

Harvinaisten maametallien talteenotto

NdFeB -magneeteista

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Uusiutuvat luonnonvarat
ja elinympäristön kemia
19.12.2017
Sanna Kangas

Tiivistelmä

Tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään yleisesti harvinaisia maametalleja, niiden ominaisuuksia, valmistusta, käyttökohteita ja kierrätystä lopputuotteista. Harvinaisten maametallien käyttökohteista keskitytään neodyymi-rauta-boori -magneetteihin (NdFeB -magneetit) ja niiden kierrätykseen. Tutkielmassa käydään läpi erilaiset harvinaisten maametallien hydrometallurgiset ja pyrometallurgiset talteenottomenetelmät.

Tutkimusprojektissa pyrittiin kehittämään NdFeB -magneettien kierrätysmenetelmä, jolla magneettien harvinaiset maametallit saataisiin erotettua muista magneettien sisältämistä alkuaineista, kuten raudasta, boorista, koboltista ja nikkelistä. Kehitettiin menetelmä, jolla NdFeB -magneetit saatiin liuotettua kokonaan typpihappoon ja liuoksesta saatiin erotettua rauta 99 %:sti metyyli-isobutyryliketoniin yhdellä neste-nesteuutolla. Raudan poistamisen jälkeen muut alkuaineet, kuten nikkeli, koboltti ja boori haluttiin poistaa harvinaisten maametallien seoksesta, joten liuoksesta saostettiin harvinaiset maametallit oksalaatteina. Oksalaattisaostuman metalleista 97 %:a oli harvinaisia maametalleja. Liuotetun oksalaattisaostuman metalleista oli 85 % neodyymia, 5 % dysprosiumia, 3,5 % praseodyymia ja 3 % samariumia. Näiden lisäksi saostumassa oli pieniä määriä muita harvinaisia maametalleja sekä esimerkiksi nikkeliä, kobolttia ja booria. Oksalaattisaostuma voidaan kalsinoida harvinaisten maametallien oksideiksi, jolloin seosta voidaan käyttää uusien NdFeB -magneettien tuotannossa.

Esipuhe

Pro gradu -tutkielmani tehtiin vuoden 2017 aikana, Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen Uusiutuvien luonnonvarojen ja elinympäristön kemian osastolla. Tutkielmani aihe syntyi tarpeesta kehittää talteenottomenetelmä NdFeB -magneeteille, kaupallisen menetelmän puuttuessa markkinoilta. Harvinaisten maametallien kierrättämisen tarve on suuri kasvavan kysynnän ja pienen sekä rajoitetun tarjonnan vuoksi. Työni ohjaajana toimi dosentti Ari Väisänen.

Tutkielmassa käytettyä kirjallisuutta etsittiin pääosin SciFinder, Google Scholar ja ResearchGate hakukoneita käyttäen. Hakusanoina käytettiin muun muassa NdFeB, rare earth metals, rare earth elements, magnets, liquid-liquid extraction, recovery of ja separation of. Myös joitakin kemian laitokselta löytyviä kemian perusteoksia käytettiin lähteenä. Lähdemateriaali oli pääosin englanninkielistä ja termien suomenkielisen vastineen löytämiseksi käytettiin Englantilais-suomalaista tekniikan ja kaupan sanakirjaa¹ sekä Englantilais-suomalaista kemian perussanastoa².

Haluan kiittää työni ohjaajaa Ari Väisästä mielenkiintoisesta aiheesta sekä ideoista ja tuesta työn aikana. Kiitos myös koko Team Väisäselle avusta ja neuvoista esiintyneissä ongelmatilanteissa. Omasta jaksamisestani ja hyvinvoinnistani projektin edetessä saan osoittaa suuret kiitokseni lähimmäisilleni sekä Sähkö- ja elektroniikkaromusta raaka-aineita -projektin muille jäsenille.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo.....	iii
Käytetyt lyhenteet.....	v

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto.....	1
2 Harvinaiset maametallit.....	2
2.1 Kemialliset ominaisuudet.....	4
2.1.1 Lantanoidisupistuma.....	5
2.1.2 Emäksisyys.....	6
2.2 Mineraalit ja niiden tuotanto.....	7
2.2.1 Mineraaliesiintymät.....	7
2.2.2 Tuotanto.....	8
2.2.3 Hinta.....	10
2.3 Kriittiset raaka-aineet.....	12
2.4 Käyttökohteet.....	13
2.4.1 Harvinaisten maametallien kierrätys.....	16
2.4.2 Nd ₂ Fe ₁₄ B –magneetit.....	19
3 NdFeB –magneettien kierrätys ja alkuaineiden talteenotto.....	21
3.1 Erotustehokkuuden suureet.....	23
3.2 Hydrometallurgiset erotusmenetelmät.....	24
3.2.1 Kiinteä-nesteuutto.....	25
3.2.2 Neste-nesteuutto.....	27
3.2.3 Ioninvaihto.....	39
3.2.4 Saostus/kiteytys.....	41
3.3 Pyrometallurgiset erotusmenetelmät.....	43
3.3.1 Pasutusmenetelmät.....	44

3.3.2	Sulatusmenetelmät.....	45
3.3.3	Elektrokemialliset menetelmät.....	47

KOKEELLINEN OSA

4	Reagenssit ja näytteet.....	48
5	Näytteen käsittely ja analyysi.....	49
6	Näytteen liuotus.....	52
6.1	Typpihappo.....	53
6.2	Vetykloridi.....	55
6.3	Vetykloridi-typpihapposeos.....	56
7	Raudan erotus.....	58
7.1	DBC –neste-nesteuutot.....	59
7.2	MIBK –neste-nesteuutot.....	65
8	Harvinaisten maametallien erottaminen.....	73
9	Yhteenveto.....	76
10	Kirjallisuusluettelo.....	79

Käytetyt lyhenteet

$\alpha_{M_2}^{M_1}$	Metalli-ionien M_1 ja M_2 erotuskerroin
β_{M_1/M_2}	Ks. $\alpha_{M_2}^{M_1}$
D_M	Metalli-ionin M erotuskerroin
D2EHPA	<i>Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid</i> Di-(2-etyyliheksyyli)fosforihappo
DBC	<i>Dibutyl carbitol</i> Dibutylikarbitoli
EHEHPA	<i>(2-ethylhexyl)phosphonic acid mono(2-ethylhexyl)ester</i> (2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono(2-etyyliheksyyli)esteri
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i> Leijukatalyyttinen krakkaus
HDEHP	Ks. D2EHPA
HREM	<i>Heavy Rare Earth Metals</i> Raskaat harvinaiset maametallit
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i> , Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria
IL	<i>Ionic liquid</i> Ionineste
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Kansainvälinen puhtaan ja sovelletun kemian liitto

LED	<i>Light Emitting Diode</i> , Valodiodi, ledi
Ln	Lantanoidit (La, Ce, Pr, ..., Lu)
LREM	<i>Light Rare Earth Metals</i> Kevyet harvinaiset maametallit
MFA	<i>Material flow analysis</i> Materiaalin virtausanalyysi
MIBK	<i>Methyl isobutyl ketone</i> Metyyli-isobytyyliketoni
ML	Magneettiliuos
MQ	MilliQ –laitteella valmistettu ultrapuhdas vesi
MREM	<i>Middle Rare earth metals</i> Keskivälin harvinaiset maametallit
MRI	<i>Magnetic Resonance Imaging</i> Magneettikuvaus
NdFeB	Neodyymi-rauta-boori
OF	Orgaaninen faasi, neste-nesteuton faasi, joka sisältää uuttoaineen ja mahdollisen liuottimen
PC88A	Ks. EHEHPA
REM	<i>Rare Earth Metals</i> Harvinaiset maametallit

REO	<i>Rare Earth Oxide</i> Harvinaisten maametallien oksidit
RMB	Renminbi, Kiinan tasavallan virallinen valuutta
TBP	<i>Tributyl phosphate</i> Tributyylifosfaatti
TODGA	<i>Tetraoctyl-diglycolamide</i> Tetraoktyyli-diglykoliaamidi
TOPS 99	Ks. D2EHPA
USGS	<i>United States Geological Survey</i> Yhdysvaltain geologian tutkimuskeskus
VCM	<i>Voice coil motor</i> Puhekela (kovalevyssä)
VF	Vesifaasi

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Harvinaiset maametallit ovat samanlaisia metallisia ja kemiallisia ominaisuuksia sisältävä alkuaineiden ryhmä. Harvinaisiin maametalleihin kuuluvat ryhmän 3 skandium ja yttrium sekä lantanoidit, eli alkuaineet lantaanista lutetiumiin. Harvinaisilla maametalleilla on useita käyttökohteita joihin kuuluvat muun muassa autokatalyytit, magneetit, loisteaineet ja optiset sovellukset monien muiden sovellusten lisäksi. Harvinaiset maametallit, erityisesti neodyymi, praseodyymi ja dysprosium, ovat tärkeässä osassa kohti vähähiilisempää tulevaisuutta kehittyvässä maailmassa ympäristöystävällisen teknologian muodossa. Harvinaisia maametalleja tarvitaan esimerkiksi tuulivoimaloissa ja sähköautojen moottoreissa.³⁻⁵

Nimestään huolimatta kaikki kyseiset alkuaineet eivät ole harvinaisia maankuoressa. Harvinaisista maametalleista kaikki paitsi radioaktiivinen prometium esiintyvät luonnossa stabiileina. Bastnäsiitti ja monatsiitti ovat eniten käytetyt mineraalit harvinaisten maametallien tuotannossa, maailman harvinaisten maametallien tuotannosta 95 % tuotetaan Kiinassa. Louhimisen ja alkuaineiden eristämisen aiheuttamat ympäristöhaitat ovat nousseet viime vuosina esille, samoin kuin harvinaisten maametallien saatavuuden epävarmuus. Samalla harvinaisten maametallien kysyntä ja tarve kasvaa jatkuvasti teknologian kehittyessä. Näiden syiden vuoksi harvinaisten maametallien kierrätys käytöstä poistuneista elektroniikkalaitteista on noussut viime vuosikymmenenä paljon tutkituksi aiheeksi.⁶

Maailmanlaajuisesti harvinaisista maametalleista noin 22 % käytetään magneettien valmistukseen. Eniten valmistetut ja käytetyt harvinaisten maametallien magneetit ovat neodyymi-rauta-boori –magneetit. Kyseisissä magneeteissa on neodyymin lisäksi praseodyymia ja dysprosiumia sekä pienempiä määriä muita harvinaisia maametalleja. Harvinaisten maametallien talteenottoa neodyymimagneeteista erilaisilla menetelmillä on tutkittu useiden tutkimusryhmien toimesta viimeisen vuosikymmenen aikana, mutta kaupallista menetelmää harvinaisten maametallien talteenottoon ei ole kehitetty.⁶

2 Harvinaiset maametallit

Harvinaiset maametallit (*rare earth metals*, REM) ovat 17 alkuaineen ryhmä, joilla on samanlaisia metallisia ominaisuuksia. IUPAC (*The International Union of Pure and Applied Chemistry*), eli kansainvälinen puhtaan ja sovelletun kemian liitto, määrittelee harvinaisiin maametalleihin kuuluvan lantanoidit sekä skandium ja yttrium.³ Joidenkin määritelmien mukaan skandium ei kuulu harvinaisiin maametalleihin sen muista huomattavasti pienemmän koon sekä sen erilaisen kemian vuoksi.⁷ Harvinaiset maametallit ovat korostettuna kuvan 1. jaksollisessa järjestelmässä. Lantanoidit ovat alkuaineet järjestysluvulla 57-71, joista kaikki esiintyvät luonnossa radioaktiivista prometiumia lukuun ottamatta. Tarkan määrittelyn mukaisesti lantaani ei kuulu lantanoideihin, vaan on ryhmän 3 metalli. Se on kuitenkin kemiallisesti niin samanlainen kuin lantanoidit (cerium-lutetium), että lantaani luokitellaan yleisesti lantanoidien kanssa samaan ryhmään.⁴

Period	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5	Group 6	Group 7	Group 8	Group 9	Group 10	Group 11	Group 12	Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17	Group 18
1	H 1.008																	He 4.003
2	Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16	F 19	Ne 20.18
3	Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
4	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.47	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.92	Se 78.96	Br 79.9	Kr 83.8
5	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc (98)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
6	Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197	Hg 200.5	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209	Po (210)	At (210)	Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (257)	Db (260)	Sg (263)	Bh (262)	Hs (265)	Mt (266)	Ds (271)	Rg (272)	Uub (285)	Uut (284)	Uuq (289)	Uup (288)	Uuh (292)	Uus 0	Uuo 0
				58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173	71 Lu 175	
				90 Th 232	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)	

Kuva 1. Harvinaiset maametallit jaksollisessa järjestelmässä.⁸

Harvinaiset maametallit voidaan edelleen jakaa kahteen alaluokkaan; kevyisiin ja raskaisiin maametalleihin. Kevyisiin maametalleihin (*Light rare earth metals*, LREM) kuuluvat lantaani (La), cerium (Ce), praseodyymi (Pr), neodyymi (Nd), prometium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu) ja gadolinium (Gd). Raskaisiin maametalleihin (*Heavy rare earth metals*, HREM) kuuluvat loput lantanoidit; terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), tulium (Tm), ytterbium (Yb) ja lutetium (Lu) sekä ryhmän 3 yttrium (Y). Skandium ei kuulu jaottelussa kumpaankaan ryhmään sen poikkeavan ionisäteen ja kemiallisen luonteen vuoksi. Harvinaiset maametallit voidaan jaotella kahteen alaluokkaan myös siten, että La, Ce, Pr, Nd ja Sm ovat kevyitä ja Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ja Y raskaita harvinaisia maametalleja.⁵ Luokittelua, jossa europium ja gadolinium kuuluvat raskaisiin maametalleihin, on yleisin jaottelu tällä hetkellä, minkä voi huomata esimerkiksi harvinaisten maametallien markkinahintoja katsellessa.⁹ Yhden määrittelyn mukaan harvinaisten maametallien alaluokkia on kolme; kevyet, raskaat ja keskivälin harvinaiset maametallit (*Middle rare earth metals*, MREM), joihin useimmiten luokitellaan samarium, europium ja gadolinium. Kahden alaluokan käyttäminen on kuitenkin yleisempää, ainakin toistaiseksi. Englanninkielisessä termistössä harvinaisista maametalleista on aiemmin käytetty nimitystä *rare earth elements* (REE), jonka käyttö on yhä yleistä kirjallisuudessa. *Rare earth metals* (REM) on kuitenkin IUPAC:in³ mukainen nimitys, jota käytetään tässä tutkielmassa.⁶

Harvinaiset maametallit ovat kemiallisesti hyvin samankaltaisia, jonka vuoksi ne esiintyvät poikkeuksetta samoissa mineraaleissa ja toimivat kuin yhtenä kemiallisena kokonaisuutena. Sen vuoksi ensimmäisen ja viimeisen harvinaisen maametallin löytämisen välissä kului jopa 160 vuotta. Ensimmäinen harvinainen maametalli löydettiin mineraalina 1787 ja suurin osa muista REM 1700- ja 1800-luvun vaihteessa. Radioaktiivinen prometium löytyi vasta 1940 –luvulla ydinreaktioiden keksimisen myötä, niiden hajoamistuotteena. Löytyneiden ”maametallien” (*earths*) luultiin olevan alkuaineita 1800 –luvun alkuun saakka, kunnes niiden havaittiin olevan yhdisteitä, eli harvinaisten maametallien oksideita (*Rare earth oxides*, REO).

2.1 Kemialliset ominaisuudet

Kokeelliset tulokset osoittavat kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin samanlaisten alkuaineiden ja niiden yhdisteiden olevan seurausta huomattavan samanlaisista elektronikonfiguraatioista. Harvinaisten maametallien elektronikonfiguraatiot, sekä perustilassa olevan atomin että M^{3+} -ionin osalta, ovat taulukossa 1. Ryhmän 3 metalleihin kuuluvilla harvinaisilla maametalleilla on valenssielektronit s - ja d -kuorilla. Lantanoideilla (Ce-Lu) puolestaan on valenssielektronit f - ja s -kuorilla. Harvinaisten maametallien ionisaatiopotentiaali on suhteellisen matala, minkä vuoksi ne ovat erittäin elektroposiitivia ja muodostavat ionisia yhdisteitä. Harvinaisille maametalleille M^{3+} -ionimuoto on yleisin, mutta myös hapetusluvulla +2 ja +4 olevia ioneja on eräillä harvinaisilla maametalleilla. Hapetusasteen +3 ionit ovat kuitenkin aina +2 ja +4 -ioneja stabiilimpia. Hapetustilasta +3 poikkeavia hapetustiloja voidaan käyttää hyväksi erotusmenetelmissä. Yleensä yli +3 hapettuminen ei ole harvinaisille maametalleille energeettisesti mahdollista.⁴ Stabiileimmat +3 hapetustilasta poikkeavat ionit muodostavat ne harvinaiset maametallit, jotka saavuttavat kyseisellä ionimuodolla f^0 , f^7 tai f^{14} -konfiguraation. Skandium, yttrium ja lantaani muodostavat vain M^{3+} -ioneja, koska kyseinen tila aiheuttaa inertin jalokaasukonfiguraation. Lutetium ja gadolinium muodostavat vain M^{3+} -ioneja sillä kyseiset ionit saavuttavat stabiilin $4f^{14}$ tai $4f^7$ -konfiguraation. Muita stabiilimman M^{4+} -ionin muodostavat Ce⁴⁺ ja Tb⁴⁺, jotka saavuttavat f^0 ja f^7 -konfiguraation. Samoin Eu²⁺ ja Yb²⁺ ovat muita M^{2+} -ioneja stabiilimpia saavutettavan f^7 ja f^{14} -konfiguraation vuoksi^{10, s.31}.

Harvinaiset maametallit ovat ulkonäöltään hopeaisia, europiumin ja ytterbiumin vaalean keltaista väriä lukuun ottamatta. Harvinaiset maametallit ovat melko pehmeitä kuitenkin koventuen siirryttäessä ryhmässä suurempiin järjestyslukuihin. Suurimmalle osalle harvinaisista maametalleista on olemassa useampi kuin yksi kidemuoto, joista yleisin on kuitenkin heksagonaalinen. Metalleille tyypillinen tiivistä pakkautunut järjestäytyminen on myös harvinaisille maametalleille tyypillinen, mutta niiden sähkönjohtavuus on huomattavasti huonompi kuin muilla tiiviisti pakkautuneilla metalleilla.⁷

Taulukko 1. Harvinaisten maametallien kemialliset merkit, järjestysluvut, atomin ja ionin elektronikonfiguraatiot^{4, s.784, 1003} sekä ionin M^{3+} ionisäde^{7,6}

	Kemiallinen merkki	Järjestysluku	Atomin elektronikonfiguraatio	M^{3+} elektronikonfiguraatio	Ionisäde, M^{3+}/pm lähteet ⁷ ja ⁶
Skandium	Sc	21	$[Ar]4s^23d^1$	$[Ar]$	74,5 / 68
Yttrium	Y	39	$[Kr]5s^24d^1$	$[Kr]$	90,0 / 88
Lantaani	La	57	$[Xe]6s^25d^1$	$[Xe]$	103,2 / 106
Cerium	Ce	58	$[Xe]4f^16s^25d^1$	$[Xe]4f^1$	102 / 103
Praseodyymi	Pr	59	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	99 / 101
Neodyymi	Nd	60	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	98,3 / 99,5
Prometium	Pm	61	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$	97 / 97,9
Samarium	Sm	62	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	95,8 / 96,4
Europium	Eu	63	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$	94,7 / 95,0
Gadolinium	Gd	64	$[Xe]4f^76s^25d^1$	$[Xe]4f^7$	93,8 / 93,8
Terbium	Tb	65	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	92,3 / 92,3
Dysprosium	Dy	66	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	91,2 / 90,8
Holmium	Ho	67	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	90,1 / 89,4
Erbium	Er	68	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	89,0 / 88,1
Tulium	Tm	69	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	88,0 / 86,9
Ytterbium	Yb	70	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	86,8 / 85,8
Lutetium	Lu	71	$[Xe]4f^{14}6s^25d^1$	$[Xe]4f^{14}$	86,1 / 84,8

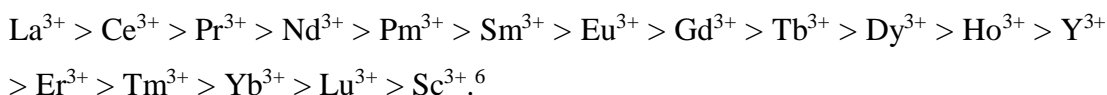
2.1.1 Lantanoidisupistuma

Termillä lantanoidisupistuma tarkoitetaan tasaista alkuaineiden atomikoon laskua siirryttäessä lantanoidiryhmässä kohti suurempaa järjestyslukua. Siten lantaanilla on suurin säde ja lutetiumilla pienin. Lantanoidisupistuman perustellaan johtuvan samasta ilmiöstä kuin d-ryhmän siirtymämetalleilla: samalla elektronikuorella olevien elektronien keskinäisestä epätäydellisestä ytimen varjostuksesta. Harvinaisilla maametalleilla f –kuorella olevat elektronit varjostavat toisiaan vieläkin heikommin kuin siirtymämetallien d –kuoren elektronit toisiaan. Elektronit kokevat epätäydellisen

varjostuksen vuoksi ytimen vastakkaisen varauksen voimakkaammin ja näin ovat lähempänä ydintä. Samalla koko elektronikuori siirtyy lähemmäs ydintä ja pienenee. Järjestysluvun kasvaessa lantanoidiryhmässä, f -kuoren elektronien määrä, ja siten yhä epätäydellisempi varjostus, sekä ytimen varaus kasvaa. Tällöin kuorien elektronit vetäytyvät yhä lähemmäs ydintä ja atomikoot pienenevät (Taulukko 1). Yttrium lasketaan kevyiden ja raskaiden metallien jaossa raskaisiin metalleihin. Sen raskaiden harvinaisten maametallien kaltainen kemiallinen käyttäytyminen voidaan selittää ulommaisten elektronien ja lantanoidisupistumasta johtuvan atomikoon samanlaisuudella. Tämän vuoksi yttriumin kemiallinen käyttäytyminen on hyvin samanlainen raskaiden harvinaisen maametallien kanssa esimerkiksi erilaisissa erotusmenetelmissä.^{4,10}

2.1.2 Emäksisyys

Harvinaisten maametallien kemiaa voidaan selittää monilta osin lantanoidisupistumalla; lantanoidien kemia on pääasiassa ionista ja määräytyy M^{3+} - ionien koon mukaisesti. Myös harvinaisten maametallien emäksisyys ja niiden erot johtuvat ionikoosta eli lantanoidisupistumasta. Emäksisyys määrittää tavalla tai toisella harvinaisten maametallien ominaisuuksia, jotka ovat merkityksellisiä niiden erottelussa metallurgisesti. Emäksisyys määrittelee kationin hydrolysoitumisen laajuuden vesiliuoksessa, suolojen suhteelliset liukenevuudet ja kompleksi-ionien stabiilisuuden. Emäksellä on taipumuksena luovuttaa anioneja tai elektroneja, joten kationit joilla on vähiten vetovoimaa anioneja tai elektroneja kohtaan ovat eniten emäksisiä ja vahvimman vetovoiman omaavat taas vähiten emäksisiä. Lantanoideilla emäksisyys laskee ionikoon pienentyessä:



Taulukosta 1 havaitaan, että yttriumin ionikoko sijoittuu toisen lähteen⁷ mukaisesti holmiumin ja erbiumin väliin ja toisen lähteen⁶ mukaisesti erbiumin ja tuliumin väliin. Useat harvinaisten maametallien erotusmenetelmät perustuvat emäksisyyseroihin, kuten erilaiset kiteytys- ja saostamismenetelmät sekä ioninvaihto ja neste-nesteutto menetelmät.

