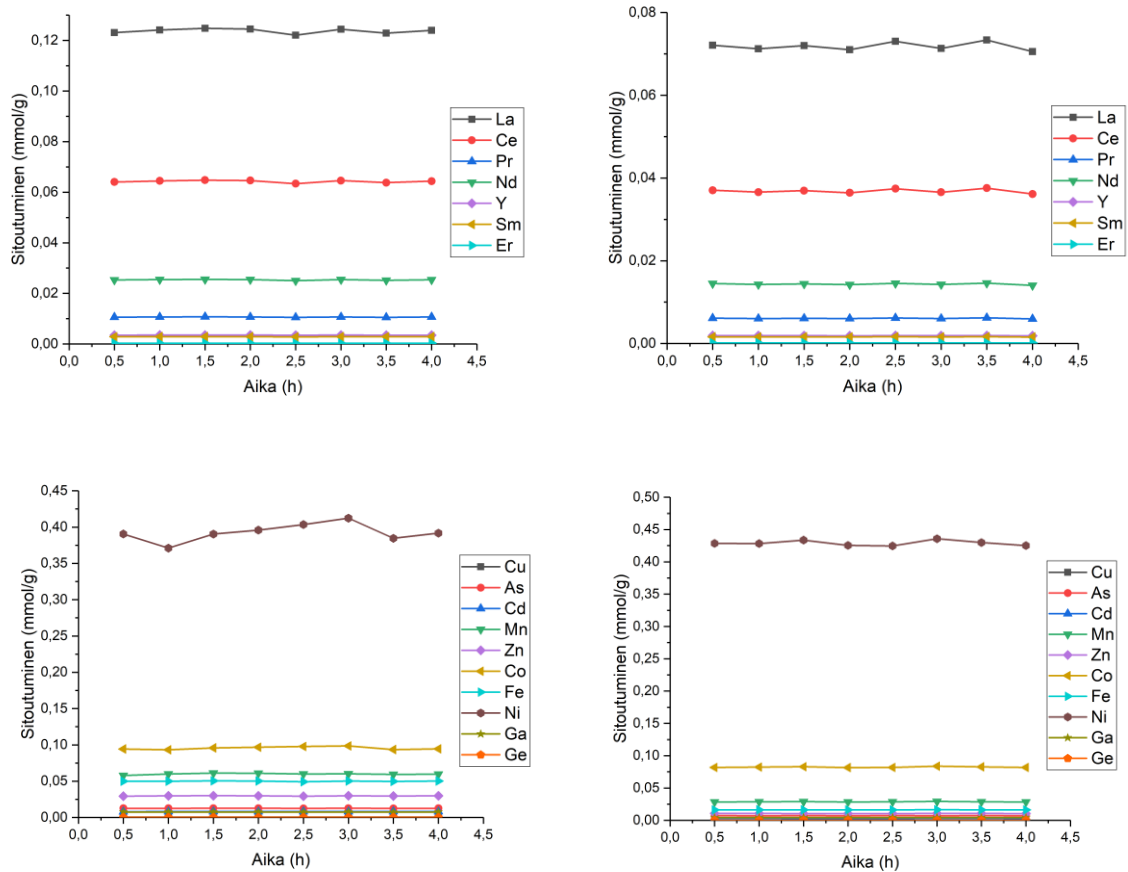
Ajan vaikutus Lewatit TP260 ja Amberlite IR120 hartsien sitomiskykyyn määritettiin. Tarkoituksena oli tutkia, olisiko jollakin ajan hetkellä REE:ien pitoisuus näytteessä suurempi kuin perusmetallien. Mikäli näin olisi, kontaktiaikaa tulisi muuttaa, jotta REE:ien talteenotto olisi mahdollisimman suosiollista. Hartsin määränä käytettiin optimoituja hartsin määriä eli Lewatit TP260 tapauksessa hartsia käytettiin 0,35 g ja Amberlite IR120 tapauksessa 0,55 g. Näytettä, jonka pH oli säädetty 2 M ammoniakkiuoksella 2:een käytettiin määityksissä. Näytettä pipetoitiin 7,5 ml hartsin joukkoon. Hartsin ja näytteen määrä pidettiin samana jokaisessa mittauksessa, mutta kontaktiaikaa muutettiin. Amberlite IR120 hartsin osalta käytettiin pelkkää sekoitusta, mutta Lewatit TP260 tapauksessa sekoituksen lisäksi näytettä lämmitettiin n. 40 °C:ssa. Kuvassa 17 ja 18 on eriteltyä, miten aika vaikuttaa REE:ien sekä perusmetallien sitoutumiseen kummankin hartsin osalta. Kuvassa 17 on yhdistettynä kaikki perusmetallien pitoisuudet ja REE:ien pitoisuudet yhdistettynä, jotta voidaan seurata tapahtuuko muutoksia perusmetallien tai REE:ien kokonaispitoisuudessa. Kuvassa 18 jokainen seurattu alkuainemetalli on eriteltyä omana pitoisuutena.

Kuvan 17 perusteella perusmetallien ja REE:ien pitoisuudet eivät merkittävästi muutu, olipa kontaktiaika mitä tahansa 30 min ja 4 h välillä. TP260 hartsin tapauksessa on havaittavissa hienoista REE:ien kokonaispitoisuuden kasvua 3 h kontaktiajalla, jonka jälkeen hartsin REE:ien pitoisuudet laskevat. Kuvassa 18, jossa on eriteltyä REE:ien ja perusmetallien pitoisuudet, ei ole havaittavissa mittausajan puitteissa merkittäviä eroja REE:ien eikä perusmetallien osalta. Nikkelin pitoisuus hiukan on kohonnut 3 h kontaktiajalla TP260 hartsia käytettäessä. Vastaavaa nikkelpitoisuuden vaihtelua ei ole havaittavissa IR120 hartsin tapauksessa.

Lyhyempää kontaktiaikaa käyttämällä havaitaan, ettei IR120 hartsi sido merkittävästi metalleja itseensä kuin vasta yli 20 minuutin kontaktiajalla. TP260 hartsin tapauksessa 20 minuutin kontaktiajan jälkeen REE:ien pitoisuudet alkavat laskemaan, kun taas perusmetallien, erityisesti nikkelin ja kobolttin, pitoisuudet alkavat kasvamaan.

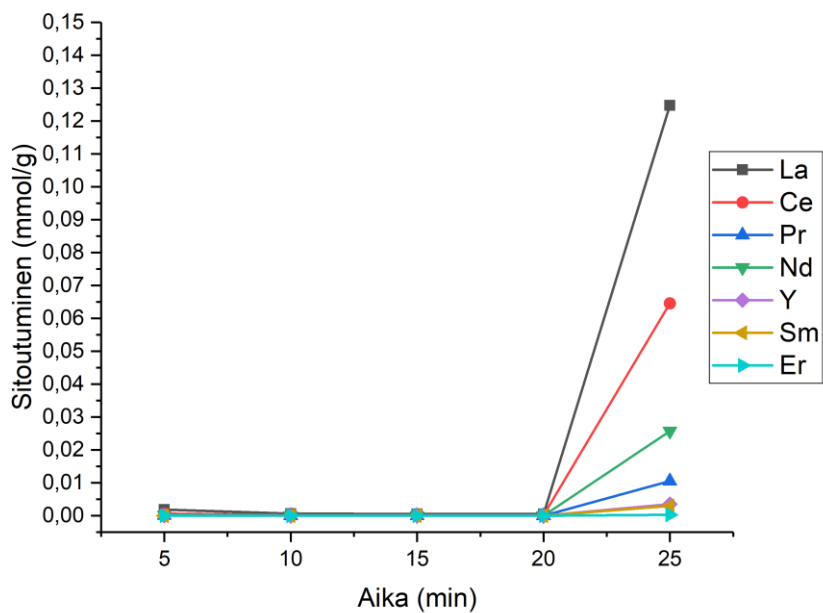
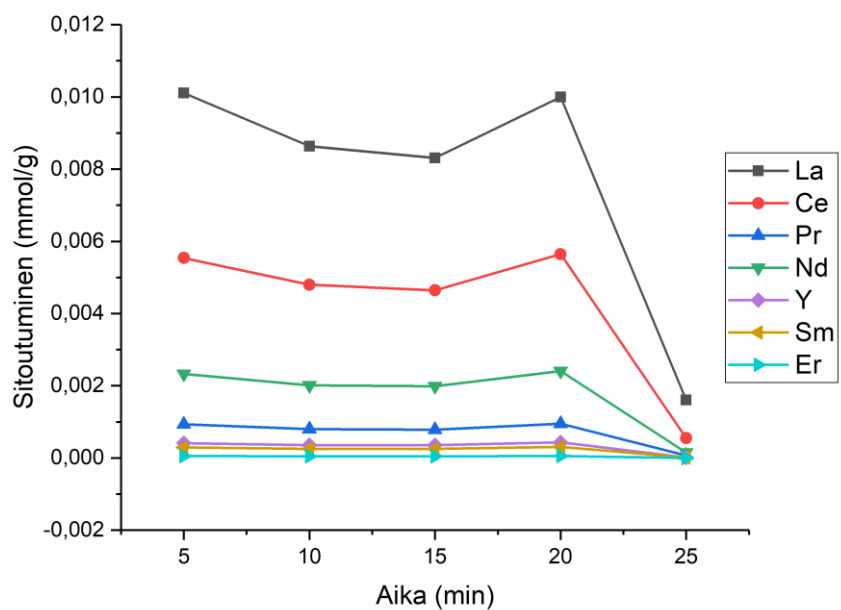


Kuva 17. Ajan vaikutus hartsien sitomiskykyyn. Ylemmässä kuvassa Lewatit TP260 ja alemmassa Amberlite IR120.

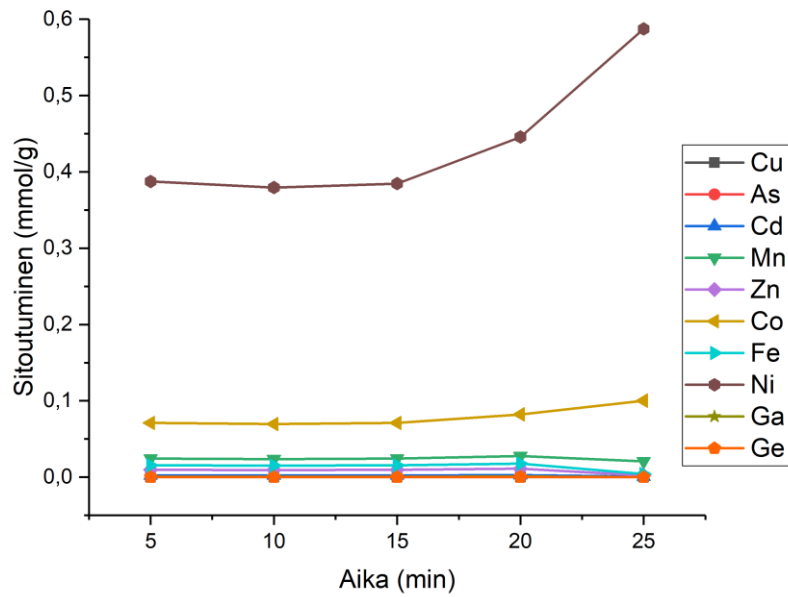
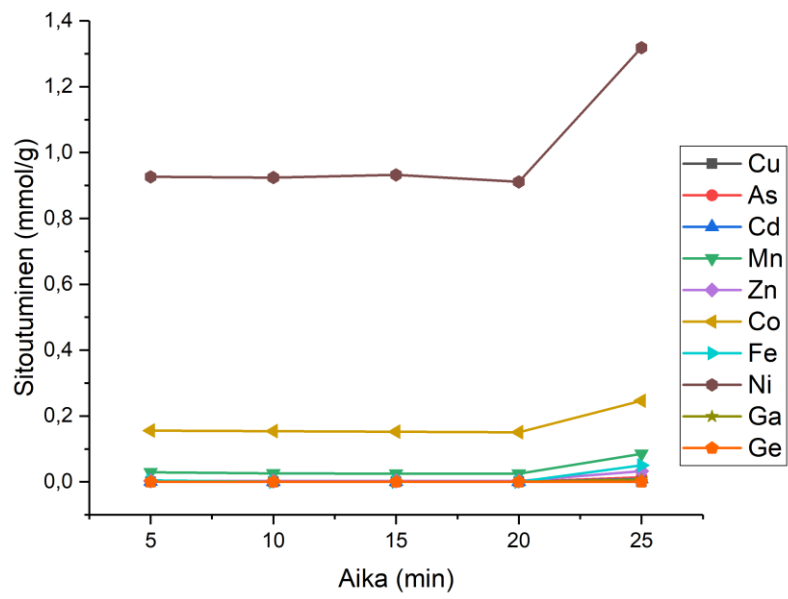


Kuva 18. Ajan vaikutus Lewati TP260 ja Amberlite IR120 hartsien sitomiskykyyn. TP260 hartsin sitomiskyky on kuvattuna vasemmanpuoleisissa ja IR120 oikeanpuoleisissa kuvaajissa.

Koska metallien pitoisuudet hartseissa ei juurikaan muuttuneet ajan vaikutuksen arvioinnissa, päätettiin tehdä vielä ajan vaikutuksen arviointia lyhyemmällä kontakti ajalla. Muuten määritysolosuhteet pysyivät samanlaisina. Kuvissa 19 ja 20 on esitettyä lyhyemmän kontaktiajan vaikutus REE:ien ja perusmetallien uuttumiseen liuoksesta.



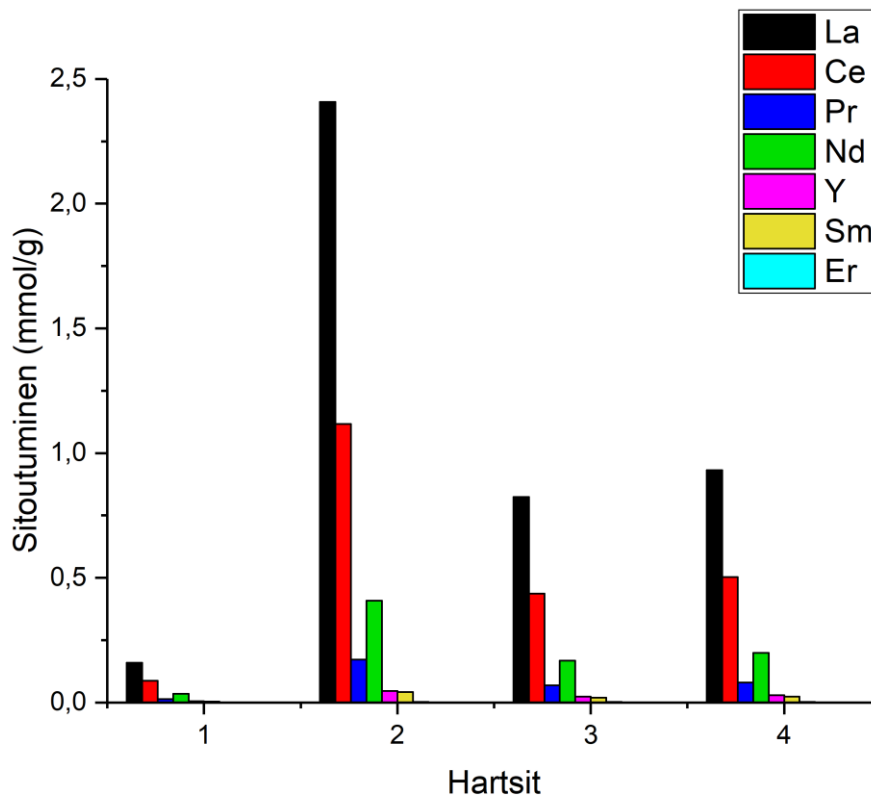
Kuva 19. Lyhyemmän kontaktiajan vaikutus REE:ien talteenottoon liuoksesta. Ylemmässä kuvassa Lewait TP260 hartsi ja alemmassa Amberlite IR120 hartsi.



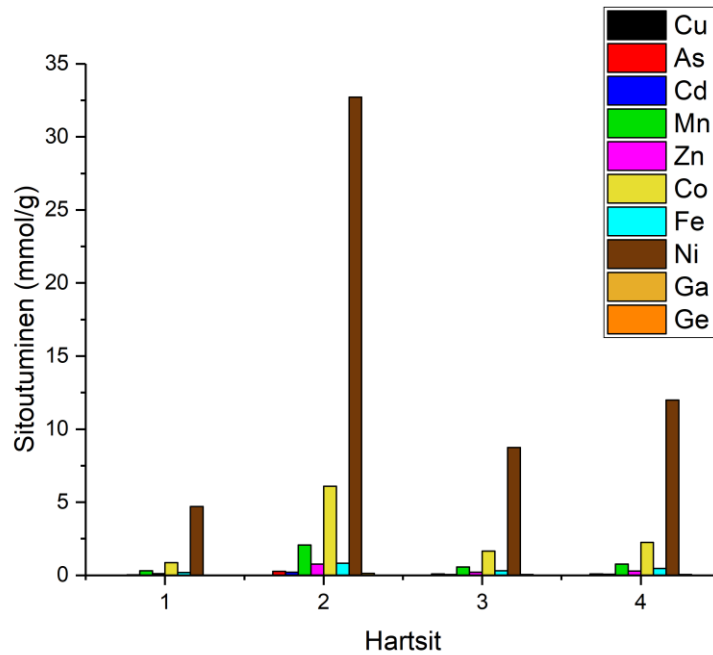
Kuva 20. Lyhyemmän kontaktiajan vaikutus perusmetallien sitoutumiseen. Ylemmässä kuvassa TP260 hartsi ja alemmassa Amberlite IR120 hartsi.