2.2 Mineraalit ja niiden tuotanto

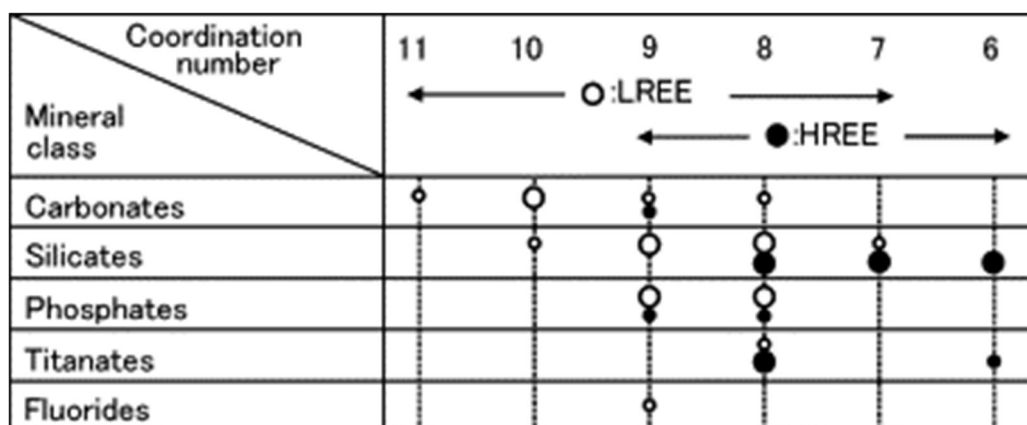
Harvinaisten maametallien esiintyminen maankuorella on suhteellisen runsasta, mutta mineraalien REM pitoisuus on usein niin matala, ettei louhiminen kannata. Eniten harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaleja ovat bastnäsiitti ja monatsiitti. Bastnäsiittiesiintymät Kiinassa ja Yhdysvalloissa muodostavatkin suurimman prosenttiosuuden maailman harvinaisten maametallien taloudellisista varoista. Toiseksi suurimman osan muodostavat monatsiittiesiintymät.^{11,12} Bastnäsiitti [(La,Ln)(CO₃)F] on fluorkarbonaattimineraali, joka sisältää useita kevyitä (sekä joitakin raskaita) harvinaisia maametalleja. Monatsiitti [(La,Th,Ln)PO₄] on fosfaattimineraali sisältäen kevyitä sekä joitain raskaita harvinaisia maametalleja. Monatsiitin käsittelyssä ongelmana on radioaktiiviset jäännökset, kuten thorium ja uraani. Suurin osa bastnäsiitistä ja monatsiitista on ceriumia (50 %), jonka lisäksi ne sisältävät lantania (20-25 %), neodyymiä (12-20 %) ja praseodyymiä (4-5 %). Monatsiitissa on 5-10 % ThO₂ ja 3 % raskaita harvinaisia maametalleja.^{7,13} Skandiumia ei esiinny samoissa malmeissa muiden harvinaisten maametallien kanssa sen pienemmän koon ja muista REO:sta poikkeavan kemian vuoksi.^{5,6}

Bastnäsiitin ja monatsiitin lisäksi harvinaisia maametalleja erotetaan loparite ja xenotime –mineraaleista sekä ioniadsorptiosavista (*ion adsorption clays*). Xenotime ja ioniadsorptiosavet¹⁵ sisältävät suhteellisen korkeita prosentteja raskaita harvinaisia maametalleja. Xenotime on yttriumfosfaatti, joka sisältää noin 6 % REO, pääasiassa raskaita harvinaisia maametalleja. Kyseiset mineraalit ovat kuitenkin harvinaisia, joten tällä hetkellä HREM –rikkaita varantoja louhitaan lähinnä vain Etelä-Kiinassa.^{5,16}

2.2.1 Mineraaliesiintymät

Nimitystä harvinaiset maametallit on kritisoitu perustellen, etteivät harvinaiset maametallit ole harvinaisia luonnon esiintymissä. Kevyet harvinaiset maametallit eivät olekaan harvinaisia mineraaleissa, mutta raskaat harvinaiset maametallit ovat harvinaisempia.. Harvinaisten maametallien luonnonvarat ovat kuitenkin jakautuneet epätasaisesti maapallolle. Harvinaisten maametallien louhiminen ja jalostaminen aiheuttavat ympäristö-ongelmia, kuten esimerkiksi malmeissa olevat radioaktiiviset alkuaineet. Vuonna 2005, harvinaisten maametallien mineraaleja oli tunnistettu 200 erilaista. Mineraalit voidaan jakaa kuuteen alaluokkaan: halidit, karbonaatit, boraatit,

oksidit ja hydraatit, silikaatit sekä fosfaatit, arsenaatit ja vanadaatit (Kuva 2). Tärkeimpiin REM varantoihin kuuluvat, Kiinassa sijaitseva maailman suurin REM louhos, Bayan Obo karbonaattiesiintymä, Yhdysvaltojen Mountain Pass karbonaattiesiintymä, Australian Mount Weld karbonaattiesiintymä sekä useat placer-esiintymät (upamalmi eli raskaiden mineraalien tai pelkän metallin muodostama jäännössemidementtinen malmi¹⁷) Australian rannikolla ja ioniasorptiosavet Kiinassa.^{13,14}



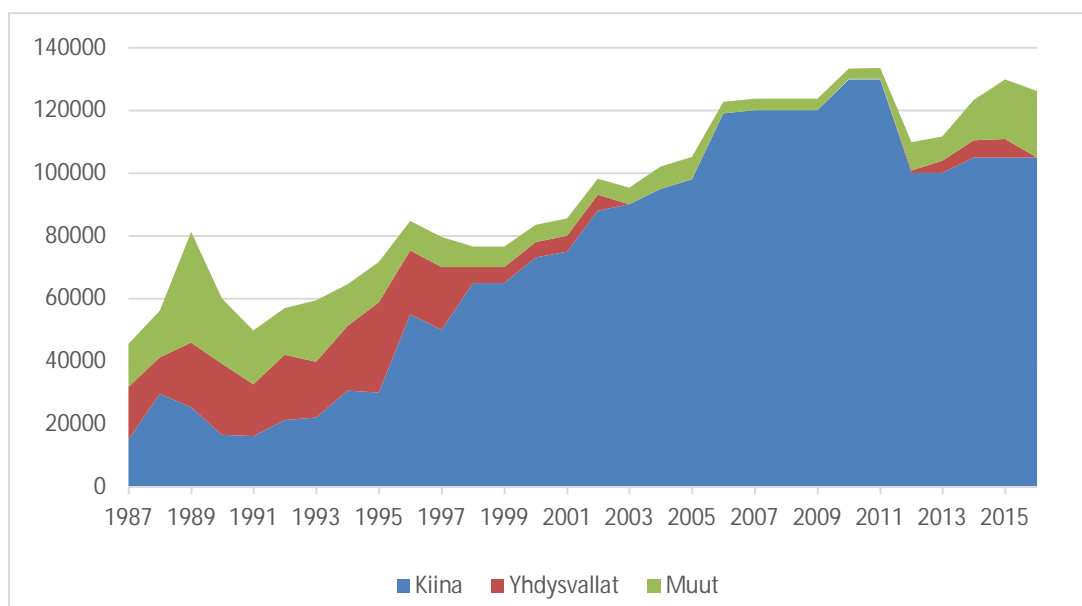
Kuva 2. Harvinaisten maametallien esiintyminen eri mineraaleissa., Ympyrän koko kuvaa karkeasti LREM(i) ja HREM(l) runsautta mineraalissa.¹⁴ (Lupa pyydetty)

2.2.2 Tuotanto

Harvinaisten maametallien louhiminen ja konsentroidi tapahtuvat monimutkaisella menetelmällä, joka on taloudellisesti kannattamaton, mikäli REM pitoisuus mineraalissa ei ole tarpeeksi suuri. Mineraalien louhinnan jälkeen ne hienonnetaan ja rauta erotetaan magneettisella erottelulla. Mineraalit hajotetaan ja kalsinoidaan harvinaisten maametallien oksidien konsentraattien tuottamiseksi. Lisäksi oksidit erotellaan toisistaan, puhdistetaan ja jalostetaan harvinaisiksi maametalleiksi.^{12,13} Malmeista täytyy aina ensin erottaa cerium ja lantaani ennen kuin voidaan erottaa muut harvinaiset maametallit. Ceriumia ja lantaania on mineraaleissa muita harvinaisia maametalleja huomattavasti enemmän ja niiden tarjonta onkin suurempaa kuin kysyntä.¹⁶

Yhdysvaltain geologian tutkimuskeskus (*United States Geological Survey, USGS*) arvioi vuoden 2017 mineraalituotteiden yhteenvedossa eri maiden harvinaisten maametallien tuotantomääriä vuosina 2015 ja 2016. Kolmentoista maata käsittävässä arvioissa vuoden 2015 kokonaistuotantomääräksi on arvioitu 130 000 tonnia, josta 81 % on tuotettu Kiinassa, 9,2 % Australiassa, 4,5 % Yhdysvalloissa ja 2,2 % Venäjällä. Vuonna 2016 maailman kokonaistuotannoksi voidaan arvioida 126 000 tonnia, josta Kiinassa on tuotettu 83 %, Australiassa 11,9 % ja Venäjällä 2,4 %. Yhdysvalloissa ei tuotettu vuonna 2016 harvinaisia maametalleja Mountain Pass:n louhoksen korjaus- ja huoltotoimenpiteiden takia. Tämä vaikuttaa nostavasti muiden maihin tuotantoprosentteihin.¹⁸ Tarkasteltaessa harvinaisten maametallien tuotantoa alkuaineittain, voidaan todeta Kiinan tuottavan 95,1 % kaikista harvinaisista maametalleista skandiumia lukuun ottamatta. Loput REM tuotetaan Yhdysvalloissa, Venäjällä, Australiassa, Malesiassa, Brasiliassa ja Vietnamissa. Skandiumista 66 % tuotetaan Kiinassa, 26 % Venäjällä, loput Ukrainassa ja Kazakstanin tasavallassa.⁵

Harvinaisten maametallien maailmanlaajuisesta tuotantomäärästä ei voida olla täysin varmoja, sillä luotettavia lähteitä Kiinan tuotannosta ei ole. Lisäksi Kiinassa epäillään olevan laitonta harvinaisten maametallien kaivostoimintaa, jonka arvioidaan olevan 40 000 tonnia.¹⁶ Kuvassa 3 on esitetty Yhdysvaltain geologisen tutkimuskeskuksen mineraalien vuosikirjoista²⁰ ja mineraalituotteiden yhteenvedoista¹⁹ kerättyjen REM tuotantolukujen kehitys maailmassa, kuvaajan tuotantomäärät ovat tonneja. REM tuotantomäärien havaitaan kasvaneen melko tasaisesti viimeisen 30 vuoden aikana, saavuttaen huipun vuonna 2009, jolloin harvinaisten maametallien tuotantomääräksi arvioitiin 133 000 tonnia. Kuvaajasta havaitaan myös selvästi Kiinan kasvava osuus maailman kokonaistuotannosta aina vuoteen 2011 saakka.¹⁹



Kuva 3. Harvinaisten maametallien tuotanto tonneina 1987-2016.^{19,20}

2.2.3 Hinta

Kiina asetti vientirajoituksia ja -kiintiöitä harvinaisille maametalleille 2010. Rajoitusten vuoksi hinnat alkoivat nousta merkittävästi siten, että vuoden 2011 aikana REO hinnat olivat korkeimmillaan (Taulukko 2.). Keskimäärin REO hinnat nousivat 29 %:a vuodesta 2009. Vuonna 2009 joidenkin harvinaisten maametallien oksidien, kuten Pr ja Nd, hinnat olivat kuitenkin aiempia vuosia matalammalla, mikä hieman vääristää hinnan nousua.^{20,21}

Taulukko 2. Harvinaisten maametallien oksidien hintakehitys 2007-2014, hinta* €/kg²⁰

REO	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Pr ₂ O ₃	64,7	64,7	32,8	51,8	194,2	99,2	81,1	104,4
Nd ₂ O ₃	51,8	51,8	36,2	54,4	233,0	101,0	60,4	54,4
Tb ₂ O ₃	733,5	733,5	776,6	1208,1	2373,0	1682,7	818,9	615,3
Dy ₂ O ₃	138,1	138,1	146,7	267,5	1380,7	871,5	466,0	340,9

*Hinta laskettu USD/kg yksiköstä valuuttakurssilla 1 USD = 0,86292 €

Vuoden 2011 hintahuipun jälkeen REM oksidien hinnat ovat laskeneet tasaisesti aina vuoden 2017 alkuun saakka. Vuonna 2015 Kiina lopetti harvinaisten maametallien vientikiintiönsä, poisti vientihinnaston ja alkoi määrätä luonnonvaraveroja harvinaisille maametalleille perustuen myynnin arvoon, tuotantomäärien sijasta. Kiinasta voitiin siis vuonna 2015 jälleen myydä enemmän harvinaisia maametalleja ulkomaille kuin muutamana aiempänä vuonna. Tästä johtuen markkinoilla oli jälleen suurempi määrä harvinaisia maametalleja ja aiemmin korkealle nousseet REM yhdisteiden ja metallien hinnat lähtivätkin laskuun.^{5,11,18}

Kiinan hallitessa harvinaisten maametallien tuotantoa, myös REO myynti ja hinnat ovat Kiinan hallinnassa. Harvinaisten maametallien oksidien nykyhinnat on sen vuoksi otettu Shanghai Metals Market -internetsivuilta⁹ (Taulukko 3.). Markkinahinnat REO:lle on annettu yksikössä RMB/mt, jotka on muutettu yksikön €/kg mukaiseen arvoon. Valuuttakurssina käytettiin xe.com²² kurssia (9.11.2017 klo 10:01) 1 RMB = 0,129825 €

Taulukko 3. Harvinaisten maametallien oksidien hintoja 9.11.2017⁹

REM oksidi	Keskiarvohinta* €/kg
Lantaanioksidi	0,21
Ceriumoksidi	2,27
Praseodyymioksidi	65,56
Neodyymioksidi	49,98
Samariumoksidi	1,82
Europiumoksidi	61,02
Gadoliniumoksidi	12,33
Terbiumoksidi	402,46
Dysprosiumoksidi	152,54
Erbiumoksidi	22,78
Yttriumoksidi	2,79

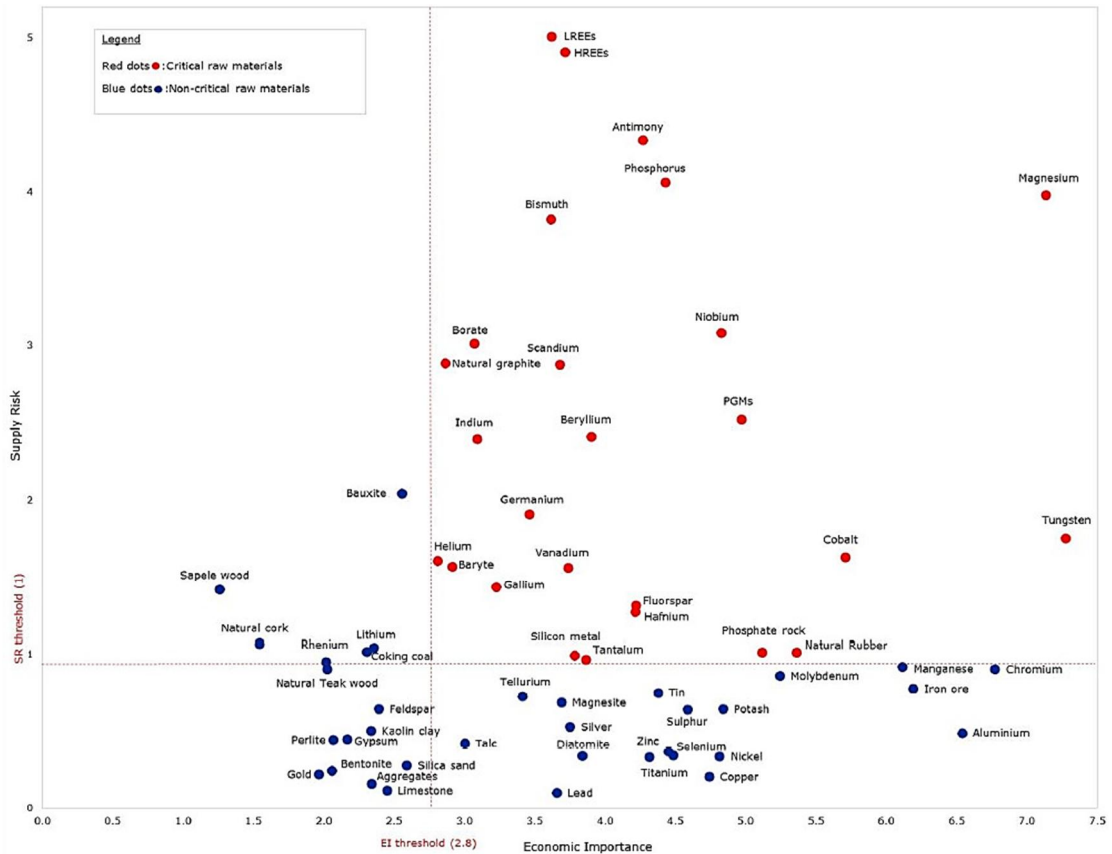
*Hinta muutettu yksiköstä RMD/mt valuuttakurssilla 1 RMB = 0,13016 €

2.3 Kriittiset raaka-aineet

Euroopan komission vuoden 2017 kriittisten raaka-aineiden raportissa²³ harvinaiset maametallit, sekä LREM että HREM, luokitellaan kriittisiin raaka-aineisiin, kuten vuonna 2014 tehdyssä raportissakin.²⁴ Harvinaisten maametallien tärkeimmiksi tuottajiksi maailmassa listataan Kiina 95 % osuudella. Muita tuottajia ovat Yhdysvallat (1,7 %), Venäjä (1,3 %) ja Australia (1,2 %). Eurooppaan harvinaisia maametalleja tuovat Kiinan (40 %) lisäksi Yhdysvallat (34 %) ja Venäjä (25 %). Euroopan sisäisiä REM tuottajia ja toimittajia ole, joten Euroopassa on täysi riippuvuus Euroopan ulkopuolisien maiden REM tuotannosta. Euroopan komission raportissa on arvioitu myös kriittisten raaka-aineiden korvattavuutta muilla raaka-aineilla. Korvattavuusindeksin arvo vaihtelee välillä 0-1 siten, että 1 tarkoittaa vaikeimmin korvattavaa. Kevyiden maametallien korvattavuusindeksi on 0,90 / 0,93 (taloudellinen merkitys / hankintariski) ja vastaavat luvut HREM:lle ovat 0,96 / 0,98. Käytöstäpoiston yhteydessä tapahtuvan kierrätyksen osuus, eli lopputuotteista kierrätettävän raaka-aineen suhde EU:n kysyntään on määritetty kevyille harvinaisille maametalleille olevan 3 % ja vastaava luku HREM:lle on 8 %.^{5,24}

Kuvassa 4 katkoviivojen oikeaan yläkulmaan muodostaman suorakaiteen sisällä olevat raaka-aineet on luokiteltu Euroopan komission toimesta kriittisiksi.²¹ X-akseli kuvaa raaka-aineen tärkeyttä EU:n taloudelle, eli mahdollisten toimituskatkojen tai -ongelmien aiheuttamaan taloudellista haittaa. Y-akseli kuvaa raaka-aineen toimitusepävarmuutta siten, että vain muutamissa, poliittisesti ja taloudellisesti, epästabiileissa maissa tuotettava raaka-aine matalalla kierrätysasteella ja huonolla korvattavuudella, omaa hyvin korkean toimitusriskin. Harvinaiset maametallit ovat kuvaajassa Y-akselin suhteen kaikkein korkeimmalla arvolla, eli ne omaavat suurimman toimitusriskin. Tämä johtuu Kiinan dominoimasta REM tuotannosta sekä heikosta lopputuotteiden kierrätysasteesta. Yksittäisille harvinaisille maametalleille on myös määritetty⁵ toimitusriski ja taloudellinen merkitys. Laskelmissa on otettu huomioon sekä EU:n sisäiset että maailmanlaajuiset tilastot. Korkeimmalla toimitusriskillä on cerium ja korkeimmalla taloudellisella arvolla dysprosium. Harvinaisille maametalleille on määritetty myös korkea riski siihen, että tuotantomaat ryhtyvät toimiin suojellakseen ympäristöä ja siten vaarantavat raaka-aineen toimituksen Eurooppaan. Kyseisen riskikertoimen ollessa suurin harvinaisille maametalleille (noin 4,2), toiseksi suurimman riskin omaa laskelmien mukaan

germanium arvolla 2,6.^{21,23} Erityisesti viisi harvinaista maametallia; Dy, Tb, Y, Eu ja Nd, ovat kriittistä kauppatavaraa nousevalle puhtaana energian teknologialle. Ne voitaisiin korvata myös muilla metalleilla, mutta se vaatisi kompromisseja tuotteiden laadussa ja/tai koossa.^{12,25}



Kuva 4. Kriittiset raaka-aineet.⁵

2.4 Käyttökohteet

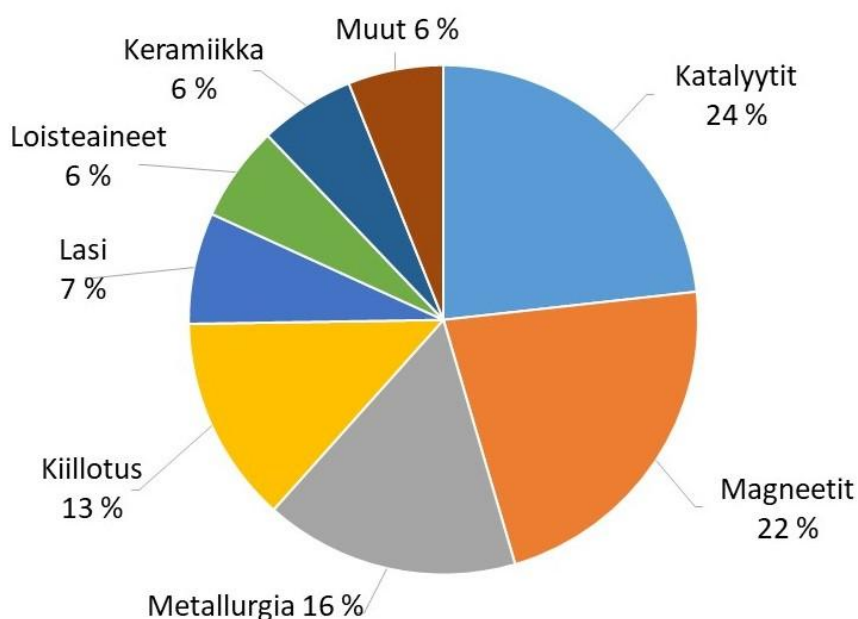
Harvinaisilla maametalleilla on kasvava määrä sovelluksia nykyaikaisessa teknologiassa ja harvinaiset maametallit ovatkin korvaamattomia huipputeknologiassa. Harvinaiset maametallit ovat myös tärkeä tekijä siirtymisessä kohti vähähiilistä energiayhteiskuntaa. Yksittäisiin käyttökohteisiin ja sovelluksiin ei käytetä kaikkia harvinaisia maametalleja, vaan ominaisuuksien mukaan tiettyjä harvinaisia maametalleja. Tarvittavien harvinaisten maametallien määrä vaihtelee käyttökohteittain sekä käyttökohteen sisällä haluttujen ominaisuuksien ja mahdollisesti taloudellisuuden mukaisesti. Yksittäisten maametallien sovelluksia ja käyttökohteita on esitettyä taulukoissa 4 ja 5. REM sovellukset ja käyttökohteet voidaan yleisesti jaotella seuraavasti: kestopagneetit, loisteaineet, akkujen

metalliseokset, leijukatalyyttinen krakkaus (*Fluid catalytic cracking*, FCC), keramiikka, lasin lisäaineet, kiillotuspulverit, autojen katalysaattorit ja metallurgia.^{6,16}

Taulukko 4. Harvinaisten maametallien käyttökohteita¹²

REM	Käyttökohteita
Skandium	Ilmailu- ja avaruusjärjestelmät, suuritehoiset katuvalaisimet, suorituskykyiset laitteet kuten polkupyörän rungot, baseball-mailat
Yttrium	Televisio- ja tietokonenäytöt, LED-valot, syöpähoitolääkkeet, parantamaan lejeerinkien vahvuutta, katalyytit
Lantaani	Kameran linssit, hiilivalaistussovellukset, kuten studiovalaistus ja projektoreiden valot, akun elektrodit
Cerium	Autojen katalysaattorit, värjätty lasi, teräksen tuotanto, raakaöljyn puhdistus
Praseodyymi	Vahvat magneetit, hitsauslasit, laserit, lentokoneiden moottorit
Neodyymi	Tietokoneen kiintolevyjen voimakkaat magneetit, mikrofonit, tuuliturbiinit, hybridiautot, laserit
Prometium	Ei luonnossa esiintyvä
Samarium	Syöpähoito, ydinreaktorien säätösauvat, röntgenlaserit
Europium	Väritelevisio- ja tietokonenäytöt, fluoresoiva lasi, geneettiset seulontatestit, ydinreaktoreiden säätösauvat
Gadolinium	Röntgen- ja magneettikuvauslaitteet, suojaaminen ydinreaktoreissa, lisäämään metalliseosten kestävyyttä, vihreät loisteaineet televisioruuduissa
Terbium	Televisio- ja tietokonenäytöt, polttokennot, aurinkokennot
Dysprosium	Kaupallinen valaistus, kiintolevylaitteet, muuntimet
Holmium	Laserit, lasin värjäys, suuritehoiset magneetit
Erbium	Lasin värjäys, valokaapeleiden signaalinvahvistus, metallurgiset käyttötarkoitukset
Tulium	Tehokkaat laserit, kannettavat röntgenlaitteet, korkean lämpötilan suprajohteet
Ytterbium	Parantamaan ruostumattoman teräksen ominaisuuksia, maadoituslaitteet, teollisuuskatalyytit
Lutetium	Hiilivetyjen paloittelu pienemmiksi öljynjalostamoissa

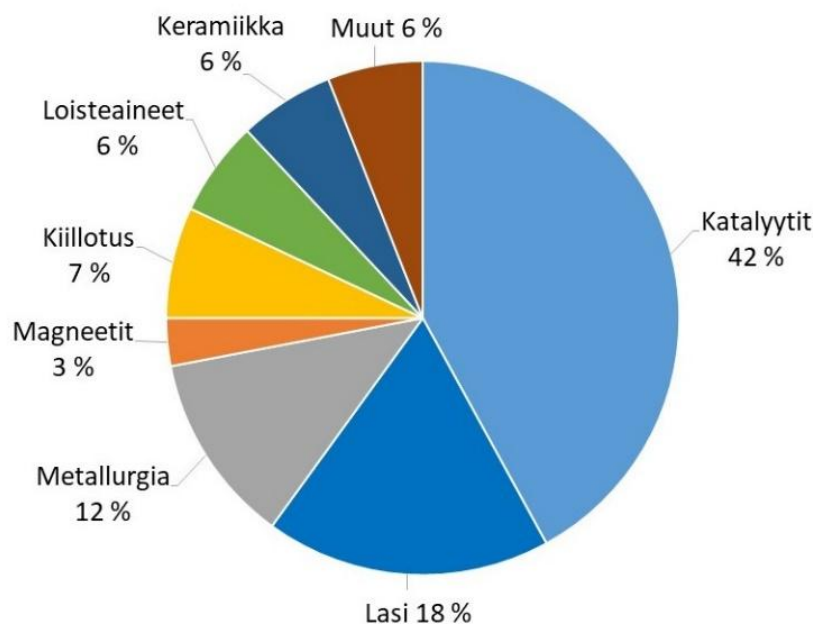
Lopputuotteet, joihin käytetään eniten harvinaisia maametalleja, ovat katalyytit (23 %), kestopagneetit (22 %) ja metallurgiset seokset (16 %) (Kuva 5). Tärkeimmät käyttökohteet vaihtelevat yksittäisten harvinaisten maametallien välillä sekä alueittain. Kuvassa 5 on esitettyä harvinaisten maametallien maailmanlaajuinen lopputuotejakauma käyttökohteittain ja vastaavasti kuvassa 6 on EU:n loppukäyttökohdejakauma harvinaisille maametalleille. Kuvaajista voidaan havaita, että EU:ssa harvinaisten maametallien magneettituotanto on pieni suhteessa muihin sovelluksiin verrattaessa maailmanlaajuisen tuotannon osuuksiin. Katalyytteihin ja harvinaisia maametalleja sisältäviin lasimateriaaleihin Euroopassa käytetyt REM-määrät ovat suurempia suhteutettuna verrattaviin kokonaismääriin. Euroopassa käytettävät määrät ovat kuitenkin pieniä EU:n REM-kulutuksen määrän ollessa vain 6,5 % maailmanlaajuisesta kulutusmäärästä.⁵



Kuva 5. REM loppukäyttökohteet globaalisti, kokonaiskulutus 129 200 tonnia.⁵

Maailmanlaajuisesti lantaanin ja ceriumin pääkäyttökohteet ovat katalyytit, metallurgia sekä lasi ceriumille ja kiillotus lantaanille. Pääkäyttökohde preseodyymille, neodyymille, dysprosiumille, samariumille ja gadoliniumille ovat magneetit. Eu, Tb, ja Y pääkäyttökohde ovat loisteaineet, kun taas Er, Ho, Tm, Lu ja Yb käytetään pääasiassa optisiin sovelluksiin. Eri käyttökohteiden osuus harvinaisen

maametallin sovelluksista vaihtelee hieman lähteittäin ja arvion tekijän mukaan, myös alueelliset erot ovat suuria.⁵