7.7. REE:ien korvautuvuus hartsissa

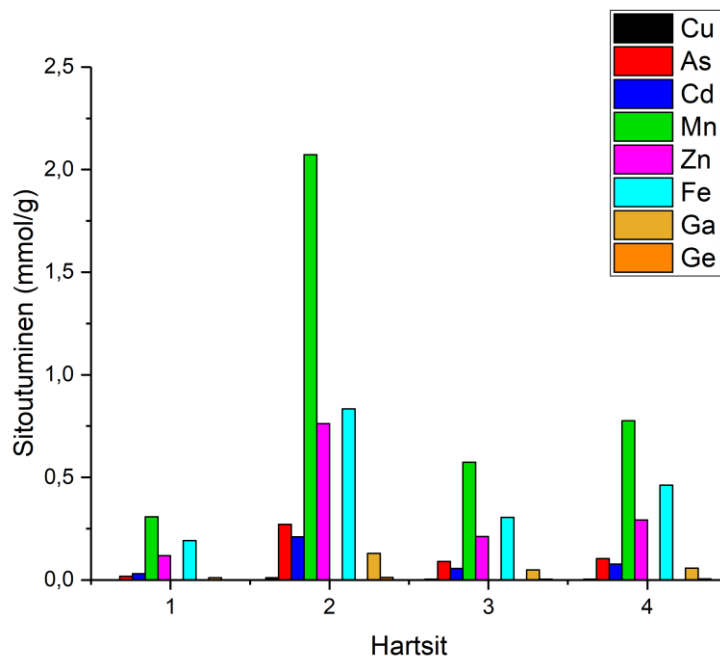
Hartsien REE:ien sitomiskykyä tutkittiin kahdella peräkkäisellä ioninvaihdolla. Tällä pyrittiin määrittämään, sitooko hartsi tehokkaammin REE:ja muihin metalleihin verrattuna. Ensimmäinen sitoutumiskoe tehtiin käyttämällä 50 mg hartsia ja 7,5 ml pH 2 säädettyä näytettä. pH säätö tehtiin käyttäen 2 M ammoniakkiliuosta. Ensimmäisestä ioninvaihdosta jäänyt hartsi punnittiin ja laitettiin uudelleen sitoutumaan pH 2 säädetyn näytteen kanssa. Hartsin määrä oli hiukan tippunut edelliseen ioninvaihtoon verrattuna, mutta siitä huolimatta käytettiin samaa näytemäärää. Hartsin määrää vähensi entisestään sen sähköisyys, minkä takia hartsia oli vaikea saada näyteastiaan. Kuvissa 21, 22 ja 23 on esitetty korvautuvuus testin tulokset.



Kuva 21. REE:ien korvautuminen hartsissa. Nro 1 vastaa TP260 hartsia, nro 2 uudelleen ioninvaihdossa käytettyä TP260 hartsia, nro 3 IR120 hartsia ja nro 4 uudelleen ioninvaihdossa käytettyä IR120 hartsia.



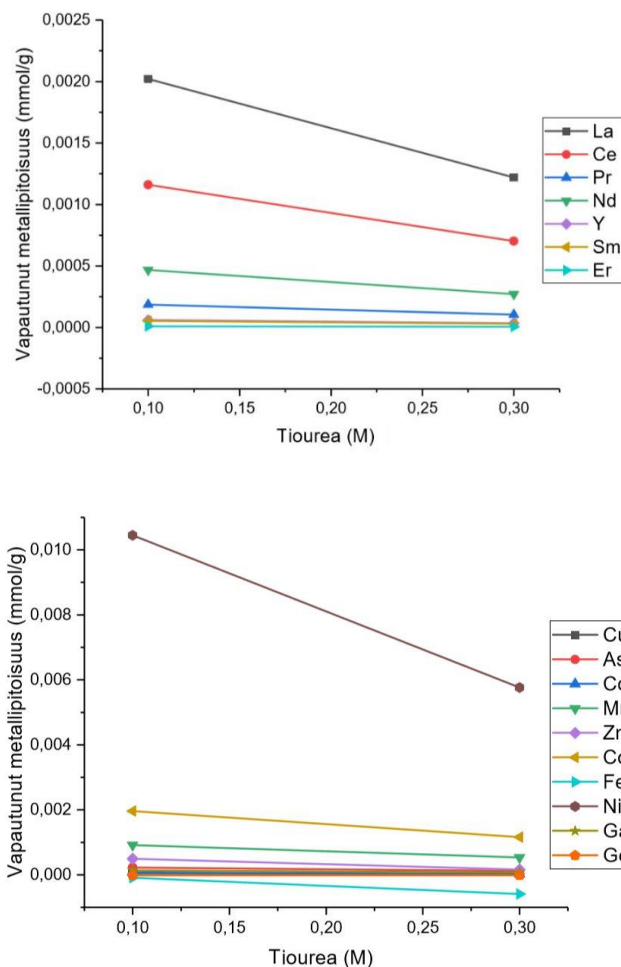
Kuva 22. Perusmetallien korvautuminen hartsissa. Nro 1 vastaa TP260 hartsia, nro 2 uudelleen ioninvaihdossa käytettyä TP260 hartsia, nro 3 IR120 hartsia ja nro 4 uudelleen ioninvaihdossa käytettyä IR120 hartsia.



Kuva 23. Perusmetallien sitoutuminen hartsissa, ilman nikkeliä ja kobolttia. Nro 1 vastaa TP260 hartsia, nro 2 uudelleen ioninvaihdossa käytettyä TP260 hartsia, nro 3 IR120 hartsia ja nro 4 uudelleen ioninvaihdossa käytettyä IR120 hartsia.

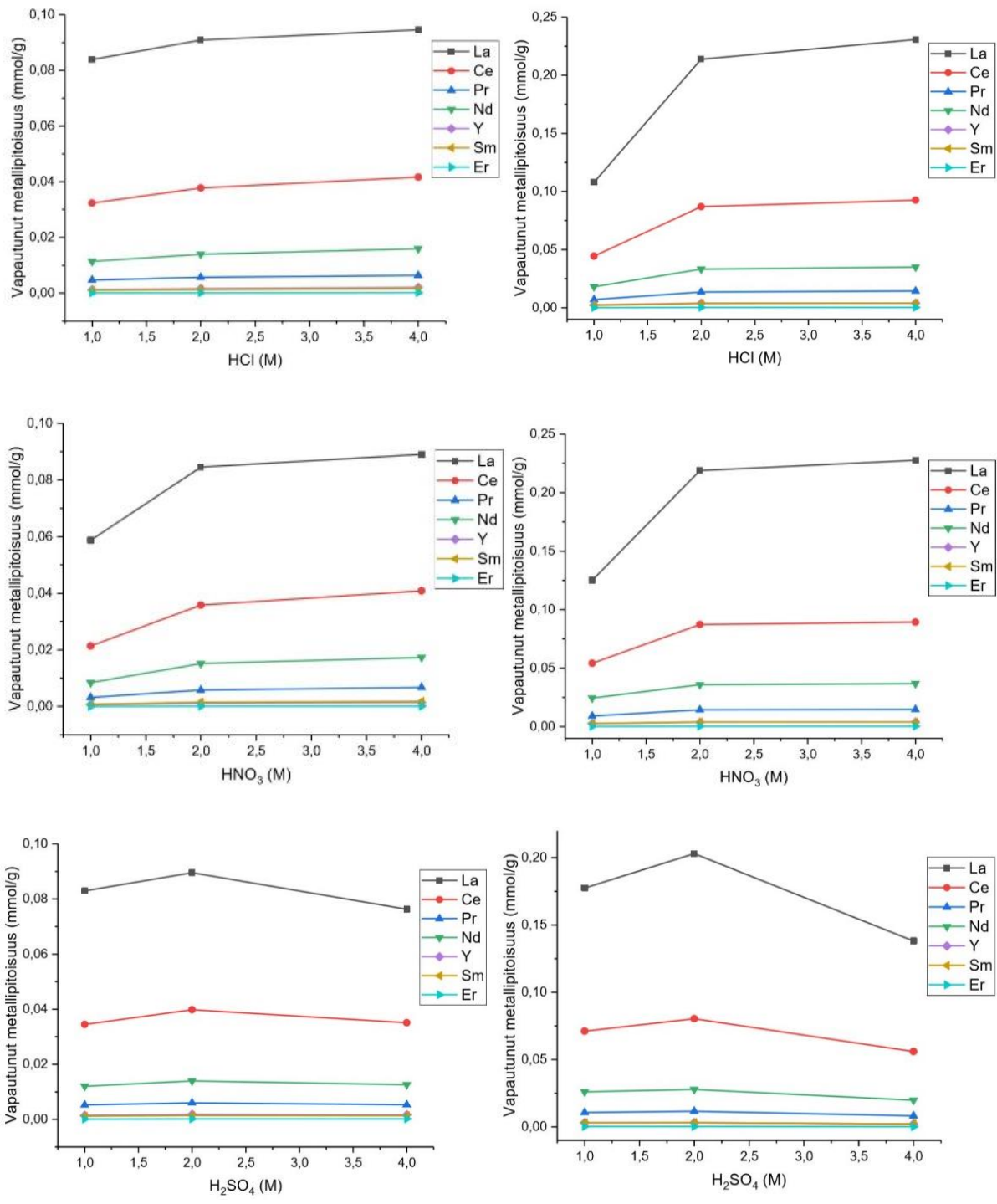
7.8. Metallien irrottaminen hartsista

Ladatusta Amberlite IR120 ja Lewatit TP260 hartsista määritettiin REE:ien talteenoton kannalta parhaimmat happo-olosuhteet, joissa metallit saadaan irrotettua hartsista. Happoina käytettiin vetykloridia, typpihappoa ja rikkihappoa. Eri väkevyisillä happoliuoksilla pyrittiin irrottamaan hartsista mahdollisimman paljon metalleja. Liuotuksen tarkoituksena oli optimoida happo-olosuhteet, joissa REE:ja saataisiin talteen mahdollisimman paljon muiden metallien pitoisuuksien ollessa mahdollisimman pieni. Lisäksi TP260 hartsille tehtiin testejä, mikäli 0,1 M ja 0,3 M tiourea auttaisivat REE:ien erottumista hartsista. Tioureaan vaikutusta tutkittiin, sillä sitä käytetään palladiumin ja platinan talteenotossa, kun hartsista pestään näitä metalleja irti. Tämän takia tehtiin testejä, mikäli tioureaalla saataisiin irrotettua paremmin hartsista. Pesuissa käytettiin 50 mg hartsia ja 10 ml happoa tai 5 ml happoa ja 5 ml tioureaa. Kuvassa 24 on esitettyä pelkän tioureaan vaikutus metallien irrottamiseen hartsista. Kuvissa 25 ja 26 on esitettyä happojen vaikutus REE:ien irrottamiseen hartsista. Kuvissa 27 ja 28 on esitettyä tioureaan ja hapon yhteisvaikutusta TP260 hartsin pesuun.

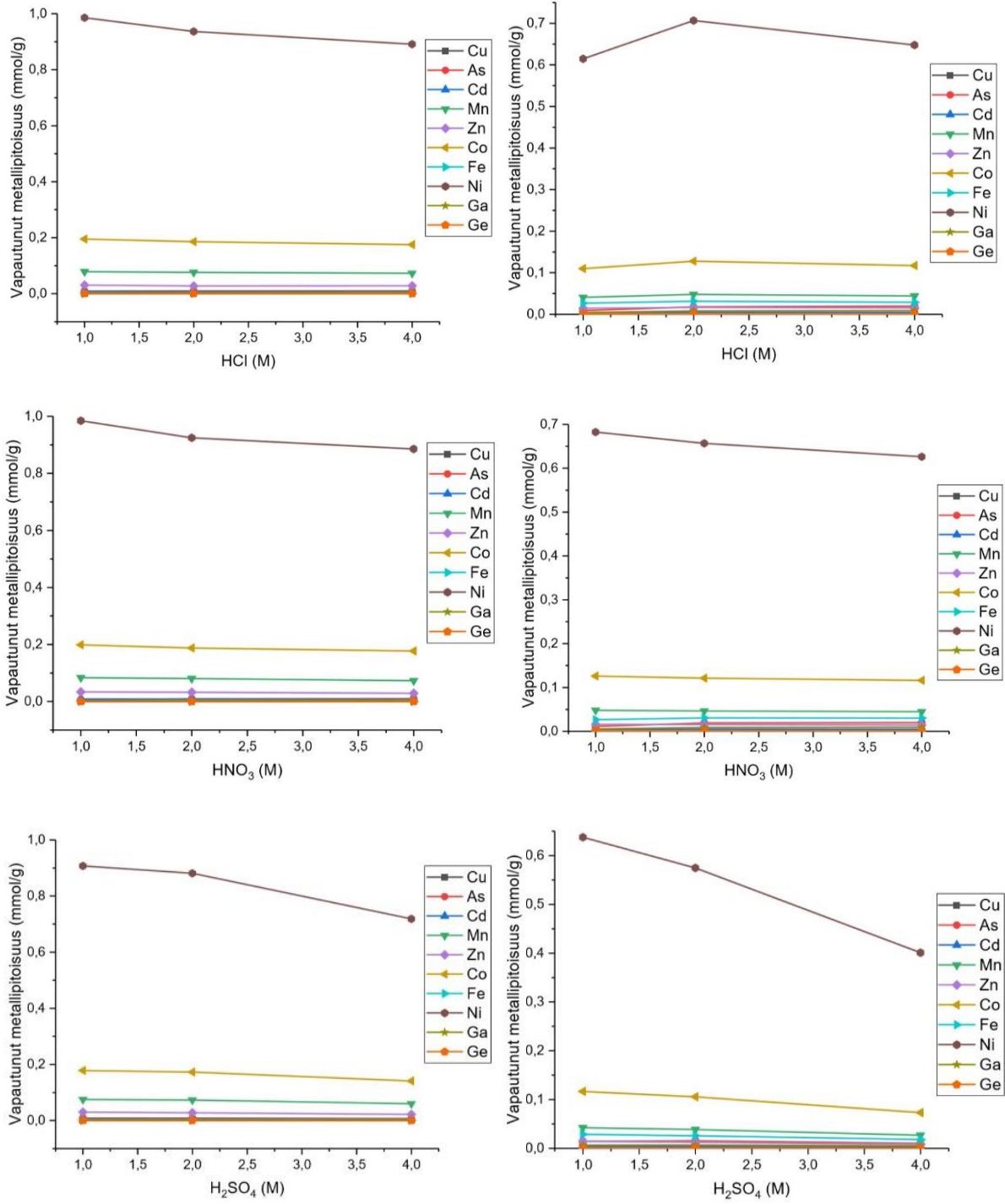


Kuva 24. Pelkän tioureaan vaikutus TP260 vapautuneisiin metallipitoisuuksiin.

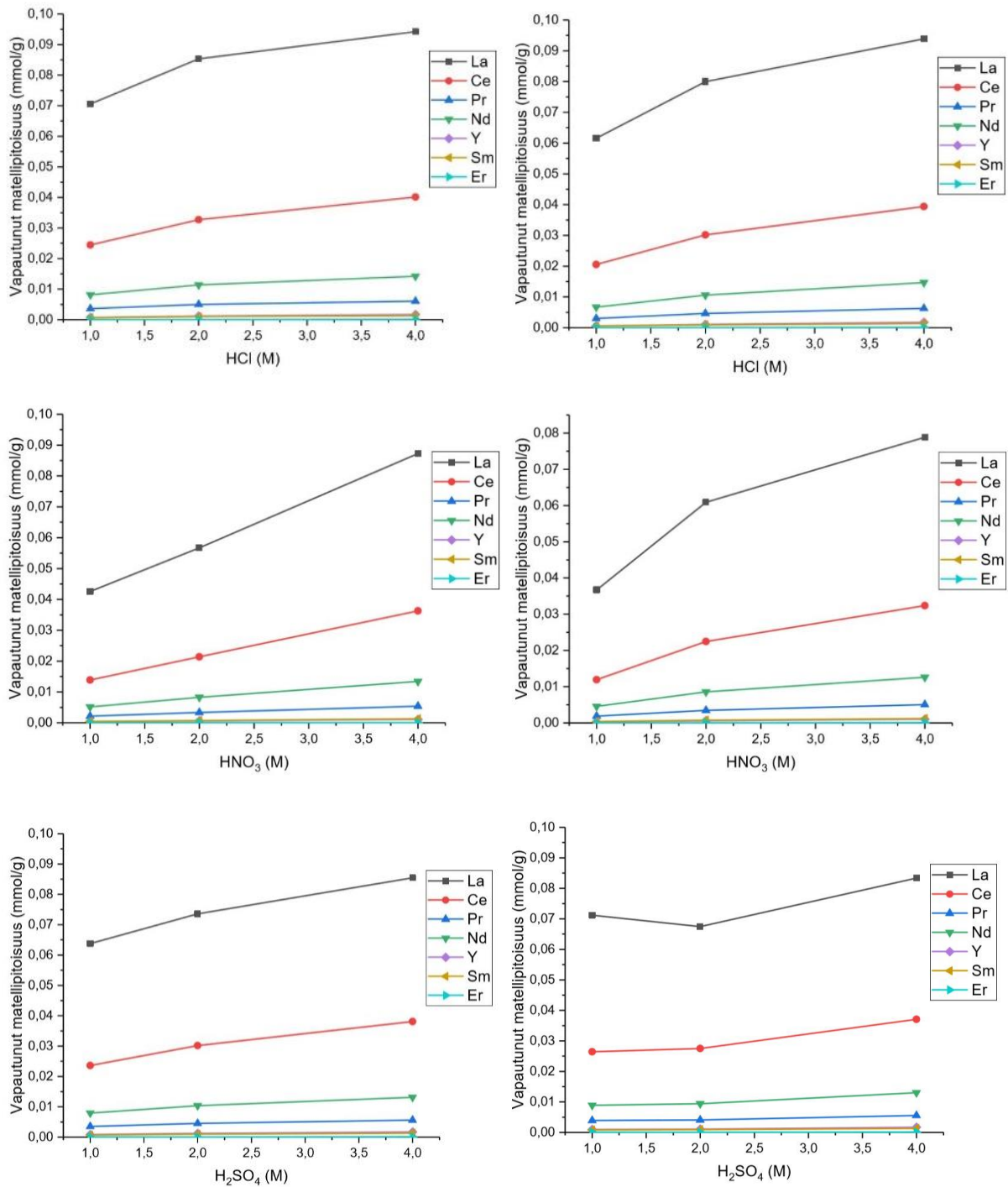
Hartsien pesuissa pelkkä tiourea ei toimi läheskään yhtä hyvin kuin yksittäiset happoliuokset (kuvat 24, 25, 26, 27 ja 28). Tioureaan ja hapon yhteisliuoksella saadaan lähes yhtä hyviä tuloksia kuin yksittäisiä happoliuoksia käyttämällä. 0,1 M tiourea toimii hartsin pesussa paremmin kuin 0,3 M tiourea, mutta vertailtaessa kuvia 27 ja 28 havaitaan, ettei tioureaan konsentraatiolla ole niin paljon merkitystä metallien pesuissa kuin on happoliuoksen konsentraatiolla. Pelkkä tiourea toimii parhaiten lantaanin, ceriumin, neodyymin ja nikkelin irroittamisessa (kuva 24). Lantaanin, ceriumin, neodyymin ja nikkelin pitoisuuksiin voidaan parhaiten vaikuttaa käytettävällä liuottimella ja etenkin käytettävällä happoliuoksen konsentraatiolla. Muiden metallien irroittamiseen ei tutkituilla liuoksilla juuri ole vaikutusta. Parhaimmat REE:ien liuotustulokset saadaan käyttämällä 2 M happoa, riippumatta mitä happoa käytetään (kuva 25). Nikkelin pitoisuudessa on havaittavissa pientä konsentraation pienenemistä, kun käytetään väkevämpää happoa (kuva 26).