Kuva 6. REM loppukäyttökohteet EU:ssa. EU:n kulutus 8 350 tonnia.⁵

Harvinaisia maametalleja käytetään metallurgiassa ja keramiikassa parantamaan metalliseosten ominaisuuksia tiettyihin sovelluksiin tai helpottamaan tuotteiden laadukasta valmistusta. Esimerkiksi cerumia ja yttriumia käytetään sintrausaineina metallurgisten jauheiden valmistuksessa, koska ne auttavat poistamaan rakennetta heikentäviä tyhjiöitä. Harvinaisten maametallien heksaboridit ovat ainutlaatuisia vastusmateriaaleja, joita käytetään elektroniikassa. Harvinaisten maametallien suurin yksittäinen käyttökohde ovat zeoliittikrakkaukatalysaattorit, joita tarvitaan öljynjalostusprosesseissa. Optisiin sovelluksiin kuuluvat muun muassa lasit, laserit, kuituoptiikka, loisteaineet ja loistelamput. Esimerkiksi loisteaineita käytetään televisioruuduissa värilähteinä.⁶

2.4.1 Harvinaisten maametallien kierrätys

Materiaalin virtausanalyysin (*Material flow analysis*, MFA) perusteiden mukaisesti metallien kierrossa on neljä eri vaihetta tai operaatiota: tuotanto, valmistus, käyttö sekä jätteen käsittely ja kierrätys. Tuotanto käsittää harvinaisten maametallien mineraalien louhimisen, konsentroidimisen, erottelun, saostamisen ja jalostamisen puhtaiksi harvinaisten maametallien oksideiksi, kuten neodyymioksidiksi (Nd_2O_3). Oksidit

pelkistetään alkuaineiksi hapon ja useiden neste-nesteuuttovaiheiden kautta. Jokaisella alkuaineella on erilaiset erotusmenetelmät ja kemialliset prosessit halutun puhtausasteen saavuttamiseksi.²⁶

Valmistusvaiheessa edellisessä vaiheessa, eli tuotantovaiheessa erotellut metallit muokataan lopulliseen muotoonsa välituotteiksi ja lopputuotteiksi. Sovelluksissa käytettävät lopputuotteet muodostavat käytössä olevat varannot (*in-use stocks*). Tässä vaiheessa neodyymi, praseodyymi ja mahdolliset muut harvinaisen maametallit (esimerkiksi Tb ja Dy) käsitellään metalliseosjauheeksi, josta pysyvät magneetit valmistetaan. Suurin osa valmistetuista magneeteista on sintrattuja magneetteja, mutta myös sidottuja magneetteja tuotetaan pienempiä määriä. Magneettien osat kootaan välituotteiksi, eli komponenteiksi. Komponentit kasataan yhteen, jolloin muodostuu laaja kirjo erilaisia lopputuotteita. Sintrattuja magneetteja käytetään pääasiassa tietokoneiden kovalevyjen puhekeloissa (*Voice coil motor*, VCM). Tuulivoimaloissa käytetään kestromagneeteista valmistettuja generaattoreita. Myös magneettikuvauslaitteissa (MRI) käytetään NdFeB -kestromagneetteja. Neodyymimagneetit ovat tehokkaita ja siksi pienempiä kuin muut magneetit. NdFeB -magneetit ovatkin tärkeä tekijä tavoiteltaessa teknologisten laitteiden pienempää kokoa tehoa kadottamatta. Esimerkiksi matkapuhelimet, tietokoneet ja äänentoistolaitteet eivät olisi nykyisessä muodossaan ja koossaan ilman neodyymimagneettien mahdollistamia ominaisuuksia.²⁶

Hyvin suuri osa NdFeB magneeteista päättyy kaatopaikalle tuotteiden saavutettua elinkaarensa lopun. Harvinaisten maametallien käyttökohteita ja niiden kierrätysaste on esitetty taulukossa 5. Kyseisessä taulukossa on myös arvioidut tuotantomäärät alkuaineittain. Kannettavan ja langattoman elektroniikan sekä ladattavien patterien kysyntä kasvaa jatkuvasti ja näiden materiaalien kysynnän arvellaan kasvavan 5 % joka vuosi. Hybridi- ja sähköautojen kysynnän odotetaan kasvavan huomattavasti mikä lisää akkuteollisuuden kasvua. Harvinaiset maametallit ovat tärkeässä roolissa myös kehitettäessä uusia vähähiilisempiä teknologiota yhteiskunnan tarpeisiin. Tämä aiheuttaa harvinaisten maametallien tarpeen kasvua, samoin kuin nikkelin, koboltin ja litiumin. Vaikka harvinaisille maametalleille sopivia kierrätysmenetelmiä on pyritty kehittämään, yksikään niistä ei ollut vuonna 2010 kaupallisesti saatavilla. Esimerkiksi vuonna 2011 tehdyn arvion mukaan neodyymimagneeteista kierrätetään vain noin 1 %. Kierrätysmenetelmä harvinaisille maametalleille vähentäisi louhittavaa REO

määrää ja siten vähentäisi myös ympäristövaikutuksia. Esimerkiksi louhittaessa harvinaisia maametalleja monatsiitista, ongelmana ovat radioaktiiviset jäännökset, kuten uraani ja thorium. Kierrätettäessä harvinaisia maametalleja lopputuotteista, ongelmia radioaktiivisista jäännöksistä ei ole. Harvinaisten maametallien talteenotto lopputuotteista mahdollistaisi muutoksen Kiinan dominoimaan markkinatilanteeseen; lopputuotteista harvinaisia maametalleja kierrättämällä myös muilla mailla olisi mahdollisuus REM raaka-aineiden tuotantoon. Sen seurauksena harvinaisten maametallien kriittisyysaste ei olisi enää niin korkea.^{5,21,27}

Taulukko 5. REM tuotantomäärät, käyttökohteet ja kierrätysaste⁵

REM	Tuotantomäärä tonnia/vuosi	Pääkäyttökohteet	Kierrätysaste
Ce	51 382	Autojen katalysaattorit 35 %, Lasi & keramiikka 33 %	1 %
Dy	1 357	Magneetit 100 %	0 %
Er	950	Optiset sovellukset 74 %, Valaistus 26 %	1 %
Eu	407	Valaistus 96 %, Muut 4 %	38 %
Gd	2 307	Magneetit 35 %, Valaistus 23 %, Metallurgia 28 %	1 %
Ho, Lu, Yb, Tm	1 800	Optiset sovellukset 100 %	1 %
La	35 146	Leijukatalyyttinen krakkaus 67 %	1 %
Nd	22 391	Magneetit 41 %, Metallurgiset seokset 13 %	1 %
Pr	6 500	Magneetit 24 %, Keramiikka 15 %, Akut 12 %	10 %
Sm	2 714	Magneetit 97 %, Lääketieteelliset ja optiset sovellukset 3 %	1 %
Tb	407	Valaistus 68 %, Magneetit 32 %	6 %
Y	10 300	Valaistus 46 %, Keramiikka 35 %	31 %
Sc	15 (Sc ₂ O ₃)	Kiinteäoksidipolttokenno 90 %, Sc-Al seokset 9 %	0 %

2.4.2 Nd₂Fe₁₄B –magneetit

Neodyymi-rauta-boori (NdFeB) -magneetit keksittiin vuonna 1984, joka aloitti REM -magneettien uuden aikakauden. NdFeB -magneetit ovat voimakkaita magneetteja isolla magneettisen energian arvolla, joka on 2,5-kertainen aiemmin valmistettuihin SmCo₅ -magneetteihin verrattuna. NdFeB –magneeteilla on korkea remanenssi (=jäännösmagnetismi) ja koersiviteetti. NdFeB –magneettien potentiaalia lisää entisestään raudan halpa hinta ja runsas esiintyvyys tietyissä mineraaleissa. Neodyymimagneettien käyttökohteita ovat muun muassa tietojenkäsittely, audiovisuaaliset laitteet, autojen sähkömoottorit, lääketieteelliset käyttötarkoitukset, kuten röntgenkuvaus sekä elektroniikka, kuten tietokoneet ja kannettavat laitteet.⁶

Neodyymi-rauta-boori kestromagneetteja voidaan valmistaa usealla erilaisella menetelmällä, mutta yleisimmät ovat metalliset eli sintratut (*sintered*) ja muoviiin sidotut (*plastic bonded*) magneetit. Sintratuilla neodyymimagneeteilla on parempi remanenssi, koersitiivivoima, energiatiheys, lämpötilastabiilisuus ja käyttölämpötila kuin muoviiin sidotuilla neodyymimagneeteilla. Muoviiin sidotuilla NdFeB -magneeteilla on kuitenkin etuna niiden hyvä muotoiltavuus. Nykyään sintrattuja NdFeB -magneetteja valmistetaan ja käytetään noin nelinkertainen määrä verrattuna muoviiin sidottuihin NdFeB -magneetteihin. NdFeB -kestromagneettien valmistuksessa on kaksi päävaihetta: magneettisen metalliseoksen valmistaminen ja magneettien valmistus NdFeB –metalliseoksesta. NdFeB -metalliseoksen valmistamiseen on kehitetty useita erilaisia menetelmiä, joita ovat muun muassa suora sulatus ja yhteispelkistys. Valmistettu metalliseos jauhetaan hienoksi jauheeksi ennen magneettien valmistusta.

Muoviiin sidotut NdFeB -magneetit valmistetaan suurimmaksi osaksi (90 %) tiivistävällä sulatusmenetelmällä, jossa magneettinen jauhe sekoitetaan orgaaniseen liuottimeen liuotetun epoksi-hartsin kanssa. Sekoitettaessa kyseistä seosta, orgaaninen liuotin poistetaan seoksesta, jolloin magneettijauhepartikkelien päälle muodostuu pinnoite tai ne kapseloituvat. Kapseloitu/pinnoitettu jauhe kuivataan, puristetaan tarvittavaan muotoon ja lämmitetään uunissa epoksin kovettamiseksi. Magneetit päällystetään ennen loppukäyttöä, ja siten estetään pinnan hapettuminen ja magneettipartikkeleiden häviäminen.

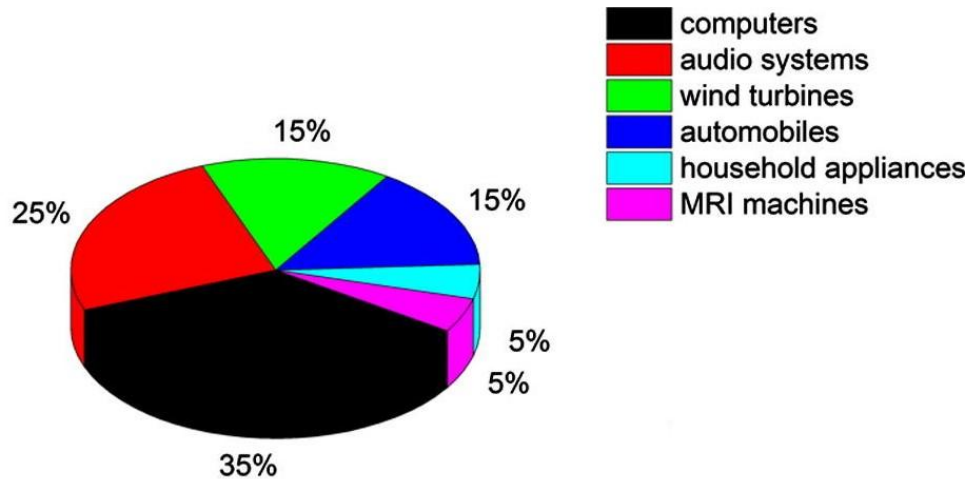
Sintratut NdFeB –magneetit (Kuva 7) valmistetaan hienojakoisesta metalliseosjauheesta erilaisten välivaiheiden kautta. Hienoksi jauhetut metalliseospartikkelit (3 µm) järjestetään samansuuntaiseksi magneettikentässä ja puristetaan kohtisuoraan partikkelien järjestykseen nähden. Puristettu massa sintrataan argonkaasussa noin 1100 °C:ssa, jonka jälkeen tapahtuu nopea jäähdytys. Koersiviteetin parantamiseksi massa laitetaan sintrauksen jälkeiseen hehkutukseen, noin 625 °C argonkaasussa. Kyseinen lämpökäsittely ei ole pakollinen vaihe. Lämpökäsittelyn/sintrauksen jälkeen seos jauhetaan hienojakoiseksi, päällystetään ja magnetisoidaan. Suojaava päällyste voi olla esimerkiksi nikkeliä tai tinaa.^{6,28}



Kuva 7. Sintrattuja NdFeB -magneetteja pöytä tietokoneiden kovalevyistä.

NdFeB –magneetit ovat monilta ominaisuuksiltaan parempia kuin kobolttia sisältävät REM-Co -magneetit. Poikkeuksena on NdFeB –magneettien matala Curie –lämpötila, eli lämpötila jossa ferromagneettinen aine muuttuu paramagneettiseksi. Tätä on yritetty korjata korvaamalla osa neodyymistä koboltilla ja/tai dysprosiumilla. Joissakin magneeteissa voi olla jopa 5 paino-% kobolttia. Myös muita neodyymimagneettien ominaisuuksia on mahdollista muokata lisäämällä magneetteihin tiettyjä alkuaineita. Dysprosiumia ja terbiumia käytetään parantamaan anisotropiaa ja magneetin koersiviteettiä. Magneetteja voidaan siis käyttää korkeammissa lämpötiloissa magneettisuutta menettämättä, mutta samalla Dy ja Tb alentavat myös magneetin remanenssia ja energiantuotantoa. Gadoliniumin lisäys parantaa lämpötilakerrointa. Kuparia ja alumiinia lisätään parantamaan magneettiseoksen sintrausta. Niobium

parantaa puolestaan rakeen jalostusta. Gallium parantaa magneetin luontaista koersiviteettia ja magneettiseoksen kuumakäsittelymahdollisuuksia. Praseodyymillä korvataan osa neodyymistä, jotta valmistuskustannukset saataisiin pienemmiksi.^{6,29,30}



Kuva 8. NdFeB -magneettien sovellukset ja niiden osuus kokonaismäärästä.³¹
(Lupa pyydetty)

Dysprosiumin määrä magneeteissa on kuitenkin laskenut tasaisesti 1997 vuodesta eteenpäin siten, että vuonna 2012 valmistetuissa magneeteissa ei ollut juurikaan dysprosumia. Tämä johtui pitkälti Kiinan vuonna 2010 asettamista vientirajoitteista ja sen aiheuttamasta hinnan noususta. Tuolloin neodyymin hinta oli kaksinkertainen aiempaan hintaan verrattuna, mutta dysprosiumin hinnat olivat kymmenkertaiset.³¹

3 NdFeB –magneettien kierrätys ja alkuaineiden talteenotto

Tarve harvinaisten maametallien kierrätykselle ja menetelmän kehitykselle muodostui laajemmin vasta REO hintojen noustua merkittävästi. Aiemmin halpa hinta ja kohtuullinen saatavuus ei luonut tarvetta REM talteenottoon lopputuotteista. Magneettien valmistuksessa syntyvälle REM jätteelle on kehitetty jo aiemmin kierrätysmenetelmiä, sillä tuotantojätettä syntyy paljon ja vain pieni osa siitä voidaan käyttää suoraan uudelleen. Voidaan arvioida, että 25 % sintratusta NdFeB -metalliseoksesta hukataan tuotantoprosessissa sintrauksen, leikkauksen, kiillotuksen, magnetisoinnin ja muiden tuotantovaiheiden aikana.^{32–34}

Jatkuvasti kehittyvä tekniikka tarvitsee kuitenkin yhä enemmän harvinaisia maametalleja, jotta saadaan valmistettua tehokkaita ja kooltaan pieniä teknologialaitteita.³⁰ Harvinaisten maametallien kysyntä ja tarve kasvaa jatkuvasti ja käytöstä poistuneet elektroniikkalaitteet, jotka sisältävät NdFeB –magneetteja, ovat hyvä ja helposti saatavissa oleva lähde. Neodyymimagneettien käyttökohteiden kierrätyspotentiaali vaihtelee sovelluksittain, mutta esimerkiksi kovalevyjen puhekelojen magneetit ovat tärkeä toissijainen harvinaisten maametallien lähde, erityisesti neodyymin, praseodyymin ja dysprosiumin osalta. Vuonna 2008 valmistettiin 600 miljoonaa kovalevyä, joista jokaisessa on noin 20 g NdFeB -magneetteja.

Du ja Graedel²⁶ arvioivat käyttökannassa olevissa laitteissa olevien harvinaisten maametallien määrää. Määrän arvioimiseksi käytiin läpi sintrattujen magneettien tuotantotilastoja vuosilta 1983-2007 sekä sidottujen magneettien valmistustilastoja vuosilta 1996-2007. Tilastoja on tarkasteltu Kiinasta, Japanista, Yhdysvalloista ja Euroopasta. Kiina ja Japani olivat NdFeB -magneettien kaksi päätuottajaa (2007; Kiina 76 % ja Japani n.22 %). Harvinaisten maametallien alkuainekohtaiset määrät käyttökannassa määritettiin laskennallisella kaavalla, jossa huomioitiin vuodessa tuotettujen NdFeB -magneettien määrä, alkuaineen keskimääräinen painoprosentti, loppukäyttökohteen jae kaikkien NdFeB -magneettien loppukäyttökohteiden joukossa sekä loppukäyttökohteen elinkaari. Magneettien käyttökohteita ja prosentuaalisia jakaumia tutkittiin eri maissa ja lopputuotteiden laskennallisen arvon määrittämiseen käytettiin seuraavaa jakaumaa: 35 % tietokoneissa, 25 % äänentoistojärjestelmissä, 15 % tuulivoimaloissa, 5 % kodinkoneissa ja 5 % magneettikuvauslaitteissa. Koska magneettien koostumuksen ja eri alkuaineiden painoprosenttien jakautumista ei tiedetty eri sovelluksissa, magneettien oletettiin koostuvan samassa suhteessa neodyymiä, praseodyymiä, dysprosiumia ja terbiumia jokaisessa lopputuotesektorissa. Lopputuotteissa sijaitseviksi harvinaisten maametallien varastoksi saatiin laskennallisesti 62,6 kt neodyymiä, 15,7 kt praseodyymiä, 15,7 kt dysprosiumia ja 3,1 kt terbiumia, yksikkö on muokattu gigagrammoista (Gg) kilotonneihin (kt). Neljän vertailtavan harvinaisen maametallin käytössä olevien varantojen sijainti riippuu alkuainekohtaisesti. Suurin osa praseodyymistä, dysprosiumista ja terbiumista sijaitsee tietokoneissa ja äänentoistolaitteissa. Pr ja Dy varastoja löytyy lisäksi tuulivoimaloista ja autoista. Neodyymin neljä suurinta varastokategoriaa ovat

tietokoneet, äänentoistolaitteet, tuulivoimalat ja autot. Tutkimuksessa arvioitiin tuulivoimaloissa ja hybridautoissa sijaitsevien harvinaisten maametallien varastojen kasvavan muita sektoreita nopeammin, sillä niillä on kasvava kysyntä ja niiden valmistamiseen tarvittavien harvinaisten maametallien määrä on suuri.

Useat kirjallisuudessa esiintyvät kokeelliset NdFeB –kestomagneettien kierrätysmenetelmät sisältävät hydrometallurgisia menetelmiä: kiinteä-nesteuuton, neste-nesteuuton ja/tai saostamisen.³⁴ Mutta paljon on tutkittu myös pyrometallurgisia talteenottomenetelmiä sekä menetelmiä, joissa on yhdistetty hydro- ja pyrometallurgisia menetelmiä. Ennen kemiallisia erotusmenetelmiä magneetit täytyy kuitenkin erotella elektroniikkajätteen joukosta. Magneettien fyysisessä erottelussa magneetit pyritään erottamaan muusta jättemateriaalista mahdollisimman huolellisesti.

3.1 Erotustehokkuuden suuret

Erottumisen tehokkuutta faasista toiseen ja kahden metallin erottumista toisistaan voidaan mitata laskemalla niitä kuvaavien suureiden arvot. Jakaantumislain mukaisesti, kun aine on jakaantunut tasapainotilassa kahteen eri faasiin, näiden kahdessa eri faasissa olevan aineen konsentraatioiden suhde on vakio. Metallionille M voidaan määrittää jakaantumiskerroin (*distribution ratio*) D_M , yhtälön (Kaava 1) mukaisesti:

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

missä C_{M1} on metallionin konsentraatio faasissa 1 ja C_{M2} faasissa 2. Faasit 1 ja 2 voivat olla esimerkiksi neste-nesteuuton vesifaasi ja orgaaninen faasi. Neste-nesteuuttoa varten yhtälö (Kaava 2) voidaankin kirjoittaa muotoon:

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

Kyseisessä neste-nesteuuton jälkeisessä tasapainotilassa $C_{M,org}$ on metallin pitoisuus orgaanisessa faasissa ja $C_{M,aq}$ metallin pitoisuus vesifaasissa.⁶ Jakaantumiskertoimesta voidaan käyttää joissakin lähteissä merkintää K .³⁵

Jos tutkitaan useamman kuin yhden metalli-ionin liikkumista faasien välillä, voidaan molemmille/jokaiselle metalli-ionille laskea jakaantumiskerroin. Eri metalli-ionien siirtymistä faasista toiseen, eli erottumista, voidaan vertailla laskemalla erotuskertoimen (*Separation factor*) $\alpha_{M_2}^{M_1}$ yhtälön (Kaava 3) mukaisesti:

$$\alpha_{M_2}^{M_1} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}, \quad (3)$$

jossa D_{M_1} on ensimmäisen tutkittavan metalli-ionin jakaantumiskerroin ja D_{M_2} toisen tutkittavan metalli-ionin jakaantumiskerroin. Saatu erotuskertoimen kertoo erotusmenetelmän selektiivisyydestä kyseisille metalli-ioneille. Jos erotuskertoimen arvo on 1, erottumista ei tapahdu kyseisten metalli-ionien välillä. Jos taas erotuskertoimen arvo on paljon suurempi tai pienempi kuin yksi, erottuminen on mahdollinen.⁶ Erotuskertoimesta käytetään myös merkintää β_{M_1/M_2} .³⁵

3.2 Hydrometallurgiset erotusmenetelmät

Yksittäisten harvinaisten maametallien erottamiseksi harvinaisten maametallien seoksesta käytetään usein hydrometallurgisia erotusmenetelmiä, jotka perustuvat harvinaisten maametallien lantanoidisupistumasta johtuviin pieniin eroihin alkuaineiden emäksisyydessä. Hydrometallurgisiin menetelmiin kuuluvat sekä kiinteä-nesteuutto että liuosten puhdistus epäpuhtauksista erilaisilla menetelmillä, kuten neste-nesteuutolla, ioninvaihdolla ja saostuksella. Näiden harvinaisten maametallienkin käsittelyyn käytettyjen erotusmenetelmien perustana ovat suolojen liukoisuus, ionien hydrolyysi ja erilaisten kompleksien muodostuminen, joihin emäksisyserot vaikuttavat. Harvinaisille maametalleille tyypillisen kolmenarvoisen hapetustilan lisäksi Ce, Pr ja Tb voivat esiintyä myös neljarvoisena ja Sm, Eu ja Yb voivat esiintyä myös kahdenarvoisena. Kahden- ja neljänarvoisten kationien kemiallinen käyttäytyminen on selvästi erilainen verrattuna kolmenarvoisiin kationeihin ja siten tätä ominaisuutta voidaan käyttää harvinaisten maametallien erottamisessa toisistaan.⁶

3.2.1 Kiinteä-nesteutto

NdFeB –magneettien kemiallinen käsittely alkaa kiinteä-nesteutolla, jolla magneetit saadaan liuosmuotoon. Tätä hydrometallurgista menetelmää voidaan kutsua joko kiinteä-nesteutoksi (*solid-liquid extraction*) tai pelkästään uutoksi (*leaching*). *Leaching* -termiä käytetään hyvin usein englanninkielisessä kirjallisuudessa. Suomenkielisessä termistössä käytetään usein myös liuotus –termiä. Kiinteä-nesteutto voidaan tehdä vahvalla mineraalihanalla tai emäksellä, jolloin harvinaiset maametallit ja vaihteleva määrä muita alkuaineita siirtyy vesiliuokseen. Useissa kirjallisuudessa esiintyvissä kiinteä-nesteuttomenetelmissä NdFeB –magneetit pyritään liuottamaan siten, että harvinaiset maametallit siirtyisivät mahdollisimman täydellisesti vesiliuokseen samalla pitäen liukenevan raudan määrän pienenä. Kiinteä-nesteuttoon käytettävällä reagenssilla voidaan vaikuttaa vesiliuokseen siirtyviin alkuaineisiin. Harvinaisia maametalleja ei kuitenkaan voida kiinteä-nesteuttomenetelmin erottaa toisistaan, sillä samalla hapetusasteella esiintyvät harvinaiset maametallit käyttäytyvät hyvin samalla tavalla kyseisissä menetelmissä. Kiinteä-nesteuton reagenssin valintaan vaikuttaa suuresti näytteen jatkokäsittely liuotuksen jälkeen. Kiinteä-nesteuton aikana liuosta voidaan lämmittää tai sekoittaa uuton tehokkuuden lisäämiseksi. Myös näytteen esikäsittely, kuten magneettien hienonnuksen pieniksi partikkeleiksi^{34,36} ja demagnetisaatio³⁷ vaikuttavat uuton tehokkuuteen huomattavasti.

Natriumhydroksidiliuoksella tapahtuva kiinteä-nesteutto on eniten käytetty emäksinen kiinteä-nesteuttomenetelmä. Menetelmässä on tarkoituksena muuttaa harvinaiset maametallit veteen liukenemattomiksi hydroksideiksi samalla liuottaen epäpuhtaudet, eli muun muassa boori ja rauta. Kirjallisuudesta ei kuitenkaan löytynyt useita tutkimuksia, joissa olisi käytetty emäksistä liuotusmenetelmiä onnistuneesti. Esimerkiksi Lee *et al.*³⁷ käyttivät natriumhydroksidia magneettien kiinteä-nesteuttoon. Boorista saatiin suurin osa erotettua, mutta lähes 100 % raudasta jäi harvinaisten maametallien kanssa samaan fraktioon. Emäksisiä menetelmiä ei käydä tarkemmin läpi tässä tutkielmassa.

Happamat menetelmät

Happamat menetelmät sisältävät mineraalihapoilla tehtävät kiinteä-nesteuuttomenetelmät. Mineraalihappoja ovat rikkihappo, vetykloridi ja typpihappo. Mineraalihapoilla metallit liuotetaan magneetista kyseisten happojen hyvin liukenevina suoloina, eli sulfaatteina, klorideina tai nitraatteina.⁶ Kirjallisuudessa on useita tutkimuksia, joissa NdFeB -magneetteja on liuotettu jollakin mineraalihapolla.