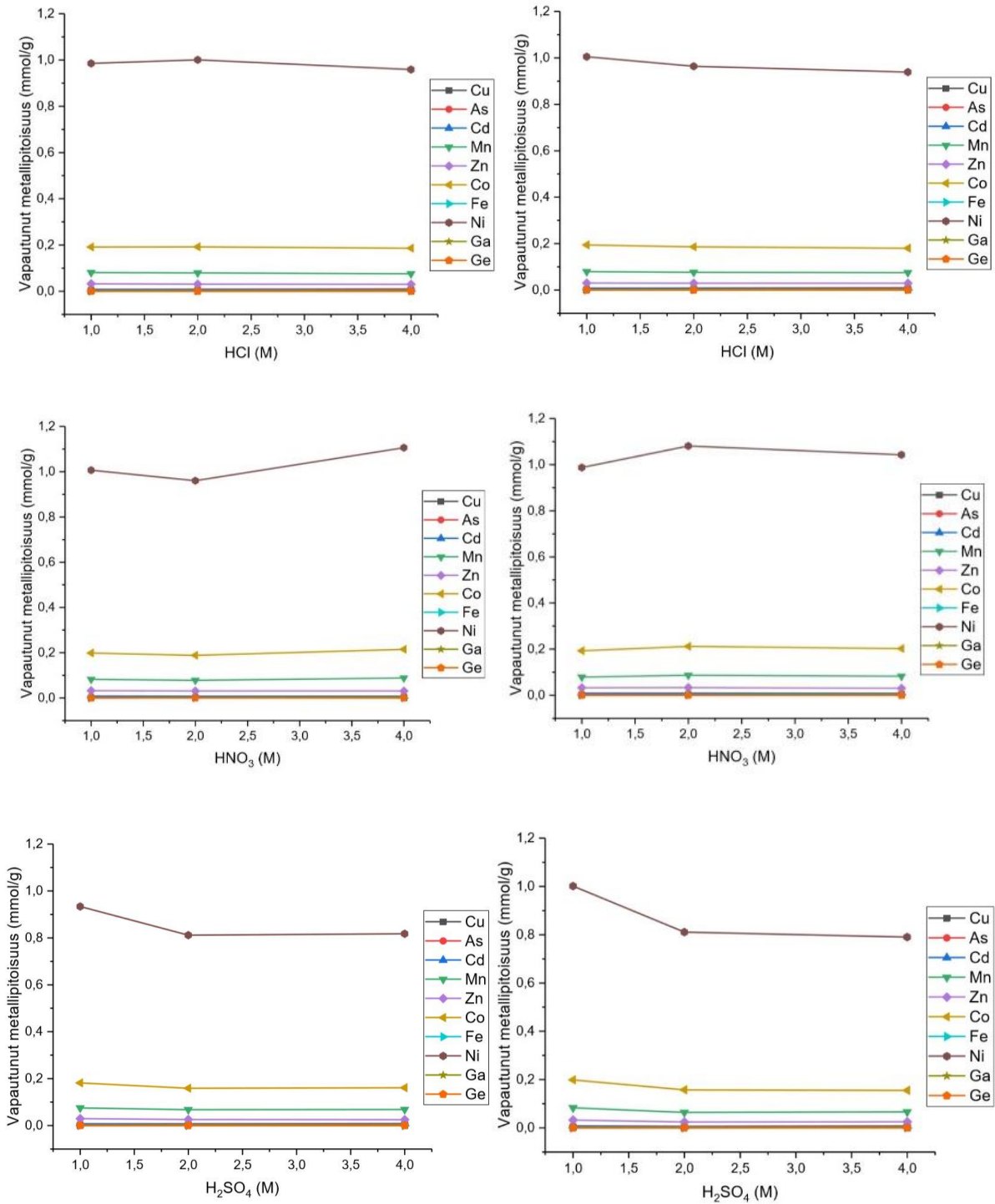
Kuva 25. Hartsien latauksen purku. Vasemmalla puolella on esitettyä TP260 ja oikeallapuolella IR1202 hartsin latauksen purku REE:ien osalta.



Kuva 26. Latauskapasiteetin purku. Vasemmalla puolella on TP260 ja oikeallapuolella IR120 hartsin latauksen purku.



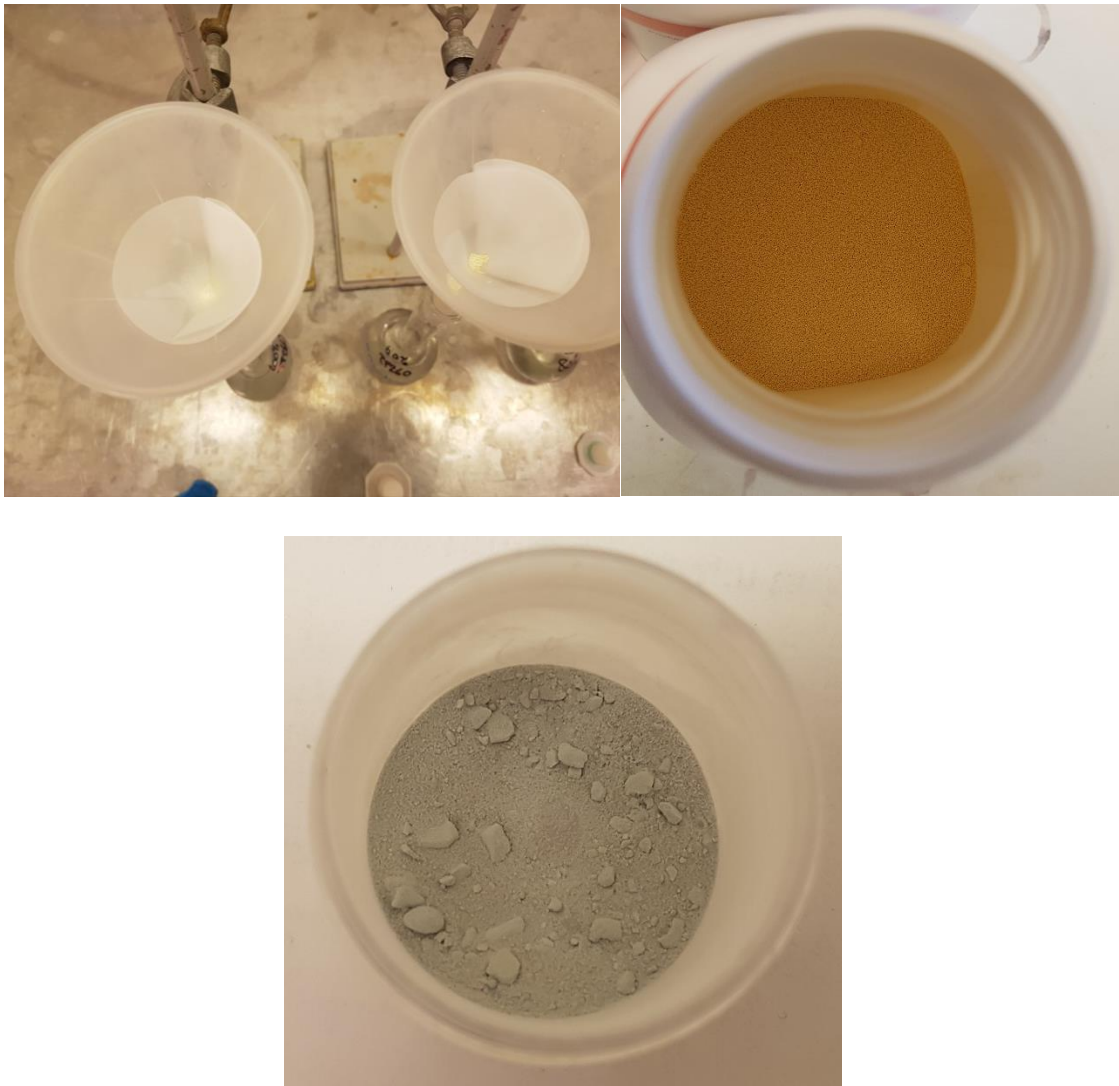
Kuva 27. Hapon ja tioureaan yhteisvaikutus REE:ien irrottamiseen TP260 hartsista. Vasemmalla puolella olevissa latauksen puruissa on käytetty 0,1 M tioureaa ja oikealla puolella on olevissa 0,3 M tioureaa.



Kuva 28. Hapon ja tioureaan yhteisvaikutus perusmetallien irrottamiseen TP260 hartsista. Vasemmalla puolella olevissa latauksen puruissa on käytetty 0,1 M tioureaa ja oikealla puolella on olevissa 0,3 M tioureaa.

7.9. Havainnot hartsien ominaisuuksista

Hartsien sitoessaan itseensä alkuaineita osa niiden ominaisuuksista muuttui silmillä havaittavasti. Molempien hartsien väri muuttui sitoutuneiden alkuaineiden myötä. Amberlite IR120 hartsin väri muuttui oranssista tummemman oranssiksi ja Lewatit TP260 vaalean kellertävästä vaaleansinertävän vihreäksi. Tämän lisäksi hartseista tuli sähköisiä ja ne alkoivat poistua näyteastioista staattisen sähkön seurauksena. Amberlite IR120 oli alun perin tahmeaa, mutta se muuttui uuttamisen jälkeen pinnaltaan liukkaaksi. Lewatit TP260 hartsin granulamainen rakenne hävisi REE:ien uuton yhteydessä. Kuva 29 havainnollistaa TP260 hartsin ominaisuuksien muutoksia, mitä voidaan paljasta silmällä havaita.