Parhi *et al.*³⁴ ovat tutkineet vetykloridin käyttöä NdFeB -magneettien liuottamiseen. Liuotuskokeissa testattiin ajan, happokonsentraation, lämpötilan, partikkelikoon ja kiinteä/neste -suhteen vaikutusta liuotukseen. Liuotuksen tavoitteena oli liuottaa mahdollisimman tehokkaasti neodyymiä ja praseodyymiä samalla pitäen liukenevan raudan määrä mahdollisimman alhaisena. Tutkimuksessa tehtiin liuotustestejä useilla eri muuttujilla määrittäen aina yhden muuttujan paras arvo kerrallaan. Useiden liuotusten ja testien jälkeen parhaimmiksi liuotusparametreiksi valikoituivat: aika 240min, happokonsentraatio 0,2 M HCl, lämpötila 90 °C, partikkelikoko 76-105 µm, kiinteä/neste -suhde 1 g/100 ml sekä sekoituksen kierrosnopeus 800 rpm. Tällä menetelmällä saatiin liuotettua 99,9 % neodyymistä, praseodyymistä ja boorista sekä noin 61 % raudasta.



Kuva 9. NdFeB -magneettien typpihappoliuotus (2 M)

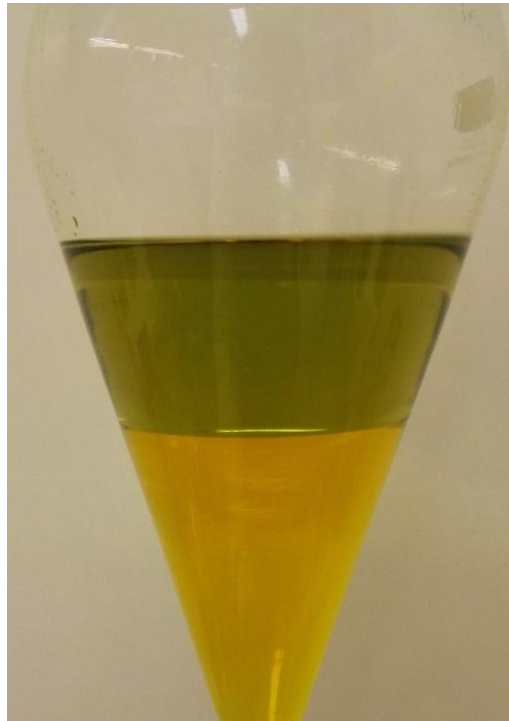
Typpihappoa (1 M) on käytetty esimerkiksi yhdessä vetyperoksidin (0,3 M) kanssa harvinaisten maametallien selektiiviseen liuottamiseen. Harvinaisista maametalleista 98 % neodyymistä ja 81 % dysprosiumista liukeni, kun vain alle 18 % raudasta oli liuenneena.³⁸ Typpihapolla voidaan myös liuottaa koko magneettinäyte, kuten Lee *et al.*³⁷ liuotuskokeissaan todistivat. Tulos ei kuitenkaan ollut heille mieluinen, sillä he halusivat kehittää liuotusmenetelmän, jolla harvinaiset maametallit, pääasiassa neodyymi, saadaan liuotettua selektiivisesti magneeteista. NdFeB –magneettijauhetta on liuotettu myös 2,5 M ja 3 M rikkihapolla. Magneettijauhetta liuotettaessa käytettiin sekoitusta sekä lämmitystä (30-70 °C). Liukenevien harvinaisten maametallien määrä kasvoi liuosta lämmitettäessä. Parhaimmat REM saannot (100 %) saatiin kun liuosta lämmitettiin 70 °C:ssa neljän tunnin ajan.³⁹

Behera *et al.*⁴⁰ käyttivät tutkimuksessaan etaanihappoa (CH₃COOH) magneettinäytteiden liuotukseen. Muuttujina tutkimuksessa käytettiin etaanihapon konsentraatiota (0,05 -0,8 M), sekoitusnopeutta (200 – 1000 rpm), partikkelikokoa (45 – 150 µm), lämpötilaa (308-353 K) ja kiinteä/neste –suhdetta (1 – 5 %). Parhaimmiksi liuotusolosuhteiksi kyseisillä muuttujilla määritettiin: 0,4 M CH₃COOH, sekoitusnopeus 800 rpm, partikkelikoko 106 – 150 µm, lämpötila 353 K ja kiinteä/neste –suhde 1 %. Liukenemista seurattiin myös ajan suhteen ja liuotusajaksi valittiin 240 min.

3.2.2 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto on yleisin harvinaisten maametallien erottamiseen käytetty menetelmä. Neste-nesteuutossa kaksi toisiinsa liukenematonta nestefaasia ovat kontaktissa jolloin faasien välille syntyy tasapainotila. Nestefaaseina käytetään tyypillisesti vesipohjaista reagenssia ja orgaanista liuotinta, sillä suurin osa orgaanisista liuottimista ei juurikaan liukene veteen. Metallionit, jotka pyritään siirtämään neste-nesteuutossa faasista toiseen, ovat hyvin liukenevia vesipohjaisiin liuoksiin, jonka vuoksi vesifaasi on hyvin yleisesti käytetty toinen nestefaasi. Muodostuvassa tasapainotilassa uutettava alkuaine tai yhdiste pyritään saamaan jakautuneeksi mahdollisimman täydellisesti nestefaaseista vain toiseen ja epäpuhtaudet jäämään toiseen faasiin. Esimerkiksi vesifaasiin liuenneet metallionit pyritään siirtämään neste-nesteuutossa orgaaniseen faasiin siten, että epäpuhtaudet, eli muut alkuaineet, jäisivät vesifaasiin. Erottuminen tapahtuu, kun orgaaniseen faasiin

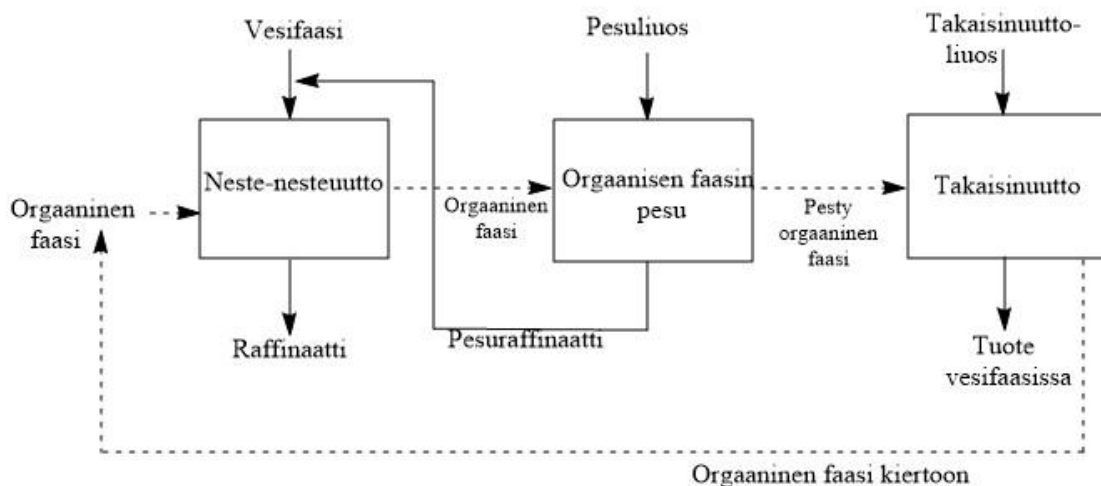
liuennut uuttoaaine muodostaa vesifaasin ionien kanssa yhdisteen, jonka liukoisuus orgaaniseen faasiin on suurempi kuin vesifaasiin. Kontakti kahden faasin välille muodostuu toisen faasin hajotessa toiseen. Kontakti muodostetaan neste-nesteuutossa ravistelemalla erotussuppiloa. Faasit erottuvat selvästi toisistaan ravistelun päätyttyä (Kuva 10). Neste-nesteuuttoa voidaan käyttää olosuhteita muuttamalla sekä harvinaisten maametallien puhdistukseen että niiden erottamiseen toisistaan. Halutut metalli-ionit eivät usein siirry kokonaan ensimmäisellä uuttokerralla orgaaniseen faasiin, vaan saatetaan tarvita kaksi tai useampia uuttoa täydellisen siirtymisen saavuttamiseksi.⁶



Kuva 10. Faasien erottuminen neste-nesteuutossa

Orgaaniseen faasiin siirtyy usein halutun metalli-ionin lisäksi myös pieniä määriä epäpuhtauksia. Näitä epäpuhtauksia voidaan pyrkiä poistamaan esimerkiksi uuttamalla puhtaalla vesifaasilla siten, että vain epäpuhtauksina olevat alkuaineet/yhdisteet siirtyvät vesifaasiin. Puhdistetut metalli-ionit voidaan tämän jälkeen uuttoa orgaanisesta faasista haluttuun ja toimivaksi todettuun vesifaasiin, josta ne voidaan jatkokäsitellä esimerkiksi saostamalla tai kiteyttämällä. Orgaanisen faasin pesussa ja takaisinuuutossa uuttoaaineen ja metalli-ionien muodostamat sidokset täytyy saada purettua, jotta ionit voivat siirtyä jälleen vesifaasiin.⁶

Neste-nesteuutossa käytetty orgaaninen faasi sisältää usein kaksi tai useamman komponentin. Uuttoaine (*extractant*) muodostaa vesifaasin ionien kanssa orgaaniseen faasiin liukenevan yhdisteen. Uuttoaine on kuitenkin usein liian viskoottinen, jotta sitä voisi käyttää toimivasti yksinään. Uuttoaine onkin siis usein liuotettu sopivalla liuottimella (*solvent*), joka varmistaa hyvän kontaktin vesifaasin kanssa. Liuottimia voivat olla esimerkiksi kerosiini ja tietyt aromaattiset yhdisteet, kuten *n*-heksaani, *n*-oktaani, bentseeni, sykloheksanoni ja tolueni.²⁷ Käytetty liuotin voi vaikuttaa suuresti yhdisteen muodostumiseen ja täten jakaantumiskokoon, eli siirtymiseen faasista toiseen. Liuottimen valinnalla voidaan siten vaikuttaa merkittävästi erottumiskykyyn. Neste-nesteuuttoihiin sopivaksi on havaittu 10-40 % uuttoaine. Joillakin uuttoaine-liuotinyhdistelmillä saattaa muodostua uutettaessa vesifaasin ja orgaanisen faasin väliin kolmas faasi. Orgaaniseen faasiin voidaan lisätä faasimuuntajaa (*modifier*), joka estää kolmannen faasin muodostumisen²⁷ parantamalla systeemin hydrodynamiikkaa.⁶ Neste-nesteuuton kaavio on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Neste-nesteuuton prosessikaavio.

Uuttoaineet

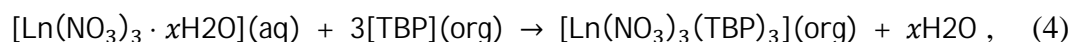
Yleisimmin käytetyt uuttoaineet voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: happamiin, emäksisiin ja neutraaleihin uuttoaineisiin. Uuttoaineen valintaan vaikuttavat muun muassa kyky erottaa haluttuja metalli-ioneja. Erottumisen halutaan olevan

mahdollisimman selektiivinen sekä sopiva käytettävän vesifaasin ominaisuuksien kanssa (esimerkiksi pH). Taulukossa 6 on esitetty yleisimmin harvinaisten maametallien erotukseen käytettyjä uuttoaaineita jokaisesta kolmesta ryhmästä.^{6,35} Uudempia uuttoaaineita ovat ioninesteet, joista kerrotaan myöhemmin tässä luvussa.

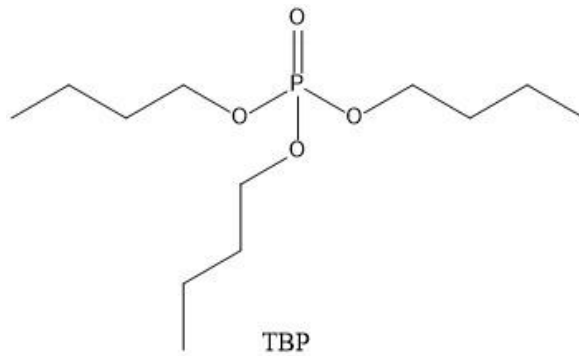
Taulukko 6. Kaupallisia harvinaisten maametallien erottamiseen käytettyjä uuttoaaineita^{6, s.185}

Uuttoaaine	Molekyylikaava	Uuttoaainetyyppi
Tributyylifosfaatti (TBP)	$(C_4H_9O)_3PO$	Neutraali
Di-2-etyyliheksyyli fosforihappo (HDEHP) (D2EHPA)	$(C_8H_{17}O)_2POOH$	Hapan
(2-etyyliheksyyli)fosforihappo-mono-(2-etyyliheksyyli)esteri (EHEHPA) Kauppanimi: PC88A	$(C_8H_{17}O)C_8H_{17} POOH$	Hapan
Versatic acid (Versatic 10)	$(R_1.R_2.R_3).C.COOH$ $C_9H_{19}C.COOH$; $(R_1.R_2.R_3 = C_8H_{19})$	Hapan
Trialkyyliammoniumkloridi Kauppanimi: Aliquat 336	$R_3CH_3N^+Cl^-$	Emäksinen

Neutraalit uuttoaaineet eli solvatoivat reagenssit korvaavat osan tai kaikki vesifaasissa olevat metalli-ioneihin koordinoituneet vesimolekyylit, jolloin muodostuu orgaaniseen faasiin liukeneva kompleksi. Tärkein harvinaisten maametallien erotukseen käytettävä solvatoiva uuttoaaine on tributyylifosfaatti (TBP) (Kuva 12). Esimerkiksi kolmenarvoisen harvinaisen maametallin erottuminen typpihappoliuoksesta TBP:tä käyttäen voidaan esittää yleisellä reaktioyhtälöllä (Kaava 4):

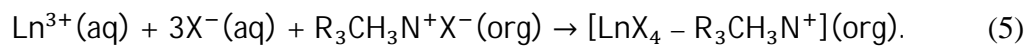


missä Ln on kolmenarvoinen lantanoidi-ioni. Tributyylifosfaattiin voidaan uuttaa 0,5 mol/l saakka harvinaisten maametallien nitraatteja.^{6,10}

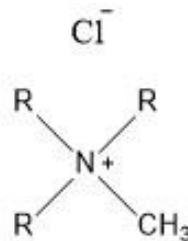


Kuva 12. Solvatoiva uuttoaaine, tributyylifosfaatti (TBP).

Emäksiset eli anioniset uuttoaaineet ovat pitkäketjuisia kvaternäärisiä ammoniumsuoloja, $R_3CH_3N^+X^-$, missä R on hiiliketjiryhmä C₈-C₁₂ ja X on nitraatti tai tiosyanaatti. Emäksiset uuttoaaineet toimivat anioninvaihtoreaktiolla yhtälön (Kaava 5) mukaisesti:



Erottumisen ja takaisinuuton tehokkuus on riippuvainen anionin X⁻ pitoisuudesta vesifaasissa. Yleisimmin käytetty emäksinen uuttoaaine harvinaisten maametallien erotukseen on trialkyylimetyyliammoniumkloridi, eli Aliquat 336 (Kuva 13).

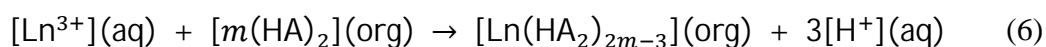


R = C₈ tai C₁₀ lineaarinen alkaaniketju

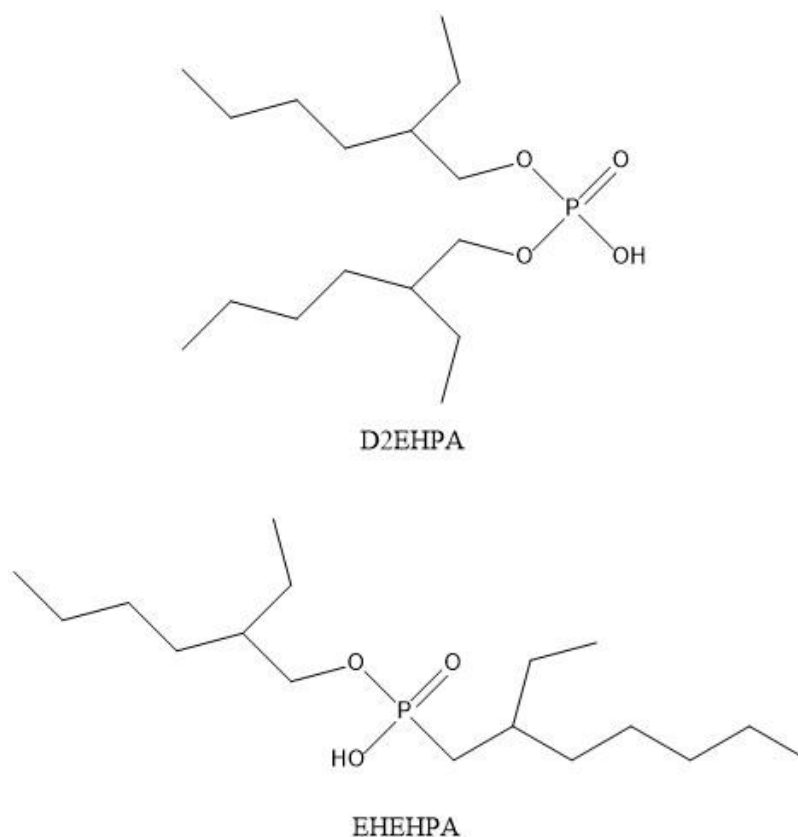
Kuva 13. Emäksinen uuttoaaine trialkyylimetyyliammoniumkloridi (Aliquat 336).

Happamat eli kationiset uuttoaaineet toimivat vaihtaen uuttoaineen protonin vesifaasissa olevaan metallikationiin, samalla vetyioneja vapauttaen (kutsutaan kationinvaihtomekanismiksi). Erotus happamilla uuttoaaineilla on siten vahvasti vesifaasin pH:sta riippuvainen^{6,27}; käänteisesti verrannollinen vetyionin kolmanteen potenssiin. Erotusreaktiossa muodostuu varauksellisesti neutraali kompleksi, joka on liukoinen orgaaniseen faasiin. Fosforihappojohdannaiset esiintyvät orgaanisessa

faasissa dimeerisinä, joten erottumisen reaktioyhtälö voidaan kirjoittaa muotoon (Kaava 6):



Tyypillisimpiä happamia uuttoaaineita ovat erilaiset karboksyylihapot ja fosforihappojohdannaiset. Happamat uuttoaaineet ja erityisesti fosforihappojohdannaiset ovat yleisimmin käytettyjä ja parhaiten tutkittuja uuttoaaineita harvinaisten maametallien erottamiseen. Taulukossa 6 esitettyjen D2DEHPA ja EHEHPA -uuttoaaineiden lisäksi myös di-(2-etyyliheksyyli)fosforihapon, eli D2EHPA:n käyttöä harvinaisten maametallien erottamiseen on tutkittu laajasti.^{27,34,41-43} D2EHPA:lle käytetään muun muassa kaupallista nimeä TOPS 99.⁴⁴ Kuvassa 14 on esitetty D2EHPA:n ja EHEHPA:n molekyyliarakenteet.



Kuva 14. Fosforihappojohdannaisten di-(2-etyyliheksyyli)fosforihapon (D2EHPA) ja (2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono-(2-etyyliheksyyli)esterin (EHEHPA), molekyyliarakenteet.

Kaikilla fosforihappojohdannaisilla harvinaisten maametallien erotustehokkuus paranee järjestysluvun kasvaessa. Tämä voidaan mahdollisesti selittää uuttoaaineen anionien (HA_2^-) ja metallikationien (Ln^{3+}) elektrostaattisten vuorovaikutusten voimistumisella ja samanaikaisesti ionisäteen pienenemisellä.²⁷

Muut erottumiseen vaikuttavat tekijät

Neste-nesteuutossa alkuaineen siirtyminen faasista toiseen on monen muuttujan summa. Uuttoaineen ja mahdollisen liuottimen lisäksi erottumiseen vaikuttavat muun muassa vesifaasi, sen konsentraatio ja pH, samoin kuin uuttoaaineen ja liuottimen konsentraatio, liuoksen lämpötila⁶ sekä sekoitusnopeus⁴². Näiden lisäksi joillakin uuttoaaineilla voi olla yhdessä käytettynä synergistinen vaikutus, eli käytettäessä kahden tai useamman uuttoaaineen sekoitusta, jakautumiskertoimen arvo tälle seokselle voi olla huomattavasti suurempi kuin erillisten uuttoaaineiden jakaantumiskertoimien arvo yhteenlaskettuna.^{6,45}

Kirjallisuudessa useiden neste-nesteuuttokokeiden yhteydessä on testattu pH:n vaikutusta tietyn alkuaineen erottumiseen ja optimaalisen pH-arvon löytymistä. Esimerkiksi D2EHPA ja EHEHPA –uuttoaineilla erotettaessa harvinaisia maametalleja, liuoksen optimaalinen pH on lähellä arvoa 1.^{27,46} D2EHPA:n neste-nesteuuttokokeissa metallien erottuminen oli tehokkaampaa tasapaino-pH:n ollessa korkeampi, mikä voitiin selittää Le Chatelierin periaatteen mukaisesti. Tutkimuksessa tarkoitetaan korkeammalla pH:lla välillä pH 0 – 2 olevaa arvoa.²⁷

Sekoitus- tai ravistelutaajuudella on myös vaikutusta erottumiseen. Neste-nesteuutossa alkuaineen siirtyminen faasista toiseen vaatii kontaktin faasien välillä. Kontakti luodaan sekoittamalla tai ravistamalla liuosta. Liian hiljaisella sekoituksella erottuminen voi olla heikompaa ja joillakin uuttoaaineilla liian voimakas sekoitus voi hajottaa uuttoaineen. Geist *et al.* ovat tutkineet kolmen erilaisen vesifaasin uuttoa kerosiiniin liuotetulla D2EHPA:lla ($0,05 \text{ kmol m}^{-3}$). Vesifaasissa oli 10 mg/l La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} ja Eu^{3+} (nitraatteina) ja taustana typpihappo (pH=2,1), ammoniumtiosyanaatti, jonka pH oli säädetty typpihapolla arvoon 2,1 sekä metaanihappo + natriumformiaatti + natriumnitraatti (pH=2,1). Aiempiin tutkimuksiin perustuen tutkimusryhmällä oli oletuksena, että diffuusio rajoittaa massasiirtymää

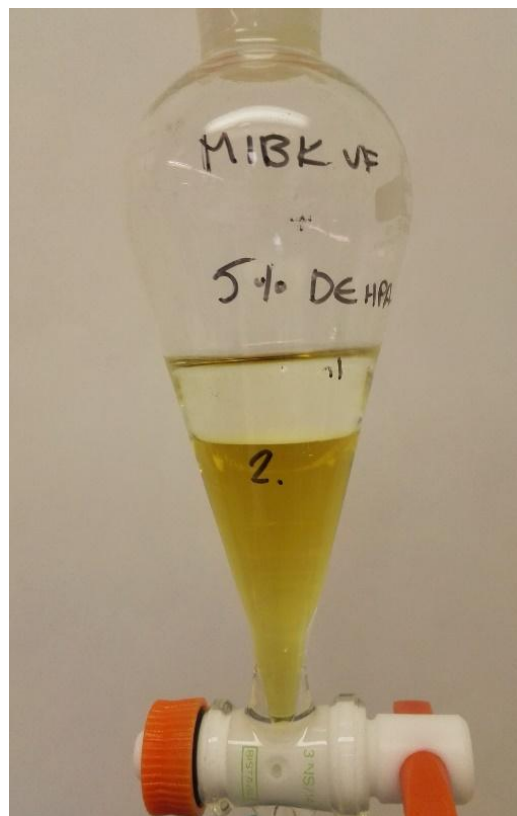
uutossa. Uuttoja testattiin täten eri sekoitusnopeuksilla. Tuloksista havaittiin, että sekoitusnopeus rajoittaa uuton tehokkuutta vesifaasista riippumatta. Laskettiin massan siirtymiskertoimet normalisoituna sekoitusnopeudella ja eri vesifaasien toimivuutta vertaillaessa metaanihappo + natriumformiaatti + natriumnitraatti –vesifaasin huomattiin tuottavan parhaan erottumisen kyseisissä olosuhteissa. Ammoniumtiosyanaatti (jonka pH säädetty typpihapolla arvoon 2,1) –vesifaasin erottumisen ollessa toiseksi paras pienellä erolla typpihappotaustaiseen vesifaasiin.

Harvinaisten maametallien erotus D2EHPA –uutolla

Fosforihappojohdannaisen di-(2-etyyliheksyyli)fosforihapon, eli D2EHPA:n käyttöä uuttoaaineena on tutkittu usean tutkimusryhmän toimesta, joista esitellään muutama alla. Erotuksen tehokkuutta ja D2EHPA uuton toimivuutta on tutkittu erilaisista näytetaustoista ja liuottimista, samoin erotukseen vaikuttavia muita tekijöitä kuten lämpötilaa, faasisuhdetta ja D2EHPA:n konsentraatiota. D2EHPA:n on havaittu erottavan harvinaisia maametalleja paremmin vetykloridi- ja rikkihappotaustoista kuin typpihappotaustasta.²⁹

Gergoric *et al.*²⁷ ovat tutkineet harvinaisten maametallien D2EHPA –uuttoa magneettiliuoksesta (Kuva 15) usealla eri liuottimella: Solvent 70, heksaani, oktaani, tolueni, sykloheksanoni, 1-oktanoli ja kloroformi. Kaikki orgaaniset faasit tasapainotettiin ennen uuttoja tietyllä määrällä MilliQ –vettä. Neodyymimagneeteista liuotetut harvinaiset maametallit olivat sulfaatteina vesifaasissa. Kokeet suoritettiin lämpötilassa 25 ± 1 °C, vesifaasi:orgaaninen faasi suhteella 1. Jokaisesta liuottimesta tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä. Tasapainotilan saavuttamiseksi tarvittavaksi ajaksi 0,6 M D2EHPA:lla määritettiin 3 min Solvent 70:lle, heksaanille, oktaanille, toluenille ja 1-oktanolille. Sykloheksanonin ja kloroformin tapauksessa tasapainotila saavutettiin ajassa 5 min. D2EHPA:n konsentraation vaikutusta erotukseen ja jakaantumiskertoimeen tutkittiin käyttämällä konsentraatioita 0,3 M, 0,6 M, 0,9 M ja 1,2 M. Kuten aiemmin todettiin, harvinaisten maametallien erottaminen neste-nesteuutolla, eli fosforihappojohdannaisella, on pH:sta riippuvainen. Uutoissa vaihdeltiin vesifaasin pH-arvoa ja seurattiin sen vaikutusta jakautumiskertoimeen. Takaisinuuтокokeet suoritettiin eri vahvuisilla (0,5 - 3 M) vetykloridiliuoksilla. Harvinaisten maametallien täydellinen siirtyminen orgaaniseen faasiin havaittiin 0,9

ja 1,2 M D2EHPA –uutoilla. Booria ja kobolttia ei siirtynyt orgaaniseen faasiin. Jakaantumiskertoimet ovat suuremmat raskaille kuin kevyille harvinaisille maametalleille, kuten aiemmin fosforihappojohdannaisten teoriassa todettiin. Jakaantumiskertoimen havaittiin kasvavan liuottimen polaarisuuden ollessa suurempi: Solvent 70 > oktaani > heksaani > tolueni > sykloheksanoni > 1-oktanoli > kloroformi. Harvinaisten maametallien erottumisen havaittiin myös olevan parempi korkeammalla pH –arvolla (1,9) kuin matalammalla arvolla (0,4). pH –arvon ollessa lähellä arvoa 2, booria ja kobolttia kuitenkin siirtyi harvinaisten maametallien lisäksi orgaaniseen faasiin. Parhaimmaksi tasapaino-pH –arvoksi todettiin 1 tai hieman sen alle, lantanoidien jakaantumiskertoimen suuruuden ja koboltin ja boorin pienen jakaantumiskertoimen perusteella. Takaisinuurossa 2 M tai sitä vahvemmallalla vetykloridiliuoksella saavutetaan 100 %:n erottuminen.



Kuva 15. Magneettiliuoksen neste-nesteeutto 5 % D2EHPA:lla.

Parhi *et al.*³⁴ ovat tutkineet D2EHPA –uuttoa käyttäen ensin vetykloridiliuotusta NdFeB -magneetteihin, jonka jälkeen rauta poistettiin saostamalla Ca(OH)₂:lla. Lopuksi erotettu neodyymi ja praseodyymi kiteytettiin takaisinuuottoliuoksesta. Magneetteja liuotettiin 0,15 M HCl:ssa 240 min, 30 °C. Liuotuksen tarkoituksena oli

liuottaa mahdollisimman paljon neodyymiä (94 %) ja praseodyymiä (97 %) samalla liuottamalla mahdollisimman vähän rautaa (32 %). Tarkemmat tiedot liuotuskokeista kappaleessa Kiinteä-nesteutto; happamat menetelmät (s. 25). D2EHPA –uutoissa testattiin pH:n, D2EHPA:n konsentraation ja neutralisoinnin, orgaaninen faasi/vesifaasi –suhteen ja uuttokertojen määrän vaikutusta neodyymin ja praseodyymin siirtymiseen vesifaasista D2EHPA:aan. Kaikki uutot suoritettiin huoneenlämpötilassa. pH -arvoja testattiin väliltä 1,06-6,0, jolloin tasapainotilan pH -arvot olivat välillä 0,75-1,08. Konsentraatiota testattiin välillä 0,2-1,0 M, erottumisen parantamiseksi D2EHPA:aa neutraloitiin (10-60 %) natriumhydroksidilla. Orgaaninen faasi/vesifaasi –suhdetta (OF:VF) ja uuttokertojen määrää testattiin aiempien tulosten perusteella lasketun mallin mukaisesti: 2:1 –suhde ja kaksi uuttokertaa. Tutkimuksen tuloksista voitiin päätellä korkeamman pH:n olevan parempi erottumisen kannalta, samoin vahvemalla D2EHPA –liuoksella saavutettiin parempi erottuminen. Vahvimmalla konsentraatiolla (1 M) faasien erottuminen oli kuitenkin ongelmallinen, joten 0,8 M D2EHPA –uutolla saatavaa jakaantumiskerrointa pyrittiin parantamaan neutraloimalla D2EHPA:aa natriumhydroksidilla. Parhaimmaksi neutralisaatioprosentiksi valittiin 30 %, millä Nd ja Pr siirtyminen oli tehokasta, mutta haitallisia vaikutuksia uuttoon ei havaittu. Kyseiseen uuton parhaimmiksi parametreiksi valittiin pH 4,0 ja 30 % neutraloitu 0,8 M NaD2EHPA. McCabe-Thiele kuvaajan mukaisesti lasketun erotusisotermin perusteella 2:1 –suhde ja kaksi uuttokertaa riittävät neodyymin ja praseodyymin kvantitatiiviseen erottamiseen, minkä todettiin pitävän paikkansa. Tällä menetelmällä saavutettiin 99,9 % Nd ja Pr siirtyminen orgaaniseen faasiin. Takaisinuuftoa D2EHPA:sta tutkittiin 0,5-10 % rikkihapolla (H_2SO_4). Sopivaksi valittiin 8 % rikkihappo, jolla saavutettiin 100 % saanto sekä neodyymille että praseodyymille. Täydellisen takaisinuufton saavuttamiseksi uuttojen OF:VF –suhteeksi määritettiin 4:1 ja uuttokerroiksi kaksi.

Mohammadi *et al.*⁴¹ tutkivat D2EHPA:n ja EHEHPA:n käyttöä neodyymin, dysprosiumin ja praseodyymin erottamiseksi. Uuton tehokkuutta testattiin sekä D2EHPA:lla ja EHEHPA:lla erikseen sekä niiden seoksena. Uuttoaineet liuotettiin n-heptaaniin. Vesifaasina käytettiin vetykloridiliuosta sisältäen Nd, Dy ja Pr. Puhtaan D2EHPA –uuton todettiin olevan tehokkaampi neodyymin, dysprosiumin ja praseodyymin erotukseen kuin puhtaat EHEHPA:n, joka voidaan selittää pehmeiden ja kovien happojen ja emästen teoriolla. D2EHPA:n erottumisen tehokkuuden huomattiin paranevan uuttoaineen konsentraation noustessa välillä 0,03-0,6 ja

vesifaasin pH:n noustessa arvosta 0,5 arvoon 1,5. Praseodyymin ja dysprosiumin erottumisprosentit saatiin nousemaan 100 %:iin kyseisillä muutoksilla. Neodyyminkin erottuminen tehostui huomattavasti nousten aina noin 90 % asti. Korkeammalla pH:lla saavutettu parempi erottuminen voidaan selittää D2EHPA:n kationisella luonteella ja uuton perustumisella aiemmin esitettyyn kationivaihto –mekanismiin. Nd, Dy ja Pr erottumistehokkuuden havaittiin paranevan ionisäteen pienentyessä. D2EHPA/EHEHPA –seoksen uutolla saatiin Dy/Nd –erotusvakiolle pienempi arvo kuin puhtaalla D2EHPA:lla uutettaessa.

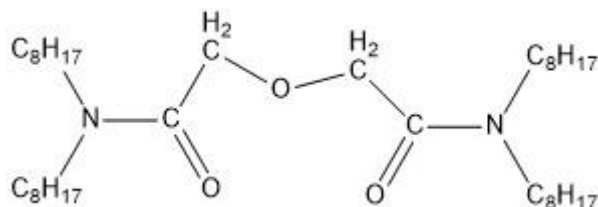
Edellä esitettyjen tutkimusten lisäksi muun muassa Yoon *et al.*^{45,47} ja Radhika *et al.*^{44,48} ovat tutkineet harvinaisten maametallien neste-nesteuuttoa D2EHPA:lla. Radhika *et al.* ovat kyseisissä tutkimuksissa keskittyneet vesifaasin happokonsentraation vaikutukseen REM erottumiseen. Neste-nesteuuttoa on testattu eri TOPS 99, eli D2EHPA, konsentraatioille ja useille eli harvinaisille maametalleille. Yoon *et al* ovat tutkineet esimerkiksi D2EHPA:n konsentraation, tasapaino pH:n, synergistisen efektin sekä faasien suhteen (VF:OF) vaikutusta erottumiskykyyn. Tutkimusryhmästä ja tutkimuksesta riippuen tulokset ja päätelmät eroavat parhaista neste-nesteuutto olosuhteista, kuten esimerkiksi D2EHPA konsentraatio, pH, käytettävä liuotin ja vesifaasi.

Harvinaisten maametallien neste-nesteuutto muita uuttoaaineita käyttäen

Harvinaisten maametallien neste-nesteuuttoa muilla uuttoaaineilla, kuin D2EHPA:lla, on tutkittu myös laajasti. Ohessa on esitelty joitakin eri uuttoaaineilla tehtyjä tutkimuksia. Lee *et al.*⁴⁶ tutkivat PC88A uuttoaineen, eli (2-etyyliheksyyli)-fosforihappo-mono-(2-etyyliheksyyli)esterin (EHEHPA) käyttöä harvinaisten maametallien erottamiseen. Tutkimuksessa käytettiin sekä PC88A:a että 40 % saippuoitua PC88A:a. Tutkimuskokeet tehtiin synteettiselle näytteelle, jossa oli taustana vetykloridi. Liuottimena PC88A:lle käytettiin kerosiinia. Saippuoitu PC88A valmistettiin lisäämällä konsentroitua NaOH -liuosta uuttoaine-kerosiini liuokseen ja sekoittamalla 48 h. PC88:n konsentraatiota testattiin välillä 1,0 - 3,0 ja tasapaino pH -arvo vaihteli välillä 0,62 - 1,01. Saippuoidun PC88A:n konsentraatiota testattiin väliltä 0,5 - 1,5, neodyymiliuoksen konsentraation vaihdeltaessa samanaikaisesti välillä

0,1 - 0,8. Tutkimuksen lopputuloksena havaittiin saippoidun PC88A:n käytön parantavan neodyymin osalta jakaantumiskertoimen arvoa.

Gergoric *et al.*⁴⁹ tutkivat tetraoktyyli-diglykoliaamidin, eli TODGA:n (Kuva 16) käyttöä uuttoaaineena harvinaisten maametallien neste-nesteuuttoerotuksessa. Liuottimina käytettiin Solvent 70, heksaania, tolueenia, sykloheksanonia ja 1-oktanolia. Vesifaasina tutkimuksessa käytettiin typpihappoon liuotettua NdFeB – magneettijauhetta. TODGA:n konsentraation vaikutusta erotukseen tutkittiin käyttämällä eri konsentraatioita: 0,01; 0,05; 0,1; 0,2 ja 0,4 M. Lämpötila ja uuttosuhde pidettiin vakioina (25 °C ja 1). Tutkimuksessa havaittiin neodyymin, praseodyymin ja dysprosiumin jakaantumiskertoimen suurentuvan TODGA:n konsentraation kasvaessa. Liuottimien erotustehokkuuden havaittiin laskevan seuraavassa järjestyksessä heksaani > sykloheksanoni > Solvent 70 > tolueeni > 1-oktanolii. Jakaantumiskertoimen havaittiin pienenevän liuottimen polaarisuuden kasvaessa. Poikkeuksena on sykloheksanoni, joka pystyy muodostamaan orgaaniseen faasiin liukenevia komplekseja sen aktiivisen hapenluovuttaja-atomin ansiosta. Paras erotuskerroin Dy/Nd ja Dy/Pr saavutettiin 0,1 M TODGA –konsentraatiolla.



Kuva 16. Tetraoktyyli-diglykoliaamidi (TODGA).

Muista neste-nesteuuttomenetelmistä poiketen Shen *et al.*⁵⁰ käyttivät ioninesteitä (*ionic liquid*, IL) harvinaisten maametallien, erityisesti lutetiumin, erottamiseksi synteettisestä näytteestä. Ioninesteinä käytettiin 1-metyyli-imidatsolia (1-MIM) ja 2-metyyli-imidatsolia (2-MIM). Uuttoaineena käytetyt ioninesteet liuotettiin soveltuviin ioninesteisiin: ([C_nmim][NTf₂]) tai n-pentanoliiin. Tutkimuksessa testattiin liuottimien sopivuutta useilla erilaisilla ioninesteillä, uuttoaineen konsentraatiota, vesifaasin konsentraatiota sekä kahta muuta ioninestettä uuttoaaineena. 1-MIM ja 2-MIM ioninesteiden lisäksi uuttoaineina kokeiltiin käyttää imidatsolia ja betsimidatsolia, mutta niiden REM erotuskyky havaittiin paljon heikommaksi. Parhaiten lutetiumin erottamiseen liuoksesta toimi 2-MIM uuttoaaine.

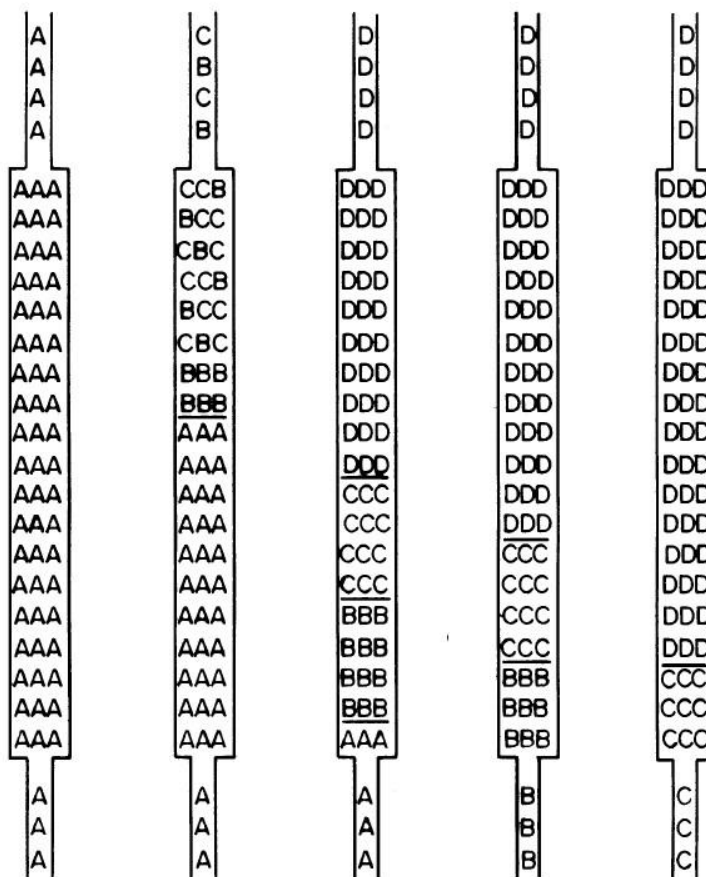
3.2.3 Ioninvaihto

Ioninvaihtohartsi tai ioninvaihtaja on ionisuola, missä yksi ionisuolan ioneista on kiinnittynyt liukenemattomaan orgaaniseen faasiin. Anioninvaihtimissa ionin varaus on negatiivinen, eli kiinnittynyt ryhmä on emäksinen. Kationinvaihtimissa on positiivinen varaus, eli hapan kiinnittynyt ryhmä. Kun ioninvaihtohartsi on kontaktissa suolaliuoksen kanssa, hartsin liikkuva ioni saattaa korvautua suolaliuoksen ionilla. Yleisesti, korkeamman varauksen omaava ioni korvaa matalamman varauksen omaavan ionin ja ionivarauksen ollessa sama, halkaisijaltaan suurempi ioni korvaa pienemmän. Ionin vaihtaminen toisella ionilla tapahtuu massavaikutuksen lain mukaisesti. Ioninvaihto on hitaampi ja toimii pienemmille konsentraatioille kuin neste-nesteuutto. Neste-nesteuutto on lisäksi jatkuva prosessi ja taloudellisesti parempi vaihtoehto isojen näytemäärien käsittelyyn. Ioninvaihdolla saadaan kuitenkin selvästi puhtaampia materiaaleja.^{4,6}

Ioninvaihtomenetelmä sisältää kaksi vaihetta: adsorptiovaihe ja adsorbentin uuttovaihe. Adsorptiovaiheessa liuoksen ionit ladataan tai adsorpoidaan ioninvaihtimeen ja adsorbentin uuttovaiheessa adsorpoituneet ionit desorptoituvat liuokseen. Molemmissa vaiheissa tapahtuu ionien vaihtoa liuoksen ja ioninvaihtimen ionien välillä. Jos liuoksessa on useampi kuin yksi anioni tai kationi, ja niiden ioninvaihdossa on tietty selektiivisyys, ioninvaihtoprosessi onkin ioninvaihtoerotus. Erottumisen tehokkuutta voidaan arvioida jakaantumis- ja erottumiskertoimilla (kappale 3.1, s. 23).⁶

Ioninvaihtokromatografiassa ionien erottelu perustuu ionien adsorpoitumiseen sopivaan ioninvaihtajaan ja sen jälkeen tapahtuvan ionien erottelu liuosten avulla. Ionit erottuvat niiden erilaisten absorptio- ja desorptio-ominaisuuksien vuoksi. Ioninvaihtokromatografia voidaan edelleen jakaa ioninvaihto- ja eluutiokromatografiaan (*displacement and elution chromatography*). Ioninvaihtokromatografiassa ioninvaihtokolonni on ladattu aluksi yhden tyyppisillä ioneilla (A). Kolonniin syötetään ioneja B ja C, joiden affiniteetti hartsin kanssa on suurempi kuin ionin A. Ionit B ja C korvaavat sekalaisesti joitakin A ioneja. Kolonni eluoidaan yksinkertaisella suolaliuoksella, joka sisältää B ja C ioneja korkeamman affiniteetin omaavia ioneja D. Kolonnia eluoidessa ionit järjestyvät affiniteetin mukaisesti ja muodostavat kerroksia kolonniin. Prosessin edetessä ionit siirtyvät

kolonnissa eteenpäin ja sitoutuvat hartsiin korvaten heikomman affiniteetin ionin. Ionit kulkeutuvat kolonnissa ja ionikerrokset voidaan laskea erilleen kolonnissa erottumisen jälkeen. Ioninvaihtokromatografian etenemisprosessi on esitetty kuvassa 17.⁶



Kuva 17. Ioninvaihtokromatografia.⁶

Eluutiokromatografiassa eluentti-ioneilla on pienempi affiniteetti hartsiin kuin erottuvilla ioneilla ja elutoituvien ionien tasapainokonsentraatio on pienempi kuin eluentti-ionien konsentraatio. Siten eluentti-ionit korvaavat adsorpoituneet ionit epätehokkaasti ja leviävät kolonniin. Eluentin vaikutuksen alaisena ja erilaisten affiniteettien ansiosta ionit liikkuvat kolonnin pinnalla eri nopeuksilla, jolloin ionit erottuvat toisistaan.⁶

3.2.4 Saostus/kiteytys

Saostus voidaan tehdä joko saostamalla koko ryhmä kerrallaan, esimerkiksi harvinaiset maametallit, tai vain osa ryhmästä, esimerkiksi kevyet harvinaiset maametallit. Jakosaostuksen tavoitteena on poistaa osa liuoksen alkuaineista lisäämällä kemiallista reagenssia, jotta muodostuisi uusi ja niukkaliukoisempi yhdiste. Mikäli liuokseen jää vielä haluttuja alkuaineita, ne voidaan jakosaostaa ulos samana yhdisteenä kuin ensimmäisellä saostuksella tai vaihtoehtoisesti kaikki ryhmän alkuaineista voidaan saostaa yhdessä jonakin muuna yhdisteenä. Esimerkiksi harvinaisten maametallien tapauksessa voidaan pyrkiä saostamaan vain tietyt harvinaiset maametallit liuoksesta. Liuokseen jäävät harvinaiset maametallit voidaan saostaa samana yhdisteenä kuin ensimmäisellä saostuksella, eli pyrkimällä jakosaostukseen, tai saostamalla kaikki harvinaiset maametallit yhdessä oksalaateiksi, hydroksideiksi tai muiksi yhdisteiksi.⁶

Suolaliuoksesta voidaan kiteyttää osa muuttamalla lämpötilaa tai haihduttamalla saturoitua liuosta. Jos liuoksessa olevien komponenttien liukoisuus vaihtelee, kiteisen tuotteen jakauma voi olla liuoksesta poikkeava; niukkaliukoisemmat komponentit ovat suuremmissa osassa kiteistä tuotetta ja paremmin liukenevat komponentit pienemmässä osassa. Osittaista komponenttien kiteytystä liuoksesta kutsutaan jakokiteytykseksi. Harvinaisten maametallien jakokiteytykseen on käytetty useita esilaisia suoloja ja kaksoissuoloja. Eri suoloja käyttämällä voidaan erottaa tietyt harvinaiset maametallit liuoksesta. Esimerkiksi yksi parhaimmin toimivista on kaksoisammoniumnitraattikiteytys ($\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), jolla voidaan poistaa lantaani liuoksesta sekä erottaa neodyymi ja praseodyymi.

Raudan saostus

Kirjallisuudesta löytyy useita tutkimuksia raudan erottamiseksi magneettiliuoksesta saostamalla. Raudan saostamista on tutkittu esimerkiksi kalsiumhydroksidivedellä ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kuten tutkimusryhmä Parhi *et al.*³⁴ Heidän tutkimuksessaan neodyymimagneettien liuotuksessa pyrittiin liuottamaan neodyymi ja praseodyymi kokonaan siten, että mahdollisimman pieni määrä rautaa liukenee. Rautaa liukeni noin 61 % siten, että liuoksessa oli 12,11 g l⁻¹ rautaa. Raudan oksidoimiseksi Fe(II)

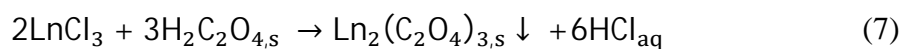
-muodosta Fe(III) -muotoon, liuokseen lisättiin stoikiometrinen määrä vetyperoksidia (H_2O_2), jonka jälkeen lisättiin kalsiumhydroksidia kunnes pH saavutti arvon 4,0. Liuosta sekoitettiin lisäystä tehdessä ja siitä otettiin näytteitä eri pH -arvoilla. Saostuminen tehostui huomattavasti pH arvon noustessa: pH 2,0 vain 1,3 % raudasta oli saostunut, kun pH:n ollessa 4,0 raudasta oli saostunut 99,9 %.

Harvinaisten maametallien saostus

Harvinaisten maametallien jakosaostusta ja saostusta on tutkittu monella eri yhdisteellä, joista käytetyimpiä jakosaostukseen ovat hydroksidit ja kaksoissulfaatit. Harvinaisten maametallien saostukseen on käytetty muun muassa oksaalihappoa. Kaksoiskromaattisaostuksella saadaan erotettua muut harvinaiset maametallit yttriumista. Kaksoiskromauksella voidaankin tuottaa teollisuudessa puhdasta yttriumia. Suurten mittakaavojen hydroksidisaostamiseen nitraatti ja kloridiliuoksista on käytetty ammoniakkaa (NH_3). Kaksoissulfaatit ($RE_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot nH_2O$) on usein saostettu lisäämällä natriumsulfaattia REM -liuokseen. Harvinaisista maametalista La, Ce, Pr, Nd ja Sm muodostavat niukkaliukoiset kaksoissulfaattisuolan, kun taas Ho, Er, Tm, Yb, Lu ja Y muodostavat liukoiset kaksoissulfaattisuolan. Eu, Gd ja Dy kaksoissulfaateilla on keskimääräinen liukenevuus. Kaksoissulfaattisaostuksella voidaan siten erottaa kevyet harvinaiset maametallit (saostumassa) raskaista (liuoksessa).⁶

Parhi *et al.*³⁴ erottivat raudan liuotetusta vetykloridimagneettiliuoksesta kalsiumhydroksidisaostuksella. Praseodyymi ja neodyymi erotettiin tämän jälkeen magneettiliuoksesta neste-nesteuutolla, joka tehtiin saippuoidulla D2EHPA:lla. Pr ja Nd uutettiin orgaanisesta faasista takaisin vesifaasiin, josta ne kiteytettiin. Tuotteen kiteyttämiseksi liuoksesta poistettiin ylimääräinen vesi lämmittämällä. Liuosta lämmitettiin, kunnes kiteytymislämpötila saavutettiin, jonka jälkeen liuosta jäädytettiin kiteisten tuotteiden saamiseksi. Lopputuotteeksi saatiin Nd-Pr sekoite, jossa oli 99,99 % magneettijätteen praseodyymistä ja neodyymistä muodossa $Nd_2(SO_4)_3$ ja $Pr_2(SO_4)_3$.

Hoogerstraete *et al.*⁵¹ saostivat tutkimuksessaan harvinaiset maametallit oksaalihapon avulla. Tutkimuksessa magneeteista pyrittiin liuottamaan vetykloridilla harvinaiset maametallit täydellisesti ilman raudan liukenemistä. Liuoksesta pyrittiin erottamaan siirtymämetallit neste-nesteuutolla, joka tehtiin ioninesteen avulla. Liuoksessa oli puhdistuksen jälkeen pääasiassa harvinaisia maametalleja, jotka haluttiin saostaa pois liuoksesta ja kiinteään muotoon. Harvinaiset maametallit ovat oksideina NdFeB -magneeteissa, joten kierrätysprosessin lopputuotteen olisi hyvä olla myös oksideina, jotta sitä voidaan käyttää suoraan uusien magneettien valmistuksessa. Oksaalihappo on orgaaninen happo, joka muodostaa vahvoja, veteen liukenemattomia, komplekseja harvinaisten maametallien kanssa. Lisättäessä oksaalihappoa vesipohjaiseen liuokseen, tapahtuu saostusreaktio (Kaava 7):



Saostusreaktiossa muodostuu vetykloridia, jota teoriassa voidaan käyttää uudelleen esimerkiksi liuotuksessa. Käytännössä kuitenkin saostusliuokseen eli vetykloridiin jää epäpuhtauksia. Esimerkiksi, jos vetykloridiin jää oksaalihappoa, se aiheuttaa uudessa liuotuksessa harvinaisten maametallien oksalaattien muodostumista ja siten heikentää saantoa. Tutkimuksessa saatiin saostettua neodyymi 100 %:sti liuoksesta.

3.3 Pyrometallurgiset erotusmenetelmät

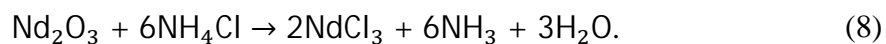
Pyrometallurgiset erotusmenetelmät sisältävät korkeassa lämpötilassa tapahtuvat menetelmät. Erilaiset lämpötilaolosuhteet vaikuttavat eri tavoin käsiteltävään materiaaliin. Pyrometallurgiset menetelmät ovat pitkäkestoisia, toimivat vain pienelle valikoimalle jättemateriaaleja sekä vaativat paljon energiaa korkeiden lämpötilojen vuoksi. Tämän vuoksi pyrometallurgiset menetelmät eivät ole taloudellisimpia erotusmenetelmiä. Pyrometallurgisten menetelmien etuna puolestaan ovat veden erittäin pieni tarve, nestemäisen jätteen välttäminen prosessissa sekä harvinaisten maametallien mahdollinen saanto metalleina. Harvinaisten maametallien erottamiseen ja talteenottoon käytetyt pyrometallurgiset menetelmät voidaan jakaa pasutusmenetelmiin (*roasting*), sulatusmenetelmiin (*melt processing*) sekä elektrokemiallisiin jalostusmenetelmiin (*electrochemical methods*).