Kuva 29. TP260 hartsin värin ja koostumuksen muuttuminen REE:ien talteenoton yhteydessä.

8. Johtopäätökset

Kaikkein paras tässä työssä tutkituista liuotustavoista Ni-MH akun liuottamiseksi on mikroaaltouunilla tapahtuva hajotus, jolloin koko akkumateriaali saadaan rikottua, ja kaikki mahdolliset REE:t saadaan liuokseen. Mikroaaltouunihajotusta on kuitenkin erittäin haastavaa soveltaa suuressa mittakaavassa, kuten teollisuudessa, joten muiden menetelmien tutkiminen on tärkeää.

Pelkällä sekoituksella ja rikkihapolla saadaan lähes yhtä hyvät liuotustulokset kuin mikroaaltouunia käyttämällä. Liuotus sekoituksen avulla vaatii hyvin vähän resursseja ja se on helposti skaalattavissa suurempaan mittakaavaan, mikä tekee siitä mikroaaltouunihajotukseen verrattuna teollisuuden kannalta käyttökelpoisen menetelmän. Lisäksi sekoituksen havaittiin olevan tehokkain Ni-MH akun liuotus tapa kaikista tässä tutkimuksessa tutkituista liuotusmenetelmistä, jos mikroaaltouunihajotusta ei oteta huomioon.

Erilaisia happopitoisuuksien vertailussa 1 M rikkihappoliuos toimii parhaiten Ni-MH akun liuotuksessa. Muutkin tutkijat, kuten Perämäki¹³, ovat päätyneet käyttämään laimeaa rikkihappoliuotusta REE:ien talteenotossa. Laimeamman hapon käyttö myös edesauttaa kemikaalien säästämistä ja näin ympäristön kuormituskin on pienempi.

Hartseilla pyrittiin keräämään mahdollisimman hyvin REE:ja talteen, kuitenkin muiden metallien pitoisuus pyrittiin pitämään mahdollisimman pienenä. SiliaMetS metallisieppareiden todettiin toimivan erittäin huonosti rikkihappotaustassa verrattuna Amberlite IR120 ja Lewatit TP260 hartseihin. Tämän takia alkutestien jälkeen jatkettiin vain IR120 ja TP260 hartsien tutkimista. SiliaMetS granulat eivät sitoneet edes mitään muita metalleja merkittävästi rikkihappotaustassa, minkä takia niitä ei käytetty tutkimuksissa muiden metallien poistamiseen liuoksesta esikäsittelynä tai myöhemmässä vaiheessa. Voi olla, että SiliaMetS:ien toiminnalliset ryhmät deaktivoituvat happamissa olosuhteissa, minkä takia ne eivät soveltuneet tämän tutkimuksen tarkoituksiin, tai rikkihappotausta vaikuttaa toiminnallisten ryhmien sitomiseen niin, etteivät ne pysty tehokkaasti sitomaan metalleja.

Lämpötilan ja pH:n vaikutusta hartsien sitomiskykyyn arvioitiin ja havaittiin, että hienoisella pH:n säädöllä saadaan tehostettua hartsien REE:ien sitomiskykyä. Lämmöllä puolestaan havaittiin olevan vaikutusta Lewatit TP260 sitomiskykyyn, mutta Amberlite IR120 osalta lämpötilan nostaminen ei parantanut REE:ien talteenottoa, vaan päinvastoin heikensi sen tehoa toimia metallisiepparina. Amberlite IR120 hartsi satoi parhaiten REE:ja huoneenlämpötilassa säädetyssä pH:ssa. Lewatit TP260 puolestaan toimi parhaiten 40 °C:ssa säädetyssä pH:ssa.

Kirjallisuus lähteiden^{54,55,57,56} mukaan IR120 toiminta kyky tulisi säilyä aina 135 °C:een saakka ja TP260:n 80 °C:een saakka. IR120 hartsi toimi lämmitettäessä näytteitä, mutta sen teho heikkeni REE:ien sitomisen osalta. TP260:n rakenne puolestaan hävisi lämmityksen seurauksena, vaikka hartsin pitäisi kestää lämmitystä 80 °C:een saakka.

Kun tutkittiin happopitoisuuden vaikutusta REE:ien talteenottoon, havaittiin, että mitä pienempi happopitoisuus, sitä paremmin hartsit sitovat REE:ja itseensä. Samanlainen trendi on havaittavissa molempien hartsien osalta. Etenkin IR120 kohdalla on havaittavissa, että happopitoisuudella voidaan vaikuttaa muiden metallien pitoisuuksiin hartsissa. Mitä pienempi happopitoisuus on, sitä vähemmän muita metalleja on suhteessa REE:ihin hartsissa. Kuitenkin tutkimuksessa on päädytty käyttämään 1 M rikkihappotaustaa, jolloin tarvitaan vähemmän välivaiheita REE:ien talteenotossa.

Granuloiden latauskapasiteetin tutkimuksessa havaittiin, että metallien sitoutuminen kasvaa, mitä suurempi näytteen osuus on. Tällöin kaikkien metallien pitoisuus on siis myös suurempi näytteessä. TP260 hartsin tapauksessa nikkelin pitoisuus nousee, mitä suurempi näytteen osuus on, koboltin pitoisuudessa havaitaan pientä kasvua, mutta muiden metallien pitoisuudet ei merkittävästi kasva. IR120 tapauksessa raudan pitoisuus kasvaa, mutta muiden metallien pitoisuudet pysyvät aikalailla vakiona. IR120 hartsille määritettiin Freudlich kuvaaja.

Hartsin määrän vaikutuksen arvioinnissa havaitaan, että TP260 tapauksessa 0,35 g hartsia 7,5 ml näytettä kohti antaa parhaimmat REE:ien ja muiden metallien suhteen. Tällöin saadaan lähes 100 % REE:ista ja noin 30 % muista metalleista. IR120 tapauksessa käytettäessä yli 0,55 g hartsia muiden metallien kuin REE:ien osuus hartsissa nousee merkittävästi, minkä takia 0,55 g hartsia olisi optimaalinen määrä IR120 hartsia. Tällöin saadaan 80 % REE:ista ja alle 10 % muista metalleista.

Ajan vaikutuksen arvioinnissa pitkän aikavälin mittauksessa ei havaittu merkittäviä muutoksia metallien pitoisuuksissa kummankaan hartsin osalta. Tämän takia tehtiin tutkimuksia käyttämällä lyhyempää kontakti aikaa. Lyhyemmällä kontaktiajalla havaitaan, että TP260 sitomien REE:ien pitoisuus laskee 20 min kontakti ajan jälkeen. Kuitenkin kun verrataan pitkän aikavälin mittaukseen, havaitaan, että 25 min näytteen pitoisuus on pienempi kuin 20 min ja 30 min kontaktiajan hartseilla. Tämä saattaa johtua yksittäisestä virheellisestä näytteestä ja tämä mittaus olisi pitänyt tehdä uudestaan, jotta oltaisiin voitu varmistaa sitoutumisen laskevan 25 min kohdalla. Mikäli 25 min näyte on virheellinen, TP260 reaktio metallien kanssa tapahtuu todella nopeasti ja tehokkaasti. IR120 hartsin kohdalla havaitaan, ettei hartsi merkittävästi sido metalleja alle 20 min kontaktiajalla. Kuitenkin kun kontakti aika on pitempi kuin 20 min

metallien sitominen paranee. IR120 hartsin osalta maksimaalinen sitomiskyky saavutetaan jo 25 min kuluttua. Tämän jälkeen ei ole havaittavissa merkittäviä muutoksia REE:ien pitoisuuksissa. Molempien hartsien nikkelimetallipitoisuus nousee etenkin 20 min kontaktiajan jälkeen.

Kun ajan vaikutusta hartsien toimintaan arvioitiin, havaittiin, että TP260 REE:ien pitoisuus laskee 20 min kontaktiajan jälkeen ja IR120 pitoisuus puolestaan lähtee kasvamaan 20 min kuluessa. IR120 hartsille onkin ilmoitettu, kirjallisuuslähteiden^{54,56} mukaan, tarvitsevan vähintään 30 min kontaktiaika toimiakseen. Joten tässä työssä saadut tulokset tukevat kirjallisuuslähteistä saatuja tietoja. Kirjallisuuslähteet⁵⁷ sanovat TP260 osalta, että hartsi tarvitsisi 2 h reaktioajan, mutta kuten ajan arvioinnista huomataan, TP260 reaktio on hyvin nopea ja lyhyempikin kontakti aika riittää.

REE:ien korvautuvuus testissä havaitaan, että TP260 tapauksessa REE:ien pitoisuudet nousevat merkivästi toisella talteenotokerralla. IR120 hartsin tapauksessa muutos ei ole yhtä merkittävä, mutta REE:ien pitoisuudet myöskin kasvavat jonkin verran hartsissa. Tarkasteltaessa muiden metallien pitoisuuksia TP260 tapauksessa havaitaan nikkelin ja koboltin pitoisuuden kasvua, IR120 tapauksessa havaitaan vain nikkeli- ja koboltin pitoisuuden kasvua. Kun tarkastellaan kuvaajaa 23, missä ei ole kuvattu nikkelin ja koboltin pitoisuuksia, nähdään, että TP260 hartsissa myös mangaanin pitoisuus on kasvanut.