3.3.1 Pasutusmenetelmät

Lämmitystä, joka aiheuttaa kemiallisen reaktion näytteen ja uunin ilmakehän/atmosfäärin kanssa, kutsutaan pasuttamiseksi (*roasting*). Kun pasuttamisen tuloksena on nestemäinen tuote, prosessia kutsutaan sulattamiseksi (*smelting*). Joskus näytteeseen täytyy lisätä sulatetta (*flux*) sulamisprosessin aikana, jotta kahden materiaalin erottaminen olisi helpompaa.⁵² Pasuttamisen tarkoituksena on muuttaa magneetissa olevien harvinaisten maametallien tilaa tai muotoa korkeilla lämpötiloilla. Pasuttaminen voidaan edelleen jakaa kloorauspasutukseen (*chlorination roasting*), sulfatoivaan pasutukseen (*sulfation roasting*) sekä hapetuspasutukseen (*oxidation roasting*).²⁹

Kloorauspasutuksessa pyritään klooraamaan harvinaiset maametallit selektiivisesti klorideiksi (RECl_3), sulaan muotoon. Kloorausta voidaan tehdä usealla eri kloridiyhdisteellä kuten magnesiumkloridilla (MgCl_2) ja rautakloridilla (FeCl_2). Kloorauksessa magneetin rauta ja boori pysyvät metallifaasissa, kun harvinaiset maametallit siirtyvät sulaan muotoon klorideina. Kiinteä ja nestemäinen faasi erotellaan toisistaan vakuumitislauksella, josta tuotteena saadaan rauta-boori metalliseos, uudelleen käytettävää magnesiumkloridia sekä harvinaisten maametallien klorideja (NdCl_3 ja DyCl_3). Kloridit voidaan pelkistää, jotta saadaan neodyymia ja dysprosiumia.^{29,53}

Uda⁵⁴ erotti harvinaiset maametallit magneettijätteestä selektiivisellä kloorauksella rautakloridilla. Magneettijätteessä oleva rauta ei kloorinoitunut, sillä rauta monokloridi ei ole stabiili yhdiste. Sen sijaan boori ja alumiini kloorinoituvat harvinaisten maametallien mukana. Muodostuneet REM kloridit saatiin helposti erotettua rautametalliseoksesta ja ylimäärästä FeCl_2 :a vakuumitislauksen avulla. Tutkimuksessa kloridimuotoon saatiin 96 % magneettijätteen neodyymistä ja 94 % dysprosiumista. Vakuumitislauksen jälkeen tuotteena saatiin REM 76 % saannolla ja 99,2 % puhtaudella. Itoh ja Machida⁵⁵ erottivat harvinaiset maametallit NdFeB – magneeteista NH_4Cl kloorauksella. REM saatiin noin 90 %:sti klorideiksi reaktioyhtälön (8) mukaisesti:



Kloorauksessa syntyi pieniä määriä veteen liukenematonta NdOCl yhdistettä, mikä laski harvinaisten maametallien saantoprosenttia. Harvinaisten maametallien mukana kloorinoitui osittain myös magneeteissa oleva rauta.

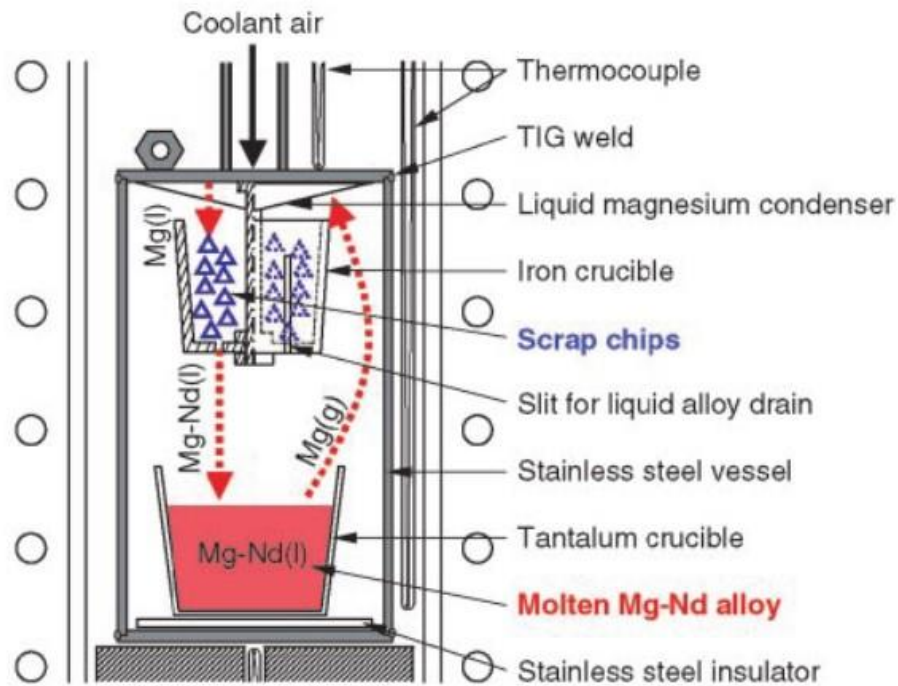
Sulfatoivassa pasutuksessa metalliset alkuaineet sulfatoidaan, jolloin syntyy veteen liukenevia sulfaatteja. Parhaassa tapauksessa vain harvinaiset maametallit muodostavat vesiliukoisia sulfaatteja ja muut alkuaineet, kuten rauta ja boori jäävät oksideiksi kiinteään muotoon. Sulfatoivassa pasutuksessa on kaksi vaihetta, joista ensimmäisessä koko magneettinen materiaali uutetaan konsentroituu rikkihappoon. Toisessa vaiheessa saatua seosta pasutetaan lämpötilassa, jossa harvinaisten maametallien sulfaatit ovat vielä termisesti stabiileja, mutta rautasulfaatit hajoavat veteen liukenemattomiksi oksideiksi. Käyttäen näin hyödyksi REM sulfaattien ja rautasulfaattien välistä eroa lämpöstabiiliudessa, harvinaiset maametallit voidaan talteenottaa yli 95 %:sti. Hapetuspasutuksessa kaikki alkuaineet muutetaan oksideiksi, jotta harvinaisten maametallien liuotus saataisiin nopeammaksi, helpommaksi tai selektiivisemmäksi.²⁹

3.3.2 Sulatusmenetelmät

Sulatusmenetelmissä näytettä käsitellään joko sulametallilla, sulasuolalla tai sulaoksidikuonalla. Harvinaiset maametallit siirtyvät selektiivisesti nestemäiseen muotoon tai liukenevat toiseen faasiin. Samalla rauta, boori ja muut epäpuhtaudet jäävät reagoimattomana kiinteään muotoon tai muodostavat uuden rautapitoisen metalliseoksen. Sulatusmenetelmiin kuuluu myös suora sulatus.

Käytetyin menetelmä harvinaisten maametallien sulametallierotukseen NdFeB -magneeteista on magnesiumin (Mg) käyttö erotusaineena. Magnesium muodostaa harvinaisten maametallien kanssa Mg-REM metalliseoksen, jolloin harvinaisten maametallien selektiivinen erottaminen kiinteään faasiin jäävästä raudasta ja muista siirtymämetalleista on mahdollinen. Magnesium voidaan haihduttaa metalliseoksesta pois tislamalla. REM erottaminen magnesiumin avulla on kuitenkin hidas prosessi (24-72 h) ja sitä ei voida käyttää hapettuneelle NdFeB -jätteelle.²⁹ Okabe *et al.*⁵⁶ kehittivät magnesiumerotusmenetelmän, jolla saatiin erotettua neodyymimetallia

97,7 % puhtaudella. Menetelmässä prosessi tehtiin suljetussa astiassa, jonka sisällä muodostuvaa Mg-Nd –metalliseosta lämmitetään erillisessä kulhossa. Haihtuva magnesium kierrätetään uudelleen magneettien REM erottamiseen (Kuva 18). Prosessissa saatiin tuotettua puhdasta neodyymiä ja magnesiumia sekä Fe-B -metalliseosta. Vastaavan prosessin kehitystä on tutkinut myös Takeda *et al.*⁵⁷.



Kuva 18. Neodyymien erottaminen pyrometallurgisesti magnesiumin avulla.⁵⁶

Sulasuolaerotus voidaan tehdä esimerkiksi selektiivisesti liuottamalla harvinaiset maametallit magneettijätteestä sulalla kloridisuolalla (MgCl-KCl), noin 90 % saannolla. Sulassa MgCl-KCl suolaseoksessa oleva NdCl₃ voidaan elektrolysoida, jolloin muodostuu Mg-Nd –metalliseos.²⁹

Sulakuonaerotusmenetelmiä on kahdenlaisia: lasikuonamenetelmä ja menetelmä, jossa käytetään CaO-SiO₂-Al₂O₃ tai CaO-CaF₂ -virtausta. Lasikuonamenetelmässä harvinaisten maametallien metalliseos asetetaan kontaktiin sulan booritrioksidin (B₂O₃) kanssa. Booritrioksidi hapettaa ja liuottaa selektiivisesti harvinaiset maametallit NdFeB -seoksista muodostaen Nd₂O₃-B₂O₃ -kuonan, jolla on taipumus alijäähtyä lasiksi. Muodostunut kuona voidaan liuottaa happoon, josta harvinaiset maametallit voidaan saostaa hydroksideina (Nd(OH)₃). Tällä menetelmällä neodyymien saanto on kuitenkin heikko. Lasikuonamenetelmää voidaan käyttää myös

harvinaisten maametallien lisäpuhdistukseen jonkin toisen menetelmän jälkeen⁵⁸. Toinen käytettävä kuonaerotusmenetelmä ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tai CaO-CaF_2 –virtauksella) on selektiivinen harvinaisille maametalleille erottaen ne raudasta ja muista alkuaineista. Menetelmällä voidaan saavuttaa jopa yli 99 % REM talteenotto.^{29,59}

Suorasulatusmenetelmällä voidaan käsitellä puhtaampia NdFeB –magneetteja, esimerkiksi magneetteja, joissa ei ole nikkeli-päälytystä. Varmuutta menetelmän käytön soveltuvuudesta käytettyjen magneettien kierrättämiseen ei ole. Menetelmässä NdFeB -magneetit sulatetaan grafiittiupokkaassa vakuumi-induktiouunissa. NdFeB -magneetti muodostaa REM karbideja NdFeBC -metalliseoksen muodossa. Jähmettynyt metalliseos hienonnetaan pieniksi partikkeleiksi ja käsitellään vedellä selektiivisen hydrolyysin saavuttamiseksi. Metalliseoksen NdC_2 muutetaan neodyymihydroksidiksi (Nd(OH)_3) ja rautaa sisältävät jakeet erotetaan magneettisella erotuksella. Talteenotettu neodyymihydroksidi kalsinoitiin neodyymioksidiksi (Nd_2O_3), jota voidaan käyttää neodyymimetallin valmistuksessa. Menetelmän nimi on VIM-HMS, eli vakuumi-induktiosulatus sekä hydrolyysi ja magneettinen erottelu (*vacuum induction melting (VIM) followed by hydrolysis and magnetic separation (HMS)*).²⁹ Bian *et al.*⁶⁰ käyttivät VIM-HMS –menetelmää saavuttaen 93 % talteenoton puhtausasteella 99,7 %.

3.3.3 Elektrokemialliset menetelmät

Harvinaiset maametallit voidaan talteenottaa NdFeB –magneeteista käyttämällä sulasuolaelektrolyysiä. Harvinaiset maametallit uutetaan selektiivisesti magneeteista käyttämällä anodipolarisaatiota. Sulasuolaelektrolyysikennossa puhdistamatonta REM –magneettia käytetään anodina, jolloin harvinaiset maametallit voidaan selektiivisesti liuottaa sulaan kloridi- tai fluoridielektrolyyttiin. Katodille kerrostuu (parhaimmassa tapauksessa) pelkästään harvinaisia maametalleja muodostaen neodyymipohjaisia metalliseoksia. Kamimoto *et al.*⁶¹ käyttivät LiCl ja KCl seosta harvinaisten maametallien talteenotossa sulasuolaelektrolyysillä. Erotuksen loputtua katodilla oli 99,2 massa-%:a ja sulasuolassa 99,5 massa-%:a harvinaisia maametalleja. Elektrolyysin jälkeen magneetissa oli alle 2 massa-% harvinaisia maametalleja.^{29,61}

KOKEELLINEN OSA

4 Reagenssit ja näytteet

Tutkimuksessa käytettävä näytemateriaali on kokoelma erilaisia Pa-Ri Materian toimittamia pöytäietokoneiden kovalevyjen NdFeB –magneetteja (Kuva 19).



Kuva 19. Erilaisia näytemagneetteja.

Tutkimuksessa käytettiin vain ultrapuhdasta vettä näytteiden käsittelyyn. Ultrapuhdasta vettä, 18.2 M Ω ominaisvastuksella, valmistettiin Elga Purelab Ultra Analytic –laitteella. Tutkimuksessa käytetyt reagenssit on kerätty taulukkoon 7. Tutkimuksessa käytetyt reagenssit olivat analyysipuhdasta (p.a.) laatua.

Taulukko 7. Tutkimusprojektissa käytetyt reagenssit sekä niiden valmistajat ja puhtausasteet

Reagenssi	Valmistaja	Väkevyys
Typpihappo	Honeywell, Fluka	≥ 65 %
Vetykloridi	Sigma-Aldrich	≥ 37 %
Dibutyylikarbitoli (Diethylene glycol dibutyl ether)	Aldrich	≥ 99 %
Metyyli-isobutyyliketoni (4-Methyl-2-pentanone for HPLC)	Sigma-Aldrich	HPLC, ≥ 99,5 %
Oksaalihappo	Riedel-de-Haën	≥ 99,5 %

5 Näytteen käsittely ja analyysi

Näytteen käsittelyyn työn eri vaiheissa käytetyt laitteet, niiden valmistajat, mallit ja muut lisätiedot ovat esitettynä taulukossa 8.

Taulukko 8. Näytteen käsittelyssä käytetyt laitteet ja niiden tiedot

Laite	Valmistaja	Malli	Lisätietoja
Analyysivaaka	RADWAG	AS 220/C/2	Punnitusalue: 0,01 – 220 g
Sekoituslaite	VWR	VOS 14	Käytetty kierrosnopeus: 100 rpm
Sentrifugi	Thermo Scientific	Heraeus Labofuge 400	Käytetty kierrosnopeus: 3500 rpm ja aika: 10 min
Ultraäänihaude	BANDELIN	SONOREX	Ultraäänitaajuus: 35 kHz
Uuni	Naber	TP-10	Maksimi lämpötila: 1100 °C

Näytteiden analysoimiseen käytettiin Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES –laitteistoa (Kuva 20). Laitteessa käytettiin Syklonista sumutinkammiota sekä Gemcone-sumutinta. Mittauksissa käytetyt laiteparametrit ovat lueteltuna taulukossa 9.



Kuva 20. Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES-laitteisto

Taulukko 9. Mittauksissa käytetyt laiteparametrit

Laiteparametri	Arvo
Argonkaasun virtausnopeus	15 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l/min
RF-teho	1500 W
Näytteen syöttönopeus	1,5 ml/min

Tutkimuksen alkuvaiheessa käytettiin semikvantitatiivista analyysiä alkuainepitoisuuksien määrittämiseksi eri liuoksissa. Semikvantitatiivisen mittauksen kalibrointi suoritettiin nollaliuoksen ja multistandardien avulla (10 mg/l), jotka sisälsivät harvinaiset maametallit sekä raudan, kuparin ja boorin. Mitattaville alkuaineille valmistettiin myöhemmin kalibraatioliuokset, joten analyysi voitiin tehdä kvantitatiivisesti. Kvantitatiivisen mittauksen kalibraatio tehtiin nollaliuoksella ja kolmella kalibraatioliuoksella. Raudan ja neodyymin tapauksessa kalibraatioliuoksia oli neljä. Kalibraatioliuosten valmistamiseen käytettiin multistandardi 2:sta sekä Cu, Pr, Nd, Dy, B ja Fe –kantaliuoksia. Happotaustana kalibraatioliuoksissa oli 20 %:n vetykloridin ja typpihapon seos (3:2). Taulukossa 10 olevien korrelaatiokertoimen R-arvojen perusteella kalibraatiot olivat onnistuneet kaikille mitattaville alkuaineille. Toteamis ja määritysrajat on laskettu kaavojen 9 ja 10 mukaisesti.

$$\text{LOD} = 3 * s_0 \quad (9)$$

$$\text{LOQ} = 10 * s_0 \quad (10)$$

joissa s_0 on nollanäytteen standardipoikkeama. Standardipoikkeama lasketaan kaavan 11 mukaisesti.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (11)$$

jossa n on näytemäärä, x_i on yksittäinen tulos ja \bar{x} on tulosten keskiarvo.

Taulukko 10. Mitatut alkuaineet ja niiden mittausaallonpituudet ja mittaussuunnat, kalibraatioalueet sekä toteamis- ja määrittäysrajat

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Mittaussuunta	Kalibraatioalue (mg/l)	R	LOD (mg/l)	LOq (mg/l)
Boori	249,772	Aksiaalinen	0,1 - 10	0,99999	0,02	0,05
Cerium	413,380	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99998	0,03	0,09
Dysprosium	353,172	Aksiaalinen	0,1 - 10	1,00000	0,01	0,02
Erbium	349,910	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99999	0,02	0,08
Europium	381,967	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99999	0,02	0,08
Gadolinium	342,247	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99998	0,03	0,09
Holmium	339,892	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99999	0,02	0,08
Koboltti	228,616	Aksiaalinen	10*	*	*	*
Kupari	327,393	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99999	0,01	0,05
Lantaani	408,672	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99999	0,02	0,08
Neodyymi	406,109	Aksiaalinen	0,1 - 100	0,99994	0,60	1,99
Nikkeli	231,604	Aksiaalinen	10*	*	*	*
Praseodyymi	422,293	Aksiaalinen	0,1 - 10	0,99999	0,02	0,06
Rauta	238,205	Radiaalinen	0,2 - 200	0,99999	0,22	0,73
Samarium	359,261	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99999	0,02	0,08
Terbium	350,917	Aksiaalinen	0,07 - 7	0,99999	0,02	0,08

* = Semikvantitatiivinen määrittäys

6 Näytteen liuotus

Liuotuskokeissa pyrittiin löytämään liuotusmenetelmä, jolla koko magneettinäyte saadaan liuotettua. Liuotus haluttiin toteuttaa ilman lämmitystä ja ultraääniavusteista liuotusta, jotta liuotus olisi energiatehokkaampi ja helpommin toteutettavissa myös isommassa mittakaavassa. Soveltuvimman liuotusmenetelmän löytämiseksi, yksi vaikuttava tekijä oli liuotukseen kuluva aika. Liuotusmenetelmän valinnassa otettiin huomioon myös seuraavan vaiheen, eli raudan erotuksen, onnistuminen.



Kuva 21. Murskattuja NdFeB -magneetteja.

Ennen liuotuksia, isommasta määrästä sattumanvaraisesti valittuja magneetteja hienonnettiin pienemmäksi jakeeksi vasaran avulla, jotta näytteiden punnitseminen ja liuottaminen olisi helpompaa (Kuva 21).

6.1 Typpihappo

Magneettien liuotusta testattiin erivahvaisilla typpihapoilla (2 M, 4 M, 6 M HNO₃) ja eri kiinteä/neste -suhteilla (1 g/12 ml, 1 g/10 ml ja 1 g/8 ml), jokaisella happokonsentraatio + kiinteä/neste suhde -yhdistelmällä tehtiin kaksi rinnakkaista määrittystä. Tehdyissä liuotuksissa ei käytetty lämmitystä tai jatkuvaa sekoitusta; liuosta sekoitettiin välillä lasisauvalla. Suurimmassa osassa liuotustesteistä punnittu magneettinäyte ei liennut kokonaan (Taulukko 11).

Taulukko 11. Magneettien liuotus typpihapolla

Typpihappo (mol/l)	Kiinteä/neste -suhde (g/ml)	Liukeneminen	Liuotusaika
2	1/8	Ei liennut kokonaan	n.3 h
2	1/10	Ei liennut kokonaan	n.3 h
4	1/10	Ei liennut kokonaan	n.3 h
4	1/12	Ei liennut kokonaan	n.2 h
6	1/8	Ei liennut kokonaan	n.2 h
6	1/10	Liukeni kokonaan	n.1,5 h
6	1/12	Liukeni kokonaan	n.30 min

Kokonaan liuenneiden magneettinäytteiden konsentraatiot ovat esitettyinä Taulukossa 12. Koska molemmissa liuotuskokeissa koko magneettinäyte liukeni, mitattujen pitoisuuserojen voidaan päätellä johtuvan heterogeenisistä näytteistä. Magneettien koostumus vaihtelee käyttötarkoituksen ja laadun mukaisesti (Kappale 2.4.2) Kuparin mittauksissa epäillään olevan virhe, sillä muut myöhemmin mitatut näytteet sisälsivät kuparia.

Taulukko 12. Typpihappoliuotuksen pitoisuudet, mg/kg

	1 g/10 ml 6 M HNO ₃	1 g/12 ml 6 M HNO ₃
Cu	< LOD	< LOD
Fe	695000 ± 15000	644000 ± 11400
Sc	4 ± 6	7 ± 8
La	650 ± 30	590 ± 60
Ce	1200 ± 700	1300 ± 1400
Pr	12000 ± 6000	12000 ± 13000
Nd	323000 ± 9000	310000 ± 10000
Sm	9900 ± 300	9200 ± 500
Eu	480 ± 11	449 ± 11
Gd	283 ± 6	254 ± 4
Tb	300 ± 600	-
Dy	26000 ± 3000	21000 ± 1000
Ho	250 ± 10	230 ± 20
Er	1730 ± 40	1563,6 ± 1,5

Liuotusajan (ja mittaustulosten) perusteella parhaaksi typpihappoliuotukseksi valittiin 6 M HNO₃ ja 1 g/12 ml –suhde, jonka mukaan valmistettiin isompi liuotuserä (Kuva 22). Suuremmissa liuotuserissä käytettiin sekoituslaitetta liuotuksen aikana. Kyseiselle magneettiliuokselle (jatkossa merkitty 1 g/12 ml 6M HNO₃) tehtiin neste-nesteuuttokokeita raudan poistamiseksi.



Kuva 22. Magneettien liuotus sekoituslaitteessa 6M typpihapolla.

6.2 Vetykloridi

Magneeteille tehtiin myös liuotuskokeilu vetykloridiin. Liuotuskokeissa kokeiltiin parasta kiinteä/neste –suhdetta (1 g/10 ml ja 1 g/12 ml), joista tehtiin kaksi rinnakkaista näytettä. Liuotuskokeissa ei käytetty lämmitystä ja sekoitus tapahtui välillä lasisauvalla sekoittaen. Ensimmäinen liuotuskoe tehtiin 10 M HCl:lla, mutta magneetit eivät lienneet kokonaan, joten liuotus lopetettiin 4 tunnin jälkeen. Sillä magneetit eivät lienneet kokonaan 10 M HCl:iin, laimeampia vetykloridiliuoksia ei kokeiltu. Liuoksista mitatut pitoisuudet ovat taulukossa 13. Tuloksista voidaan havaita pääasiassa korkeammat pitoisuudet 1 g/12 ml –suhteella liuotetulle magneetille. 1 g/12 ml –suhteen voidaan siten päätellä olevan tehokkaampi liuotusmenetelmä, mikä johtuu suuremmasta happomäärästä.

Taulukko 13. NdFeB -magneettien vetykloridiliuotusten pitoisuudet, mg/kg

	1 g/12 ml 10 M HCl	1 g/10 ml 10 M HCl
Cu	3000	1900 ± 200
Fe	600000	530000 ± 30000
La	600	520 ± 20
Pr	9000	16000 ± 7000
Nd	300000	259000 ± 4000
Sm	8000	7669 ± 9
Eu	500	390 ± 9
Gd	300	191 ± 15
Tb	10000	7600 ± 600
Dy	9000	12000 ± 5000
Ho	500	386 ± 7
Er	1200	1340 ± 120

Vaikka kokeilluissa vetykloridiliuotuksissa magneettinäytteet eivät lienneet kokonaan, parhaalle vetykloridiliuotukselle (1 g/12 ml 10 M HCl) tehtiin neste-nesteuuttokokeiluja raudan poistamiseksi. Siten voitiin havainnoida orgaanisten uuttoaaineiden käyttäytymistä ja toimivuutta vetykloriditaustassa.

6.3 Vetykloridi-typpihapposeos

Typpihappo- ja vetykloridiliuotusten lisäksi kokeiltiin magneettien liuotusta näiden seoksilla (Taulukko 14). Typpihappoliuotuksella saatiin koko magneettinäyte liukenemaan, toisin kuin vetykloridiliuotuksella. Arveltiin kuitenkin, että liuotuksen jälkeinen vaihe, raudan erotus neste-nesteuutolla, voisi mahdollisesti onnistua paremmin vetykloridi+typpihappo -seoksesta. Vetykloridista kokeiltiin jo aiemmin kokeiltua 10 M happoa sekä laimeampaa 6 M happoa, typpihaposta käytettiin 6 M liuosta, joka oli havaittu toimivaksi aiemmissä liuotuskokeissa. Lisäksi magneettien liuotusta testattiin laimennettuun kuningasveteen ($7/3$ *aqua regia*). Kiinteä/neste-suhteena käytettiin kaikissa liuotuksissa 1 g/10 ml. Liuotuskokeissa sekoitus tapahtui lasisauvalla välillä sekoittaen, lämmitystä ei käytetty.

Taulukko 14. Vetykloridi + typpihappo liuotuskokeilut

Happo	Liuotus
6 ml 10 M HCl + 4 ml 6 M HNO ₃	n. 45 min
8 ml 10 M HCl + 2 ml 6 M HNO ₃	4 h, kuoret liukenematta
6 ml 6 M HCl + 4 ml 6 M HNO ₃	n. 1,5 h
8 ml 6 M HCl + 2 ml 6 M HNO ₃	4 h, ei liuennut kokonaan
7 ml <i>aqua regia</i> + 3 ml H ₂ O	n. 45 min

Kuva 23. NdFeB -magneettien 10 M HCl + 6 M HNO₃ (3:2) -liuotus sekoituslaitteessa.

Liuotuskokeiluissa vain kolme happoseosta viidestä liotti punnitun magneettinäytteen kokonaan. Kokonaan magneetin liuottaneiden happoseosten mitatut pitoisuudet on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Vetykloridi+typpihappo -liuotuskokeiden alkuainepitoisuudet, mg/kg

	10 M HCl 3:2 6 M HNO ₃	6 M HCl 3:2 6 M HNO ₃	7/3 Aqua Regia
Cu	3200 ± 900	2000	3000
Fe	720000 ± 90000	800000	800000
La	490 ± 40	500	600
Pr	44000 ± 6000	40000	15000
Nd	280000 ± 30000	300000	300000
Sm	8000±500	9000	9000
Eu	420 ± 50	500	500
Gd	290 ± 40	400	400
Tb	2500 ± 800	-	5000
Dy	17000 ± 3000	30000	20000
Ho	252 ± 7	200	300
Er	1500 ± 100	2000	1600

Magneettinäytteet ovat heterogeenisiä, joten liuotettujen näytteiden pitoisuudet vaihtelevat. Taulukoissa 12 ja 15 esitetyissä liuotuksissa koko punnittu magneettinäyte liukeni, joten oletuksena on, että mikäli magneettinäytteet olisivat homogeenisiä, pitoisuudet olisivat saman suuruiset jokaisella liuotusmenetelmällä. Soveltuvinta liuotusmenetelmää ei siis voida arvioida pelkkien liuotuskokeiden perusteella, sillä niistä jokaisen oletetaan toimivan yhtä hyvin. Seuraava vaihe prosessissa on raudan erottaminen harvinaisista maametalleista neste-nesteuutolla, joten kokeillaan raudan erottumisen toimivuutta ja tehokkuutta erilaisista happotaustoista.

7 Raudan erotus

Rauta haluttiin magneettiliuoksesta erilleen, sillä rautaa on liuoksessa eniten ja se aiheuttaa ongelmia harvinaisten maametallien talteenottamisessa. Raudan erottamiseen käytettiin kahta erilaista uuttoaainetta ja erottumista kokeiltiin useista erilaisista magneettiliuoksien happotaustoista, jotka oli aiemmin valmistettu. Neste-nesteuuttoja varten erotussuppiloihin pipetoitiin ensin magneettiliuos, jonka jälkeen

vasta orgaaninen faasi. Typpihapon metyyli-isobutyyliketonin (MIBK) –neste-nesteuutoissa pipetointijärjestys oli magneettiliuos, 10 M HCl ja MIBK. Pipetoinnit tehtiin täyspipeteillä. Neste-nesteuuttojen yhteydessä käytetään uuttosuhteita, esimerkiksi 1:2. Kyseiset uuttosuhteet ovat aina muodossa vesifaasi : orgaaninen faasi. Tehdessä MIBK –uuttoa typpihapolle, uuttosuhteet ilmoitetaan muodossa vesifaasi : 10 M HCl : MIBK. Kaikissa raudan neste-nesteuuttokokeissa ravisteluajana käytettiin 1x5 min ja ravistelu tehtiin käsin. Ravistelun jälkeen faasien annettiin erottua toisistaan ja vesifaasi laskettiin erotussuppilosta erilleen. Neste-nesteuutoissa orgaaniseen faasiin siirtyneiden alkuaineiden määrät laskettiin vähentämällä vesifaasin pitoisuus alkuperäisestä pitoisuudesta.

7.1 DBC –neste-nesteuutot

Ensimmäisenä raudan erottamiseen kokeiltiin dibutyylikarbitolia, eli DBC:a. DBC -uuttoa kokeiltiin kaikille magneettiliuoksille, joihin koko magneetti liukeni kokonaan sekä parhaalle vetykloridiliuokselle, jotta sen toimivuus taustana voidaan määrittää. Aluksi jokainen liuos uutettiin DBC:llä siten, että vesifaasi : orgaaninen faasi (VF:OF) -suhde oli 1:1 (10 ml + 10 ml). Taulukosta 16 voidaan havaita, että 10 M HCl + 6 M HNO₃ (3:2, 1 g/10 ml) magneettiliuoksesta saadaan parhaiten (59,5 %) erotettua rauta orgaaniseen faasiin. Erottuminen on lähes yhtä hyvä (52,8 %) laimennetusta kuningasvedestä. Pelkästään typpihappoa tai vetykloridia sisältävistä happotaustoista rauta sen sijaan ei erotu hyvin (8,1 %) tai ei ollenkaan. Raudan lisäksi orgaaniseen faasiin siirtyy vain gadoliniumia.

Taulukko 16. DBC neste-nesteuuttojen testaus raudan erottamiseksi. Orgaaniseen faasiin siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/12 ml 10 M HCl DBC (1:1)	1 g/12 ml 6 M HNO ₃ DBC (1:1)	1 g/10 ml 10 M HCl + 6 M HNO ₃ (3:2) DBC (1:1)	1 g/10 ml 6 M HCl + 6 M HNO ₃ (3:2) DBC (1:1)	1 g/10 ml 7/3 AR DBC (1:1)
Cu	39,4				
Fe		8,1	59,5	10,6	52,8
La					
Pr					
Nd					
Sm					
Eu					
Gd	4,6		43,5	5,2	36,0
Tb					
Dy					
Ho					
Er					

Raudan erottumista pyrittiin tehostamaan aiemmassa uuttokokeilussa parhaaksi todetusta magneettiliuoksesta, eli 10 M HCl + 6 M HNO₃ (3:2, 1 g/10 ml) -magneettiliuoksesta. Aluksi kokeiltiin VF:OF suhteen muuttamista siten, että DBC:ia oli kaksinkertainen määrä magneettiliuokseen nähden. Magneettiliuoksen määrä pidettiin uuttokokeissa samana ja DBC:n määrää muutettiin. Raudan siirtyminen orgaaniseen faasiin on tehokkaampaa orgaanisen faasin ollessa kaksinkertainen vesifaasiin (Taulukko 17). Raudan siirtyminen orgaanisen faasiin tehostuu 43,6 %:sta 55,2 %:iin. Raudan siirtyminen oli tässä uuttokokeessa aiempaa matalampi, mutta ero eri uuttosuhteiden välillä voidaan silti havaita.

Taulukko 17. DBC -uuton vesifaasi:orgaaninen faasi -suhteen kokeilu, orgaaniseen faasiin siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/10 ml 10 M HCl + 6 M HNO ₃ (3:2) (mg/kg)	DBC -uutto (1:2)	DBC -uutto (1:1)
Cu	3900 ± 500		
Fe	770000 ± 50000	55,2	43,6
La	470 ± 50		
Pr	45000 ± 3000		
Nd	300000 ± 20000		
Sm	8500 ± 300		
Eu	460 ± 40		
Gd	300 ± 50	51,2	44,6
Tb	2200 ± 1000		
Dy	16000 ± 2000		
Ho	210 ± 70		
Er	1460 ± 60		
B	17700 ± 150	21,9	21,0
Ni	31870 ± 70		
Co	12000 ± 5000		

Neste-nesteuuttosuhteen kasvattaminen ei parantanut raudan erottumista huomattavasti, joten erottumista pyrittiin tehostamaan suuremmalla uuttokertojen määrällä. Ensimmäisen uuton jälkeen vesifaasi laskettiin erilleen ja siihen pipetoitiin uusi orgaaninen faasi. Uuttokertojen määrän vaikutusta kokeiltiin sekä 1:1 -uuttosuhteella että 1:2 -uuttosuhteella. Ensin kokeiltiin 1:1 -uuttosuhteella 10 M HCl + 6 M HNO₃ (3:2, 1 g/10 ml) -magneettiliuoksen uuttoa kolme kertaa DBC:lla. Orgaaninen faasi otettiin erilleen aina uuton jälkeen ennen seuraavan orgaanisen faasin lisäystä. Raudan erottumisen tehokkuuden havaittiin laskevan huomattavasti toisella ja kolmannella uuttokerralla (Taulukko 18). Ensimmäisellä uutolla noin 50 % raudasta siirtyi orgaaniseen faasiin, kun toisessa ja kolmannessa neste-nesteuutossa vain 16,6 % ja 4,8 %:a raudasta siirtyi orgaaniseen faasiin. Kolmella 1:1 DBC -neste-nesteuutolla 71,7 %:a raudasta saatiin erotettua magneettiliuoksesta.

Taulukko 18. DBC -uuttokokeilu, siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/10 ml 10 M HCl + 6 M HNO ₃ (3:2) (mg/kg)	1. DBC -uutto (1:1)	2. DBC -uutto (1:1)	3. DBC -uutto (1:1)	Yhteensä
Cu	3900 ± 500				
Fe	770000 ± 50000	50,3	16,6	4,8	71,7
La	470 ± 50				
Pr	45000 ± 3000				
Nd	300000 ± 20000				
Sm	8500 ± 300				
Eu	460 ± 40				
Gd	300 ± 50	48,1	13,5	1,0	62,6
Tb	2200 ± 1000				
Dy	16000 ± 2000				
Ho	210 ± 70			4,5	4,5
Er	1460 ± 60			0,5	0,5

1:1 DBC-neste-nesteuutoissa raudan erottuminen toisella ja kolmannella uuttokerralla oli huomattavasti heikompaa kuin ensimmäisellä uutolla. Kolmella uuttokerralla magneettiliuoksen raudasta saatiin erotettua vain noin 70 %. Raudan erottumista kokeiltiin 1:2 -uuttosuhteella ja kahdella uuttokerralla. Ensimmäisellä uutolla 55 % magneettiliuoksen raudasta siirtyi orgaaniseen faasiin, mutta toisella uuttokerralla orgaaniseen faasiin siirtyi vain 9,6 % raudasta (Taulukko 19). Yhteensä 64,5 % magneettiliuoksen raudasta saatiin erotettua. Uutettaessa suhteella 1:2 kaksi kertaa, orgaaniseen faasiin siirtyvän raudan määrä laskee enemmän kuin uutettaessa 1:1 –suhteella. Rautaa ei siis saada erotettua DBC –uutoilla magneettiliuoksesta kuin noin 55 %. Magneettiliuokseen jäävän raudan määrä on samaa luokkaa kuin liuoksessa olevan neodyymin määrä ja on siten saatava pois liuoksesta neodyymin talteenottamiseksi.

Taulukko 19. DBC-uuttokertojen vaikutus raudan erottamiseen, siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/10 ml 10 M HCl + 6 M HNO ₃ (3:2) (mg/kg)	1. DBC -uutto (1:2)	2. DBC -uutto (1:2)	Yhteensä
Cu	3900 ± 500			
Fe	770000 ± 50000	55,0	9,6	64,5
La	470 ± 50			
Pr	45000 ± 3000			
Nd	300000 ± 20000			
Sm	8500 ± 300			
Eu	460 ± 40			
Gd	300 ± 50	53,4	7,7	61,0
Tb	2200 ± 1000			
Dy	16000 ± 2000			
Ho	210 ± 70			
Er	1460 ± 60			
B	17700 ± 150	24,6	6,14	30,7
Ni	31870 ± 70			
Co	12000 ± 5000			

Orgaaniseen faasiin neste-nesteuutolla siirtynyt rauta haluttiin uuttaa pois DBC:sta. Takaisinuuuttoon käytettiin 1 M HCl:a ja uutto tehtiin suhteella 1:1. Orgaanisen faasin raudasta saatiin ensimmäisellä neste-nesteuutolla 98,7 % 1 M vetykloridiin (Taulukko 20). Toisella takaisinuuutolla siirtyvän raudan määräksi saatiin 6 %, Yhteensä rautaa siis saatiin takaisinuuutettua yli 100 %. Tämä voidaan selittää virheen läsnäololla jokaisessa mittauksessa sekä analyttisillä syillä. Neste-neste uutoissa orgaaninen faasi liukenee pienissä määrin vesifaasin happoon, jonka vuoksi vesifaasin viskositeetti pienenee. Viskositeetin ollessa pienempi, ICP-OES –laitteiston plasmassa muodostuvat aerosolihiukkaset ovat pienempiä ja siten mitattava pitoisuus on hieman suurempi kuin todellinen pitoisuus. Rauta saadaan kuitenkin uutettua DBC:sta pois 1 M HCl:lla.

Taulukko 20. DBC -uutto ja raudan takaisinuuutto orgaanisesta faasista 1 M HCl:lla, siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/10 ml 10 M HCl + 6 M HNO ₃ (3:2) (mg/kg)	DBC - uutto (1:2)	Orgaaninen faasi (mg/l)	1.TU 1 M HCl (1:1)	2.TU 1 M HCl (1:1)
Cu	3900 ± 500				
Fe	770000 ± 50000	63,4	51957,4	98,7	6,0
La	470 ± 50				
Pr	45000 ± 3000				
Nd	300000 ± 20000				
Sm	8500 ± 300				
Eu	460 ± 40				
Gd	300 ± 50	51,5	14,6	96,5	0,4
Tb	2200 ± 1000				
Dy	16000 ± 2000				
Ho	210 ± 70				
Er	1460 ± 60				
B	17700 ± 150	26,4	488,2	68,6	

Raudasta puhdistettu DBC haluttiin kiertoon eli uudelleen raudan uuttoon. Raudan neste-nesteuuttoa kerran käytetyllä ja puhdistetulla DBC:llä testattiin ja erottumista verrattiin raudan erottumiseen uutettaessa uudella DBC:lla (Taulukko 21). Uutot tehtiin suhteella 1:2 ja käsiteltiin identtisesti. Uudella DBC:lla uutettaessa raudasta siirtyi 55,2 % ja käytetyllä ja puhdistetulla DBC:lla 54,2 % raudasta siirtyi orgaaniseen faasiin. Raudan erottuminen ei siten huomattavasti heikenny käytettäessä jo kerran käytettyä ja puhdistettua DBC:a. Samaa orgaanista faasia voidaan siis kierrättää uudelleen raudan uuttoon erottumista merkittävästi heikentämättä.

Taulukko 21. Käytetyn ja puhdistetun DBC:n toimivuus uuttoaineena, siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/10 ml 10 M HCl + 6 M HNO ₃ (3:2) (mg/kg)	DBC (1:2)	Käytetty DBC (1:2)
Cu	3900 ± 500		
Fe	770000 ± 50000	55,2	54,2
La	470 ± 50		
Pr	45000 ± 3000		
Nd	300000 ± 20000		
Sm	8500 ± 300		
Eu	460 ± 40		
Gd	300 ± 50	51,2	52,2
Tb	2200 ± 1000		
Dy	16000 ± 2000		
Ho	210 ± 70		
Er	1460 ± 60		
B	17700 ± 150	21,9	25,6
Ni	31870 ± 70		
Co	12000 ± 5000		

Raudasta saatiin erotettua vain noin 55 % DBC:n neste-nesteuutolla. Rauta kuitenkin halutaan poistaa liuoksesta mahdollisimman täydellisesti, joten kokeiltiin vaihtaa uuttoaine dibutyylkarbitolista metyyli-isobutyyliketoniin (MIBK).

7.2 MIBK –neste-nesteuutot

Raudan selektiivisen uuton on raportoitu⁶² onnistuvan MIBK:lla. Neste-nesteuuttoa kokeiltiin typpihappo-, vetykloridi ja happoseosliuoksista. Happoseosliuoksena käytettiin nopeimmin liukenevaa ja DBC –uutolle lupaavinta 10 M HCl + 6 M HNO₃ (3:2, 1 g/10 ml) –liuosta. Muut testattavat liuokset olivat 1 g/10 ml 10 M HCl –magneettiliuos sekä 1 g/12 ml 6 M HNO₃ – magneettiliuos. Kaikille kolmelle

liuokselle tehtiin 1:1 –suhteella MIBK –neste-nesteuutto. Vetykloridiliuoksesta orgaaniseen faasiin siirtyi vain noin 13 % (Taulukko 23) ja happoseoksesta vain noin 29 %, kun DBC:lla kyseisestä liuoksesta saatiin uutettua 55 % raudasta. Samalle happoseokselle tehtiin vielä 1:2 MIBK-uutto, mutta raudan erottuminen kyseisessä uutossa oli vain noin 35 %, eli ei huomattavasti 1:1 –uuttoa suurempi. Typpihappoliuoksesta ei tapahtunut raudan erottumista ja typpihappotaustaisen liuoksen tiedettiin vaativan 10 M HCl –lisäys, jotta rauta siirtyy orgaaniseen faasiin. Typpihaposta saatuja tuloksia ei ole esitetty taulukossa 22, sillä erottumista ei tapahtunut.

Taulukko 22. MIBK uuttokokeilut liuotushapoille, orgaaniseen faasiin siirtynyt määrä prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/12 ml 10 M HCl MIBK (1:1)	10 M HCl 6 M HNO ₃ (3:2) MIBK (1:1)	10 M HCl 6 M HNO ₃ (3:2) MIBK (1:2)
Cu	83,5		
Fe	13,3	28,5	34,8
La			
Pr			
Nd			
Sm			
Eu			
Gd	19,8	10,5	14,1
Tb			
Dy			
Ho			
Er			
B		3,5	2,9

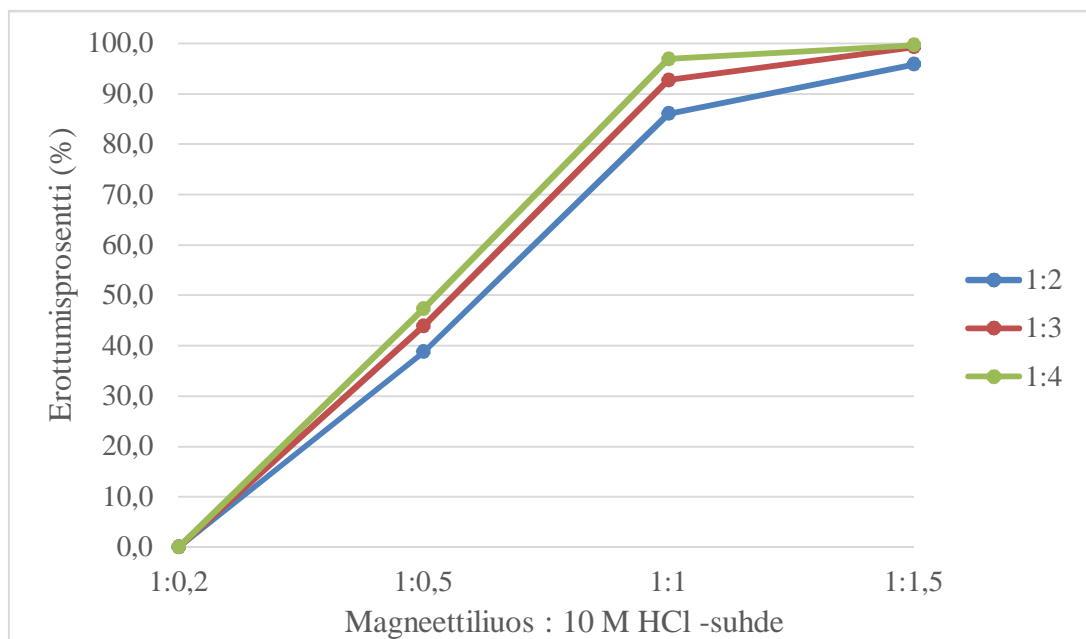
Typpihapon ensimmäisellä uuttokokeillulla rauta ei siirtynyt orgaaniseen faasiin ollenkaan, joten toiseen uuttokokeiluun lisättiin 10 M vetykloridia sama tilavuus kuin magneettiliuosta (1:1). Magneettiliuoksen ja MIBK –uuttoaineen suhdetta kokeiltiin

suhteilla 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ja 1:5. Pipetoitavan magneettiliuoksen ja 10 M HCl:n tilavuudet pidettiin samana uuttokokeissa, orgaanisen faasiin tilavuutta suurennettiin. Uuttojen tuloksista (Taulukko 23) voitiin havaita raudan erottumisen parantuvan MIBK:n määrän kasvaessa suhteessa magneettiliuokseen. Magneettiliuos : MIBK – suhteen (ML:MIBK) ollessa 1:1, noin 66 % raudasta siirtyi orgaaniseen faasiin, kun suhteen ollessa 1:5 raudasta siirtyy jopa noin 98 %. Raudan kanssa orgaaniseen faasiin siirtyy gadoliniumia sekä booria, mutta näiden alkuaineiden pitoisuudet ovat niin pienet, etteivät ne vaikuta huomattavasti raudan puhtausasteeseen. Raudan erottuminen typpihappoliuoksesta 10 M HCl –lisäyksellä on huomattavasti parempaa kuin muilla happotaustoilla ja DBC –uuttoaineella, joten raudan erottumisen tutkimista ja selektiivisyyden parantamista jatkettiin 1 g/12 ml 6 M HNO₃ –liuoksesta.

Taulukko 23. MIBK -uuttokokeilut eri magneettiliuos:orgaaninen faasi –suhteilla, magneettiliuoksen ja 10M HCl –suhde pidettiin samana. Orgaaniseen faasiin erottuneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

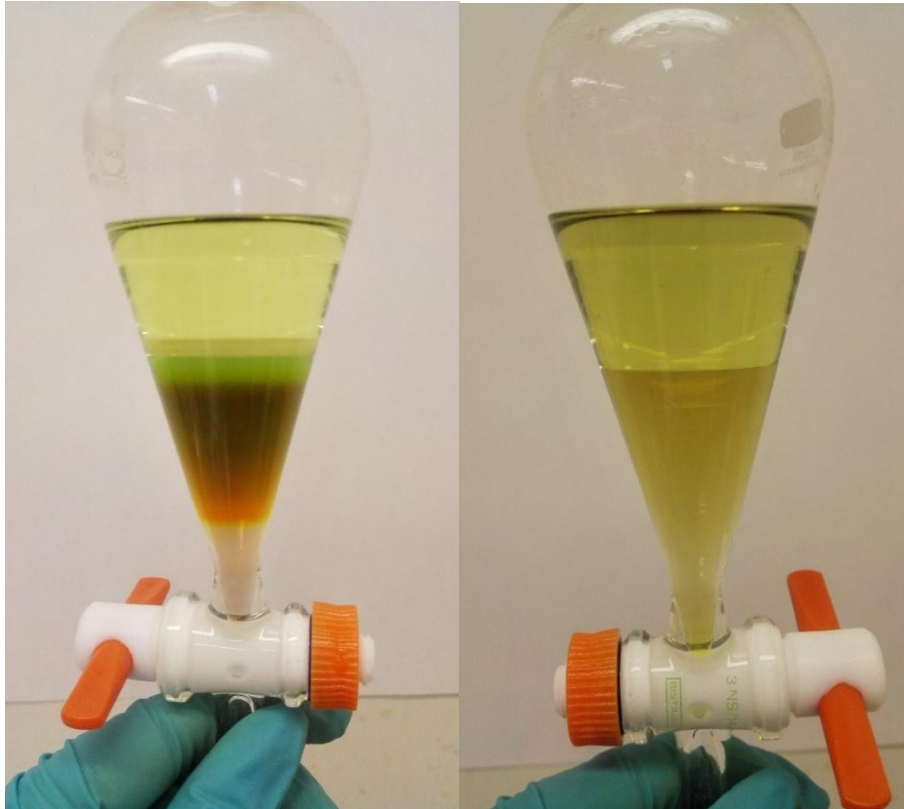
	1 g/12 ml 6 M HNO ₃ (mg/kg)	Magneettiliuos : 10 M HCl : MIBK				
		1:1:1	1:1:2	1:1:3	1:1:4	1:1:5
Cu	1600 ± 300					
Fe	760000 ± 30000	66,2	86,0	93,8	96,7	98,3
La	670 ± 20					
Ce	4500 ± 400					
Pr	12100 ± 400					
Nd	330000 ± 11000					
Sm	9500 ± 600					
Eu	540 ± 30					
Gd	330 ± 50	54,3	82,8	84,7	90,9	85,8
Tb	195 ± 9					
Dy	20700 ± 700					
Ho	280 ± 80					
Er	1700 ± 120					
B	18300 ± 1600					
Ni	22110 ± 30					
Co	32300 ± 200					

Raudan erottumisen huomattiin olevan vahvasti riippuvainen 10 M HCl –lisäyksestä (Taulukko 25). Rautaa ei siirtynyt orgaaniseen faasiin 1:0,2 (ML:10 M HCl) –suhteilla, joten kyseisiä uuttotuloksia ei ole esitetty taulukossa 25. Orgaaniseen faasiin siirtyvän raudan määrä kasvoi voimakkaasti ML:10 M HCl –suhteen kasvaessa 1:1 –suhteeseen asti, kuten myös kuvasta 24 voidaan havaita. Suhteen kasvaessa 1:1 –suhteesta 1:1,5 –suhteeseen, raudan erottuminen on parempaa jokaisella ML:MIBK suhteella, mutta erottuvan raudan määrä ei kasva enää niin nopeasti. Raudan erottumista parantaa myös MIBK:n suurempi määrä, mutta isompi vaikutus raudan erottumiseen on 10 M HCl –lisäyksen suuruudella. Uuttosuhteilla 1:1,5:3 ja 1:1,5:4 raudasta saadaan erotettua 99,2 % ja 99,6 %, eli ero ei ole suuri, joten, MIBK:n säästämiseksi, jatkotutkimuksissa käytettäväksi nesteneste-uuttosuhteeksi valittiin 1:1,5:3 (ML:10 M HCl:MIBK). Raudan mukana orgaaniseen MIBK –faasiin siirtyy gadoliniumia (noin 60 %) sekä booria (noin 30 %), mutta kyseisten alkuaineiden pitoisuudet rautaan verrattuna ovat niin pienet, että liuoksessa on noin 99,7 %:sti rautaa.



Kuva 24. Raudan erottaminen MIBK -uutolla, orgaaniseen faasiin siirtynyt määrä prosentteina (%)

Kuvassa 25. on uutossuhteella 1:1,5:3 (ML:10 M HCl:MIBK) erotussuppilossa tehty MIBK neste-nesteutto liuosten pipetoinnin jälkeen (vasemmalla) sekä erottuneet faasit ravistelun jälkeen (oikealla). Erotussuppiloihin pipetoitiin 5ml 1 g/12 ml 6M HNO₃ –magneettiliuosta, 7,5ml 10M vetykloridia sekä 20ml MIBK –uuttoainetta.



Kuva 25. 1:12 6 M HNO₃ -magneettiliuoksen neste-nesteutto MIBK:lla. Nestekerrokset pipetoinnin jälkeen, ennen ravistelua sekä ravistelun jälkeen erottuneet kaksi faasia.

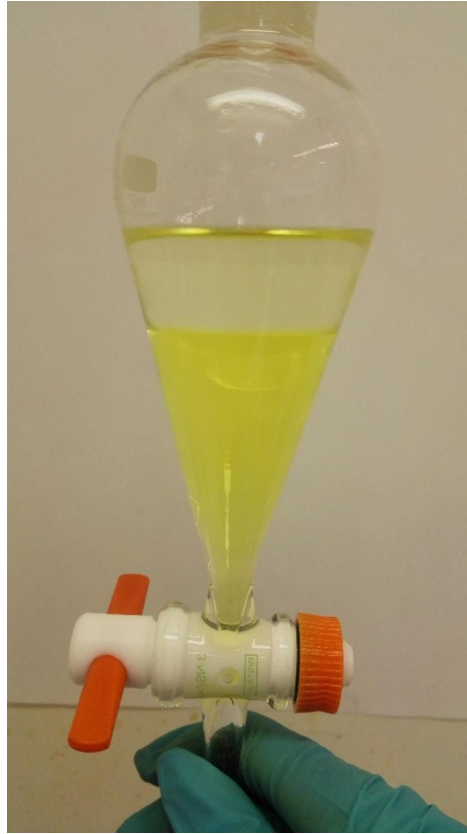
MIBK-utolla rauta saadaan erotettua typpihappotaustaisesta magneettiliuoksesta, 10 M HCl –lisäyksen avulla, 99 %:sti. Kyseisestä uutosta tehtiin useampi rinnakkainen näyte raudan erottumisen varmistamiseksi. Orgaaniseen faasiin siirtynyt rauta haluttiin uuttaa pois MIBK:sta, takaisinuuuttoon käytettiin 1 M vetykloridia. Raudan sisältävään MIBK:iin (15 ml) pipetoitiin 20 ml 1 M HCl:a. Ensimmäisellä takaisinuuutolla noin 85 % orgaanisen faasin raudasta saatiin siirtymään 1 M HCl:iin (Taulukko 25). Toisella takaisinuuutolla siirtyi vielä noin 11 % rautaa, yhteensä kahdella uutolla saatiin uutettua noin 96 % orgaanisen faasin raudasta vesifaasiin. Rauta saadaan uutettua täysin pois orgaanisesta faasista suurentamalla 1 M HCl tilavuutta takaisinuuutoissa tai lisäämällä uuttokertojen määriä. Takaisinuuutto onnistui täydellisesti vähemmän rautaa

sisältävistä orgaanisista faaseista 1:1 –uuttosuhteilla (esimerkiksi 1:1:3 –uuton MIBK:sta).