TP260H hartsia on käytetty uraanin poistoon fosforitaustasta⁵⁷, REE:ien kemialliset ominaisuudet ovat lähellä uraania kemiallisia ominaisuuksia. Tämän takia TP260 pitäisikin sopia REE:ien talteenottoon. Tietenkin tässä tutkimuksessa käytettiin eri happotaustaa, joten hartsin sitomisominaisuudet saattavat olla hiukan erilaiset kuin käyttämällä fosforihappoa.

Metallien irrottamisessa hartsista havaitaan, ettei suuria eroja ole riippumatta minkäläistä happoa käytetään metallien irrottamiseen hartseista. Rikkihappoa käyttämällä saadaan ehkä hiukan huonompia saantoja kuin muilla hapoilla. Kuitenkin rikkihappoa käyttämällä saadaan pienempiä perusmetallien pitoisuuksia kuin muita happoja käytettäessä. 1 M happoliuoksilla saadaan selkeästi pienempiä saantoja kuin väkevämmillä happoliuoksilla. 2 M ja 4 M happoliuosten välillä ei ole merkittäviä eroja metallien pitoisuuksien osalta. 2 M vetykloridi tai typpihappo näyttäisi antavan parhaimmat saannot, kun huomioidaan kemikaalien kulutus. Lisäksi rikkihappoa käytettäessä ilmeni haasteita, sillä suodatuksessa käytetty paperi menetti rakenteensa, joten hartsin kerääminen suodatuspaperista oli lähes mahdotonta. Rikkihappoa käytettäessä suodatus tulisi tehdä käyttämällä jotakin muuta suodatinpaperia tai kokonaan eri erotustekniikkaa.

Kun tioureaa käytettiin happojen kanssa voidaan havaita kuvista 25, 26, 27 ja 28, ettei suuria eroja eri happojen ja tioureaan käytöllä juuri ole. Vetykloridin tapauksessa 4 M ja 0,1 M tiourea tuottaa parhaimmat saannot. Yleisesti mitä väkevämpää happoa käytetään, saadaan paremmat saannot, riippumatta siitä, mitä happoa käytetään. 4 M happoliuos näyttää toimivan kaikista parhaiten. Tioureaan konsentraatiolla ei ole havaittavissa vaikutusta metallien irrottamiseen hartsista. Kun verrataan metallien pitoisuuksiin, mitä saadaan käyttämällä pelkkää happoa verrattuna hapon ja tioureaan yhteisvaikutukseen, havaitaan, ettei suuria muutoksia metallien pitoisuuksissa juuri ole.

Pelkkää tioureaa käytettäessä ei saada metalleja irtoamaan yhtään paremmin kuin happoja käyttämällä, päinvastoin metalleja irtoaa erittäin huonosti pelkkää tioureaa käyttämällä. Tioureoiden vertailussa havaitaan, että 0,1 M tiourea toimii paljon paremmin metallien irrottamisessa kuin 0,3 M tiourea.

Hartsien ominaisuudet muuttuivat tutkimuksien aikana. Etenkin TP260 hartsin rakenteen menettäminen herättää kysymyksen, voiko käytettyä hartsia enää regeneroida ja käyttää uudelleen niin kuin kirjallisuuslähteiden⁵⁷ mukaan voi tehdä. Kuvasta 29 voi selkeästi havaita, ettei TP260 ole aivan samannäköinen kuin se oli alussa. Käyttämättömässä hartsissa oli selkeästi havaittavissa granulamainen rakenne, joka on käytön yhteydessä hajonnut ja jäljelle on jäänyt jauhemainen REE-rikas hartsi.

Näiden tuloksien valossa näyttäisi siltä, että parhaimmat olosuhteet, joissa REE:ien irrottamiseen hartsista on mahdollisimman tehokasta, saadaan käyttämällä joko vetykloridia tai typpihappoa käyttämällä. Apuaineena tiourea ei tuonut lisätehoa metallien pesuun.

Tutkittu akkumateriaali sisältää paljon nikkeliä, mikä aiheuttaa erilaisia haasteita harvinaisten maametallien talteenotolle. Myös muiden perusmetallien suuri pitoisuus hankaloittaa harvinaisten maametallien talteenottoa Ni-MH akuista. Mahdollisesti yhdistämällä useampia menetelmiä ja toistamalla eri välivaiheita, voitaisiin harvinaiset maametallit saada paremmalla saannolla ja puhtaudella talteen. Esimerkiksi ensin voitaisiin ottaa REE:ja talteen käyttämällä TP260 hartsilla, pestä metallit irti hartsista, napata metalleja talteen IR120 hartsilla ja vielä pestä metallit irti IR120 hartsista.

9. Kirjallisuusluettelo

1. Buchmeiser, M. R.; Tessadri, R.; Seeber, G. ja Bonn, G. K., Selective Extraction of Rare-Earth Elements from Rocks Using a High-Capacity *cis*-1,4-Butanedioic Acid-Functionalized Resin, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 2130–2136.
2. Wallenius, J., Harvinaiset maametallit pyörittävät maailmaa, *Kemia*, **2012**, *1*, 12–15.
3. Jorjani, E. ja Shahbazi, M., The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid, *Arab. J. Chem.*, **2016**, *9*, S1532–S1539.
4. Xie, F.; Zhang, T. A.; Dreisinger, D. ja Doyle, F., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Miner. Eng.*, **2014**, *56*, 10–28.
5. Bezzina, J. P.; Ogden, M. D.; Moon, E. M. ja Soldenhoff, K. L., REE behavior and sorption on weak acid resins from buffered media, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, *59*, 440–455.
6. Komission tiedonanto Euroopan parlamentille, neuvostollo, Euroopan talous- ja sosiaalikomitealle ja alueiden komitealle, Brysseli, 2017.
7. Maraschi, F.; Speltini, A.; Tavani, T.; Gulotta, M. G.; Dondi, D.; Milanese, C.; Prato, M.; Profumo, A. ja Sturini, M., Silica-supported pyrolyzed lignin for solid-phase extraction of rare earth elements from fresh and sea waters followed by ICP-MS detection, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2018**, *410*, 7635-7643.
8. Karppinen, M.; Lammi, M.; Kauranen, P.; Serna, R.; Kallio, T.; Lundström, M.; Kivikytö-Reponen, P.; Aaltonen, M.; Kinnunen, P.; Uusitalo, T.; Antikainen, M.; Koskinen, J. ja Laitinen, T., Korkean jalostusarvon materiaalit suljetussa raaka-ainekierrossa, Suomen akatemia, 2016, 1-12.
9. Paju, M. ja Aittoniemi, K., Harvinaiset maametallit, *Materia*, **2013**, *2*, 69–73.
10. Yang, F.; Kubota, F.; Baba, Y.; Kamiya, N. ja Goto, M., Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system, *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *254–255*, 79–88.
11. Pietrelli, L.; Bellomo, B.; Fontana, D. ja Montereali, M., Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals, *Waste Manag.*, **2005**, *25*, 221–226.

12. Önal, M. A. R.; Aktan, E.; Borra, C. R.; Blanpain, B.; Van Gerven, T. ja Guo, M., Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery, *Hydrometallurgy*, **2017**, *167*, 115–123.
13. Perämäki, S., *Method Development for Determination and Recovery of Rare Earth Elements from Industrial Fly Ash*, Väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2006, 1-96.
14. Mohammedi, H.; Miloudi, H.; Tayeb, A.; Bertagnolli, C. ja Boos, A., Study on the extraction of lanthanides by a mesoporous MCM-41 silica impregnated with Cyanex 272, *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, *209*, 359–367.
15. Taggart, R. K.; Hower, J. C. ja Hsu-Kim, H., Effects of roasting additives and leaching parameters on the extraction of rare earth elements from coal fly ash, *Int. J. Coal Geol.*, **2018**, *196*, 106–114.
16. Jones, P. T.; Geysen, D.; Tielemans, Y.; Van Passel, S.; Pontikes, Y.; Blanpain, B.; Quaghebeur, M. ja Hoekstra, N., Enhanced Landfill Mining in view of multiple resource recovery: A critical review, *J. Clean. Prod.*, **2013**, *55*, 45–55.
17. Valio, J., Akkuekosysteemi - nykytilaselvitys, Pirkanmaan liitto, 2018, 1-38.
18. Simons, M.; Honkatukia, J.; Antikainen, R.; Hippinen, I.; Merenheimo, T.; Lentomaa, J.; Kautto, P.; Mikkola, M.; Tikkanen, S. ja Salmenperä, H., Taloudelliset ohjauskeinot kiertotalouden arvoketjuissa, Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 54/2018, **2018**, 1-49.
19. Jones, P. T.; Geysen, D.; Tielemans, Y.; Van Passel, S.; Pontikes, Y.; Blanpain, B.; Quaghebeur, M. ja Hoekstra, N., Enhanced Landfill Mining in view of multiple resource recovery: A critical review, *J. Clean. Prod.*, **2013**, *55*, 45–55.
20. Spedding, F. H.; Wilhelm, H. A.; Keller, W. H.; Ahmann, D. H.; Daane, A. H.; Hach, C. C. ja Ericson, R. P., Production of Pure Rare Earth Metals, *Ind. Eng. Chem.*, **1952**, *44*, 553–556.
21. Xiong, Y.; Wang, X. ja Li, D., Synergistic extraction and separation of heavy lanthanide by mixtures of bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid and 2-ethylhexyl phosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester, *Sep. Sci. Technol.*, **2005**, *40*, 2325–2336.
22. Amaral, J. C. B. S.; Sá, M. L. C. G. ja Morais, C. A., Recovery of uranium, thorium

- and rare earth from industrial residues, *Hydrometallurgy*, **2018**, *181*, 148–155.
23. Işıldar, A.; Rene, E. R.; van Hullebusch, E. D. ja Lens, P. N. L., Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies, *Resour. Conserv. Recycl.*, **2018**, *135*, 296–312.
 24. Buchert, M.; Manhart, A.; Bleher, D. ja Pingel, D., *Recycling critical raw materials from waste electronic equipment*, Öko -institute report, 2012, 1-80.
 25. Nurmi, P. A., Lahtinen, R. ja Vuori S., *Suomen Mineraalistrategia*, Geologian tutkimuskeskuksen julkaisu, Keili, Vantaa, 2010, 1-20.
 26. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A. ja Buchert, M., Recycling of rare earths: A critical review, *J. Clean. Prod.*, **2013**, *51*, 1–22.
 27. Sun, X.; Meng, S. ja Li, D., Studies on the synergistic extraction of rare earths with a combination of 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester and trialkylphosphine oxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2006**, *81*, 755-760.
 28. Jia, Q.; Tong, S.; Li, Z.; Zhou, W.; Li, H. ja Meng, S., Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid, *Sep. Purif. Technol.*, **2009**, *64*, 345–350.
 29. Xu, J., *Recovery of rare-earth elements from NdFeB magnets by zirconium phosphate ion exchangers*, Väitöskirja, Helsingin yliopisto, Kemian laitos, Helsinki, 2018.
 30. Kumari, A.; Sinha, M. K.; Pramanik, S. ja Sahu, S. K., Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects, *Waste Manag.*, **2018**, *75*, 486–498.
 31. Lee, C.-H.; Yen, H.-Y.; Liao, C.-H.; Popuri, S. R.; Cadogan, E. I. ja Hsu, C.-J., Hydrometallurgical processing of Nd–Fe–B magnets for Nd purification, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2017**, *19*, 102–110.
 32. Wang, Z.; Dai, S.; Zou, J.; French, D. ja Graham, I. T., Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction, *Int. J. Coal Geol.*, **2019**, *203*, 1–14.
 33. Hower, J.; Groppo, J.; Joshi, P.; Dai, S.; Moecher, D. ja Johnston, M., Location of Cerium in Coal-Combustion Fly Ashes: Implications for Recovery of Lanthanides,

- Coal Combust. Gasif. Prod.*, **2013**, *5*, 73–78.
34. King, J. F.; Taggart, R. K.; Smith, R. C.; Hower, J. C. ja Hsu-Kim, H., Aqueous acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash, *Int. J. Coal Geol.*, **2018**, *195*, 75–83.
 35. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi, Brysseli, **2006**, 1–11.
 36. Majeau-Bettez, G.; Hawkins, T. R. ja Strømman, A. H., Life cycle environmental assessment of lithium-ion and nickel metal hydride batteries for plug-in hybrid and battery electric vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 4548–4554.
 37. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. I., 1998-Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable.pdf, *J. Power Sources*, **1999**, *77*, 116–122.
 38. Moldoveanu, G. A. ja Papangelakis, V. G., Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate, *Hydrometallurgy*, **2013**, *131–132*, 158–166.
 39. Kumari, A.; Sahu, K. K. ja Sahu, S. K., Solvent Extraction and Separation of Nd, Pr and Dy from Leach Liquor of Waste NdFeB Magnet Using the Nitrate Form of Mextral® 336At in the Presence of Aquo, *Metals (Basel)*, **2019**, *9*, 1–16.
 40. Nasab, M. E.; Sam, A. ja Milani, S. A., Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, **2011**, *106*, 141–147.
 41. Aly, M. I.; Masry, B. A.; Gasser, M. S.; Khalifa, N. A. ja Daoud, J. A., Extraction of Ce (IV), Yb (III) and Y(III) and recovery of some rare earth elements from Egyptian monazite using CYANEX 923 in kerosene, *Int. J. Miner. Process.*, **2016**, *153*, 71–79.
 42. Mowafy, E. A. ja Mohamed, D., Extraction and separation of Nd(III), Sm(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), and Cs(I) from concentrated chloride solutions with N,N,N',N'-tetra(2-ethylhexyl) diglycolamide as new extractant, *J. Rare Earths*, **2015**, *33*, 432–438.
 43. Paulino, J. F.; Neumann, R. ja Afonso, J. C., Production of sodium and aluminum chemicals and recovery of rare earth elements after leaching cryolite from Pitinga mine (Amazonas - Brazil) with sulfuric acid, *Hydrometallurgy*, **2018**, *180*, 254–261.
 44. Lee, C.-H.; Yen, H.-Y.; Liao, C.-H.; Popuri, S. R.; Cadogan, E. I. ja Hsu, C.-J.,

- Hydrometallurgical processing of Nd–Fe–B magnets for Nd purification, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2017**, *19*, 102–110.
45. Hidayah, N. N. ja Abidin, S. Z., The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review, *Miner. Eng.*, **2017**, *112*, 103–113.
 46. Ang, K. L.; Li, D. ja Nikoloski, A. N., The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 2. Chelating resins, *Miner. Eng.*, **2018**, *123*, 8–15.
 47. Duan, T.; Li, H.; Kang, J. ja Chen, H., Cyanex 923 as the Extractant in a Rare Earth Element Impurity Analysis of High-Purity Cerium Oxide, *Anal. Sci.*, **2004**, *20*, 921–924.
 48. Wang, X.; Li, W.; Meng, S. ja Li, D., The extraction of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2006**, *81*, 761–766.
 49. Sahin, A. K.; Voßenkaul, D.; Stoltz, N.; Stopic, S.; Saridede, M. N. ja Friedrich, B., Selectivity potential of ionic liquids for metal extraction from slags containing rare earth elements, *Hydrometallurgy*, **2017**, *169*, 59–67.
 50. Sun, P.; Huang, K.; Song, W.; Gao, Z. ja Liu, H., Separation of Rare Earths from the Transition Metals Using a Novel Ionic-Liquid-Based Aqueous Two-Phase System: Toward Green and Efficient Recycling of Rare Earths from the NdFeB Magnets, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, *57*, 16934–16943.
 51. Nishihama, S.; Sakaguchi, N.; Hirai, T. ja Komasaawa, I., Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid, *Hydrometallurgy*, **2002**, *64*, 35–42.
 52. Ang, K. L.; Li, D. ja Nikoloski, A. N., The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 1. Chelating resins, *Miner. Eng.*, **2018**, *123*, 8–15.
 53. Pasinli, T.; Eroğlu, A. E. ja Shahwan, T., Preconcentration and atomic spectrometric determination of rare earth elements (REEs) in natural water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *547*, 42–49.

54. Dow, Amberlite IR120 H - Product Data Sheet, **2017**, 1–2.
55. Amberlite IR120, H resin(78922-04-0) suppliers and manufacturers-Molbase, <https://www.molbase.com/cas/78922-04-0.html> (15.4.2019).
56. Virolainen, S.; Suppala, I. ja Sainio, T., Controlled partial neutralization of amphoteric ion exchange resin for improved metals separation, *React. Funct. Polym.*, **2013**, *73*, 647–652.
57. Product information LEWATIT MonoPlus TP 260, **2011**, 1–5.
58. Abderrahim, O.; Didi, M. A. ja Kadous, A., Comparative Study Of Uranium (VI) Extraction Between Lewatit TP 260 , Polyethyleniminephenylphosphonamidic Acid & Diaminotriphosphonic Acid Grafted Polystyrene Divinyl Benzene Resins, *Int. J. Eng. Res. Appl.*, **2013**, *3*, 431–436.
59. Abderrahim, O.; Didi, M. A. ja Kadous, A., Comparative Study Of Uranium (VI) Extraction Between Lewatit TP 260 , Polyethyleniminephenylphosphonamidic Acid & Diaminotriphosphonic Acid Grafted Polystyrene Divinyl Benzene Resins, **2013**, *3*, 431–436.
60. Abaka-Wood, G. B.; Zanin, M.; Addai-Mensah, J. ja Skinner, W., The upgrading of rare earth oxides from iron-oxide silicate rich tailings: Flotation performance using sodium oleate and hydroxamic acid as collectors, *Adv. Powder Technol.*, **2018**, *29*, 3163-3172.
61. Wang, Y.; Wang, Y.; Su, X.; Zhou, H. ja Sun, X., Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent extraction, *Hydrometallurgy*, **2018**, *179*, 181–187.
62. Abreu, R. D. ja Morais, C. A., 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.
63. Moldoveanu, G. A. ja Papangelakis, V. G., Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism, *Hydrometallurgy*, **2012**, *117–118*, 71–78.
64. Smith, P. M., High-purity rare earth oxides produced via precipitation stripping, *Metall. Mater. Trans. B*, **2007**, *38*, 763–768.
65. SiliaMetS Metal Scavengers, <https://www.silicycle.com/products/metal-scavengers>

(27.3.2019).