Taulukko 25. Raudan takaisinuuhto MIBK:sta 1 M HCl:lla, siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/12 ml 6 M HNO ₃ (mg/kg)	MIBK -uutto 1:1,5:3	Orgaaninen faasi (mg/l)	1. TU 1 M HCl 2:1,5	2.TU 1 M HCl 2:1,5	yhteensä
Cu	3900 ± 500					
Fe	770000 ± 50000	98,7	20240,5	85,4	10,8	96,2
La	470 ± 50					
Ce	4500 ± 400					
Pr	45000 ± 3000					
Nd	300000 ± 20000					
Sm	8500 ± 300					
Eu	460 ± 40					
Gd	300 ± 50	66,4	4,4	65,6		65,6
Tb	2200 ± 1000					
Dy	16000 ± 2000					
Ho	210 ± 70					
Er	1460 ± 60					
B	17700 ± 150	29,5	150,1	65,6	8,3	73,9
Ni	31870 ± 70					
Co	12000 ± 5000					

Kuvassa 25. on ravistelun jälkeen erottuneet faasit ensimmäisen 1 M HCl takaisinuuhton jälkeen. Raudan sisältävä MIBK –faasi (15 ml) uutettiin 20 ml:lla 1 M HCl:lla. Alemmassa, eli vesifaasissa, on noin 85 % orgaanisen faasin raudasta (Taulukko 25). Ylempi, eli orgaaninen faasi, on yhä kellertävä, joten rautaa ei ole vielä saatu kokonaan uutettua vesifaasiin, tarvitaan toinen takaisinuuhto lopun raudan poistamiseksi.



Kuva 26. Raudan takaisinuuhto MIBK:sta 1 M HCl:lla, erottuneet faasit ravistelun jälkeen.

Kerran käytetyn ja raudasta puhdistetun MIBK:n käyttöä raudan uutossa kokeiltiin; laskeeko raudan erotustehokkuus. 1 g/12 ml 6 M HNO₃ magneettiliuosta uutettiin sekä uudella MIBK:lla että kerran käytetyllä ja puhdistetulla MIBK:lla (Taulukko 26). Uuttosuhteena käytettiin parhaaksi valittua 1:1,5:3 (ML:10 M HCl:MIBK) –suhdetta. Neste-nesteuutossa uudella MIBK:lla raudasta 99,0 % siirtyi orgaaniseen faasiin kuin vastaava määrä käytetystä MIBK:sta oli 98,7 %. Raudan erotustehokkuus ei siis laske merkittävästi kerran käytettyä ja puhdistettua MIBK:a käytettäessä neste-nesteuutossa. Tulevissa tutkimuksissa MIBK:n käyttöä ja puhdistusta useampaan kertaan täytyy tutkia; kuinka monesti MIBK:n voi puhdistaa ja yhä käyttää tehokkaasti raudan erotukseen.

Taulukko 26. Käytetyn ja puhdistetun MIBK kokeilu uuttoaaineena. Siirtyneet alkuaineet prosentteina (%), tyhjä tarkoittaa 0 %

	1 g/12 ml 6 M HNO ₃ (mg/kg)	Käytetty MIBK 1:1,5:3	Uusi MIBK 1:1,5:3
Cu	3900 ± 500		
Fe	770000 ± 50000	98,7	99,0
La	470 ± 50		
Ce	4500 ± 400		
Pr	45000 ± 3000		
Nd	300000 ± 20000		
Sm	8500 ± 300		
Eu	460 ± 40		
Gd	300 ± 50	66,4	73,8
Tb	2200 ± 1000		
Dy	16000 ± 2000		
Ho	210 ± 70		
Er	1460 ± 60		
B	17700 ± 150	29,5	24,6
Ni	31870 ± 70		
Co	12000 ± 5000		

8 Harvinaisten maametallien erottaminen

Raudan poistamisen jälkeen liuoksessa eli MIBK-uuton vesifaasissa on harvinaisten maametallien lisäksi nikkeliä, kobolttia, kuparia, booria sekä pieni määrä rautaa jäljellä. Seuraavaksi harvinaisten maametallit pyrittiin saamaan erilleen muista liuoksesta vielä olevista alkuaineista. Harvinaisille maametalleille kokeiltiin tehdä oksalaattisaostus. Oksalaattisaostus tehtiin MIBK -uutosta (1:1,5:3) saatuun vesifaasiin. Liuokseen (10 ml) lisättiin kylläistä oksaalihappoa (10 ml) ja liuosta lämmitettiin noin 60 °C vesihauteessa 20 min ajan magneettisekoittajalla sekoittaen, jonka jälkeen liuos siirrettiin tunnin ajaksi jäähauteeseen (kevyt sekoitus). Tunnin

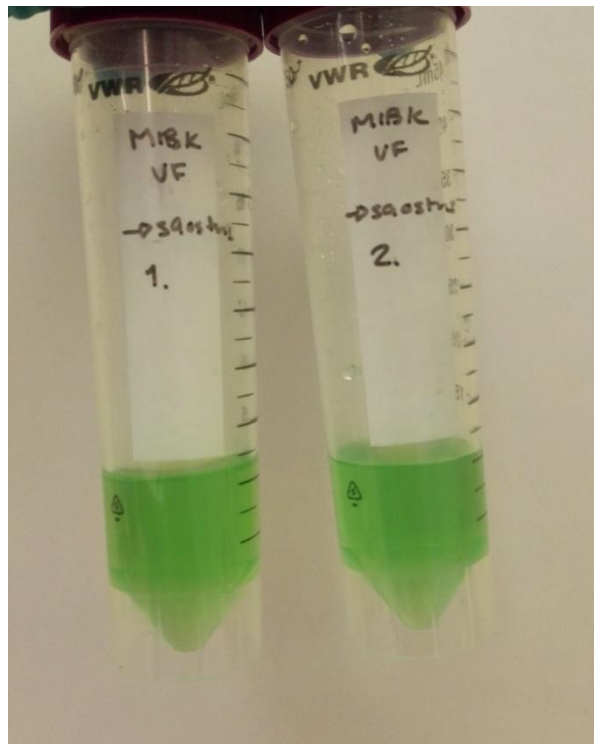
jälkeen näytteet sentrifugoitiin (3500 rpm, 10 min) ja saostusliuos (20 ml) erotettiin sakan päältä, saostusliuoksesta otettiin näyte ja analysoitiin. Oksalaattisaostuma liuotettiin kuningasveteen (10 ml) (Kuva 27) ja liukeneminen varmistettiin ultraäänihajotuksella (5x5 min), liuotettu saostuma analysoitiin (Taulukko 27).

Taulukko 27. Harvinaisten maametallien oksalaattisaostus

	1 g/12 ml 6 M HNO ₃ (mg/kg)	MIBK 1:1,5:3 (%)	Liuotettu oksalaatti- saostuma (mg/l)	Talteenotto-%
Cu	3900 ± 500		41,0	31,0
Fe	770000 ± 50000	99,0	23,3	0,1
La	470 ± 50		20,9	85,8
Ce	4500 ± 400		62,8	100
Pr	45000 ± 3000		465,0	82,1
Nd	300000 ± 20000		12136,9	83,0
Sm	8500 ± 300		388,6	89,5
Eu	460 ± 40		21,7	85,3
Gd	300 ± 50	73,8	2,0	20,0
Tb	2200 ± 1000		5,1	72,2
Dy	16000 ± 2000		694,6	79,0
Ho	210 ± 70		17,9	82,8
Er	1460 ± 60		51,3	84,8
B	17700 ± 150	24,6	18,5	2,4
Ni	31870 ± 70		29,2	3,0
Co	12000 ± 5000		35,1	2,7

Taulukossa 28 on liuotetusta oksalaattisaostumasta mitatut pitoisuudet. Liuotetun saostuman metalleista 97 %:a on harvinaisia maametalleja. Saostumassa olevien harvinaisten maametallien osuudet ovat noin; 85 % neodyymiä, 5 % dysprosiumia, 3,5 % praseodyymiä ja 3 % samariumia. Saostumassa oli lisäksi pieniä määriä muita harvinaisia maametalleja sekä muita alkuaineita. Suurin osa nikkelistä (97 %), koboltista (97 %) ja boorista (98 %) jäi kuitenkin saostusliuokseen, mistä esimerkiksi

nikkeli ja koboltti voidaan ottaa talteen. Lähes kaikista mitattavista harvinaisista maametalleista saadaan talteenotettua 79 – 90 %, poikkeuksena cerium (100 %), terbium (72 %) ja orgaaniseen faasiin osittain siirtyvä gadolinium (20 %). Esimerkiksi neodyymin talteenotto-% on 83 %. Alkuaineiden talteenotto-% on laskettu prosentteina magneettiliuoksesta. Oksalaattisaostuma voidaan kalsinoida uunissa harvinaisten maametallien oksideiksi, joita voidaan käyttää uusien NdFeB-magneettien tuotannossa.



Kuva 27. Kuningasveten liuotettu oksalaattisakka ennen ultraäänihajotusta.

9 Yhteenveto

Harvinaisten maametallien talteenotto käytöstä poistuneista loppukäyttökohteista on noussut vahvasti esille viime vuosikymmenenä. Kiinan tuottaessa 95 % harvinaisista maametalleista ja halliten markkinoita, harvinaisten maametallien tuotanto ja toimitus on epävarmaa. Harvinaisia maametalleja käytetään useissa elektroniikkalaitteissa ja niiden tarve kasvaa koko ajan teknologian kehittyessä. Harvinaisten maametallit ovat myös tärkeitä vähäpäästöisemmän tulevaisuuden kehittämisessä, sillä muun muassa tuulivoimaloiden ja sähköautojen moottoreiden valmistamiseen tarvitaan harvinaisia maametalleja. Nämä tekijät yhdessä ovat aiheuttaneet harvinaisten metallien talteenottomahdollisuuksien etsimisen muualta kuin mineraaleista. Esimerkiksi neodyymiä on suuria määriä tietokoneiden kovalevyissä ja muussa elektroniikassa NdFeB -magneettien muodossa. Harvinaisia maametalleja kierrätetään vain noin 1 %, joten suuri potentiaalinen REM -lähde on täysin käyttämättä. Harvinaisten metallien talteenottoon NdFeB -magneeteista ei ole kehitetty kaupallista menetelmää, vaikka lukuisia tutkimuksia erilaisien talteenottomenetelmien kehittämiseksi on tehty. Kirjallisuudessa on käytetty hydrometallurgisia ja pyrometallurgisia erotusmenetelmiä sekä näiden yhdistelmiä harvinaisten maametallien erottamiseksi magneettien muista alkuaineista. Yleisin harvinaisten maametallien erotusmenetelmä on neste-nesteuutot erilaisilla uuttoaaineilla. Yksi paljon käytetty uuttoaaine on D2EHPA, eli di-(2-etyyliheksyyli)fosforihappo. D2EHPA:n käyttöä harvinaisten maametallien talteenottamiseksi NdFeB -magneeteista onkin tutkittu ja kehitetty usean tutkimusryhmän toimesta.

Kokeellisessa osassa NdFeB -magneetteja liuotettiin vetykloridiin ja typpihappoon sekä näiden happojen seoksiin. Magneettinäyte saatiin liuotettua kokonaan 6 M typpihappoon, kiinteä/neste -suhteilla 1 g/10 ml ja 1 g/12 ml, sekä kolmeen erilaiseen vetykloridin ja typpihapon seokseen. Erilaisille magneettiliuoksille tehtiin kahdella eri uuttoaaineella neste-nesteuuttoja raudan poistamiseksi liuoksesta. Liuoksesta, josta rautaa erottui parhaiten ensimmäisissä uuttokokeissa, pyrittiin erottamaan rauta mahdollisimman täydellisesti muuttamalla uuttosuhdetta ja uuttokertoja. Dibutyylikarbitoli, eli DBC - uuttoaaineella rauta erottui parhaiten 10 M HCl + 6 M HNO₃ (3:2, 1 g/10 ml) -liuoksesta. Uuttosuhdetta ja uuttokertoja muuttamalla raudasta saatiin enimmillään erotettua 55 %, kun uuttosuhte oli 1:2 (VF:OF) ja uuttokertoina 1. Orgaanisesta faasista rauta saatiin uutettua 100 %:sti takaisin vesifaasiin 1 M vetykloridilla. Tätä kerran käytettyä ja puhdistettua DBC:tä voitiin käyttää uudelleen raudan uuttamiseen erotustehokkuutta merkittävästi menettämättä.

Toisena uuttoaaineena käytettiin metyyli-isobutyryliketonia eli MIBK:a. Neste-nesteuuttoa MIBK:lla kokeiltiin myös useammille erilaisille magneettiliuosten happotaustoille. Raudan erottuminen ensimmäisellä uuttokokeilulla ei ollut lupaavaa yhdestäkään magneettiliuoksesta. Seuraavan uuttokokeen typpihappoliuokseen lisättiin 10 M HCl:a, sillä Penttisen erikoistyön mukaan typpihappoliuokseen lisättävä 10 M HCl tehostaa raudan siirtymistä orgaaniseen faasiin. Paras raudan erottumisprosentti saatiin, kun typpihappotaustaiseen magneettiliuokseen (1 g/12 ml 6 M HNO₃) lisättävä 10 M HCl määrä suhteessa magneettiliuokseen ja MIBK -uuttoaineeseen oli 1:1,5:3 (ML:10 M HCl:MIBK). Tällä uuttosuhteella 99 % raudasta saadaan siirtymään orgaaniseen faasiin. Orgaanisesta faasista rauta saatiin täysin uutettua 1 M vetykloridiin ja siten MIBK saatiin puhdistettua. Kerran käytettyä ja puhdistettua MIBK:a voitiin käyttää uudelleen raudan neste-nesteuuttoon erotustehokkuutta menettämättä. Magneettiliuoksesta, josta rauta oli poistettu, saostettiin harvinaiset maametallit oksalaatteina. Saostusliuokseen jäivät lähes kokonaan muun muassa nikkeli, koboltti sekä loput raudasta ja boorista. Liuotetussa oksalaattisaostuman metalleista oli 97 % harvinaisia maametalleja: 85 % neodyymiä, 5 % dysprosiumia, 3,5 % praseodyymiä ja 3 % samariumia. Magneeteista saadaan talteenotettua 79 – 86 % lähes kaikista harvinaisista maametalleista, esimerkiksi neodyymien talteenottoprosentti on 83 %. Oksalaattisaostuma voidaan kalsinoida harvinaisten maametallien oksideiksi, joita voidaan käyttää uusien NdFeB -magneettien valmistuksessa.

Tutkimusprojektissa saavutettiin tavoite, ainakin osittain. Rauta saatiin erotettua selektiivisesti magneettiliuoksesta, jonka jälkeen harvinaiset maametallit saatiin ryhmänä erotettua muista magneeteissa olevista alkuaineista, kuten nikkelistä ja koboltista. Harvinaisten maametallien erottamista kevyisiin ja raskaisiin harvinaisiin maametalleihin ei kuitenkaan onnistuneesti ehditty kokeilla. Tutkimusprojektissa kehitetty talteenottomenetelmä on jo nykymuodossaan soveltuva menetelmä harvinaisten maametallien talteenottoon NdFeB -magneeteista. Saatujen tulosten pohjalta tutkimusta voisi jatkaa useallakin eri osa-alueella. Magneettiliuoksesta saatiin erotettua selektiivisesti rauta, mutta oksalaattisaostusta tulee optimoida, jotta talteenotto prosentit saadaan nousemaan vieläkin korkeammiksi. Oksalaattisaostuksen jälkeen kevyet ja raskaat harvinaiset maametallit voitaisiin mahdollisesti erottaa toisistaan esimerkiksi D2EHPA -uuttojen avulla. Kyseisiä neste-nesteuuttoja kehittämällä voitaisiin saavuttaa puhtaamman neodyymioksidin saavuttamiseksi sekä arvokkaiden raskaiden harvinaisten maametallien erottamiseksi omaksi jakeekseen.

Ajatellessa suuremman mittakaavan prosessia, erotusmenetelmiä tulisi kehittää siten, että käytettävät reagenssit olisivat kierrätettävissä. Uuttoaineiden (DBC ja MIBK) puhdistamista raudasta kokeiltiin jo onnistuneesti, mutta vielä on tutkimatta montako kertaa saman uuttoaineen voi puhdistaa ja käyttää uudelleen raudan uuttamiseen erotustehokkuus säilyttäen. Myös hapon kiertoa prosessissa kannattaisi tutkia, jos happoa voisi käyttää ainakin osittain uudelleen alkuaineiden talteenoton jälkeen.

10 Kirjallisuusluettelo

- 1 Talvitie, J. K.; Talvitie Y. ja Hytönen A., *Englantilais-suomalainen tekniikan ja kaupan sanakirja*, 8. painos, Forssan Kirjapaino Oy, Forssa, 1983.
- 2 Suomen Kemistien Seura - Kemiska Sällskapet in Finland r. y., *Englantilais-suomalainen kemian perustanasto*, 2. painos, Helsinki, 1999 täydennetty 2014.
- 3 Connely, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M. ja Hutton, A.T., Nomenclature of Inorganic Chemistry, *IUPAC, Int. Union Pure Appl. Chem.*, **2005**, 51.
- 4 Housecroft, C ja Sharpe, A.G., *Inorganic Chemistry*, 4. painos, Pearson, Englanti, Essex, 2012.
- 5 Critical raw materials Factsheets, Study on the review of the list of critical raw materials, *Euroopan Komissio*, 330–370
- 6 Gupta C. K. ja Krishnamurthy N., *Extractive metallurgy of rare earths*, CRC Press, Florida, 2005, vol. 37.
- 7 Greenwood, N. N. ja Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2. painos, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- 8 Rare Earth Elements, <http://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements#.WfDCtaIz7ks>, (25.10.2017).
- 9 Shanghai Metals Market, Rare earth oxides, <https://price.metal.com/prices/rare-earth/rare-earth-oxides#>, (8.11.2017).
- 10 Vignes, A., *Extractive Metallurgy 2 : Metallurgical Reaction Processes.*, Wiley, USA, Hoboken, 2013.
- 11 U.S. Department of the Interior, Jewell S, ja U.S. Geological Survey, Kimball, S. M., *Mineral commodity summaries 2016*, 2016.
- 12 Dutta, T.; Kim, K. H.; Uchimiya, M.; Kwon, E. E.; Jeon, B. H.; Deep A. ja Yun, S. T., Global demand for rare earth resources and strategies for green mining, *Environ. Res.*, **2016**, *150*, 182–190.

- 13 Zaimes, G. G.; Hubler, B. J.; Wang, S. ja Khanna, V., Environmental Life Cycle Perspective on Rare Earth Oxide Production, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, 3, 237–244.
- 14 Kanazawa, Y. ja Kamitani, M., Rare earth minerals and resources in the world, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408–412, 1339–1343.
- 15 Harvinaiset maametallit, http://www.kemia-lehti.fi/wp-content/uploads/2013/02/kem112_maametalli.pdf, (1.11.2017).
- 16 V. Zepf, *Chapter 20: Neodymium Use and Recycling Potential*, Kirjassa: Rare Earths Industry, Elsevier, 2016.
- 17 Geologinen sanakirja, <http://www.geologia.fi/index.php/2011-12-21-13-02-26>, (1.11.2017).
- 18 U.S. Department of the Interior, Jewell S, ja U.S. Geological Survey, Kimball, S. M., *Mineral commodity summaries 2017*, 2017, 134-135, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>, (13.11.2017)
- 19 USGS Minerals Yearbook, 1994-2014.
- 20 USGS Mineral Commodity Summaries, 1997-2016.
- 21 *Critical raw materials for the EU*, Report of the Ad-hoc working group on defining critical raw materials, Euroopan Komissio, 2010.
- 22 Valuuttakurssi, <http://www.xe.com>, (1.1.2017).
- 23 Euroopan komissio, *Komission tiedonanto Euroopan parlamentille, neuvostolle, Euroopan talous- ja sosiaalikomitealle ja alueiden komitealle vuoden 2017 EU:n kannalta kriittisten raaka-aineiden luettelosta*, 2017.
- 24 Euroopan komissio, *Komission tiedonanto Euroopan parlamentille, neuvostolle, Euroopan talous- ja sosiaalikomitealle ja alueiden komitealle EU:n kannalta kriittisiä raaka-aineita koskevan luettelon tarkistamisesta ja raaka-aineita koskevan aloitteen täytäntöönpanosta*, 2014.

- 25 Cong, L.; Jin, H.; Fitsos, P.; McLntyre, T.; Yih, Y.; Zhao, F. ja Sutherland, J. W., Modeling the value recovery of rare earth permanent magnets at End-of-Life, *Procedia CIRP*, **2015**, *29*, 680–685.
- 26 Du, X. ja Graedel, T. E., Global Rare Earth In-Use Stocks in NdFeB Permanent Magnets, *J. Ind. Ecol.*, **2011**, *15*, 836–843.
- 27 Gergoric, M.; Ekberg, C.; Steenari, B.-M. ja Retegan, T., Separation of Heavy Rare-Earth Elements from Light Rare-Earth Elements Via Solvent Extraction from a Neodymium Magnet Leachate and the Effects of Diluents, *J. Sustain. Metall.*, **2017**, *3*, 601–610.
- 28 Paju, M., *Muoviinsidotut magneetit*, Magneettiteknologiakeskus, 2007.
- 29 Yang, Y.; Walton, A.; Sheridan, R.; Güth, K.; Gauß, R.; Gutfleisch, O.; Buchert, M.; Steenari, B.-M.; Van Gerven, T.; Jones, P. T. ja Binnemans, K., REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review, *J. Sustain. Metall.*, **2017**, *3*, 122–149.
- 30 Rademaker, J. H.; Kleijn, R. ja Yang, Y., Recycling as a strategy against rare earth element criticality: A systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling, *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, *47*, 10129–10136.
- 31 Lixandru, A.; Venkatesan, P.; Jönsson, C.; Poenaru, I.; Hall, B.; Yang, Y.; Walton, A.; Güth, K.; Gauß, R. ja Gutfleisch, O., Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment, *Waste Manag.*, **2017**, *68*, 482-489
- 32 Arda, I.; 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.*, 2017 online:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917302100>,
(2.11.2017)
- 33 Sprecher, B.; Kleijn, R. ja Kramer, G. J., Recycling potential of neodymium: The case of computer hard disk drives, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *48*, 9506–9513.

- 34 Parhi, P. K.; Sethy, T. R.; Rout, P. C. ja Sarangi, K., Separation and recovery of neodymium and praseodymium from permanent magnet scrap through the hydrometallurgical route, *Sep. Sci. Technol.*, **2016**, 2232-2241
- 35 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.
- 36 Yoon, H.-S.; Kim, C.-J.; Chung, K.; Jeon, S.; Park, I.; Yoo, K. ja Jha, M., The Effect of Grinding and Roasting Conditions on the Selective Leaching of Nd and Dy from NdFeB Magnet Scraps, *Metals (Basel)*., **2015**, 5, 1306–1314.
- 37 Lee, C. H.; Chen, Y. J.; Liao, C. H.; Popuri, S. R.; Tsai, S. L. ja Hung, C. E., Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, **2013**, 44, 5825–5833.
- 38 Rabatho, J. P.; Tongamp, W.; Takasaki, Y.; Haga, K. ja Shibayama, A., Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2013**, 15, 171–178.
- 39 Yoon, H. S.; Kim, C. J.; Chung, K. W.; Lee, S. J.; Joe, A. R.; Shin, Y. H.; Il Lee, S.; Yoo, S. J. ja Kim, J. G., Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from E-scrap of NdFeB permanent magnet, *Korean J. Chem. Eng.*, **2014**, 31, 706–711.
- 40 Behera, S. S. ja Parhi, P. K., Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid, *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, 160, 59–66.
- 41 Mohammadi, M.; Forsberg, K.; Kloo, L.; Martinez De La Cruz, J. ja Rasmuson, Å., Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA, *Hydrometallurgy*, **2015**, 156, 215–224.
- 42 Geist, A; Nitsch, W. ja Kin, J.-I., On the kinetics of rare-earth extraction into D2EHPA, *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 1903–1907.

- 43 Sato, T., Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy*, **1989**, *22*, 121–140.
- 44 Radhika, S.; Kumar, B.N.; Kantam, M.L. ja Reddy, B.R., Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99, *Hydrometallurgy*, **2011**, *110*, 50–55.
- 45 Yoon, H. S.; Kim, C. J.; Chung, K. W.; Kim, S. D.; Lee, J. Y. ja Kumar, J. R., Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: Waste recycling strategies for permanent magnet processing, *Hydrometallurgy*, **2016**, *165*, 27–43.
- 46 Lee, M. S.; Lee, J. Y.; Kim, J. S. ja Lee, G. S., Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A, *Sep. Purif. Technol.*, **2005**, *46*, 72–78.
- 47 Yoon, H. S.; Kim, C. J.; Chung, K. W.; Kim, S. D. ja Kumar, J. R., Recovery process development for the rare earths from permanent magnet scraps leach liquors, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2015**, *26*, 1143–1151.
- 48 Radhika, S.; Kumar B.N.; Kantam M.L. ja Reddy, B.R., Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, *75*, 295–302.
- 49 Gergoric, M.; Ekberg, C.; Foreman, M. R. St J.; Steenari, B.-M. ja Retegan, T., Characterization and Leaching of Neodymium Magnet Waste and Solvent Extraction of the Rare-Earth Elements Using TODGA, *J. Sustain. Metall.*, **2017**, *3*, 638–645.
- 50 Shen, Y.; Li, W.; Wu, J.; Li, S.; Luo, H.; Dai, S. ja Wu, W., Solvent extraction of lanthanides and yttrium from aqueous solution with methylimidazole in an ionic liquid, *Dalt. Trans.*, **2014**, *43*, 10023–10032.
- 51 Vander Hoogerstraete, T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T. ja Binnemans, K., From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 64099–64111.

- 52 Tro, N. J., *Chemistry : a molecular approach*, 4. painos, Pearson, Englanti, Essex, 2016.
- 53 Polyakov, E. G. ja Sibilev, A. S., Recycling Rare-Earth-Metal Wastes by Pyrometallurgical Methods, *Metallurgist*, **2015**, 59, 368–373.
- 54 Uda, T., Recovery of Rare Earths from Magnet Sludge by FeCl₂., *Mater. Trans.*, **2002**, 43, 55–62.
- 55 Itoh, M.; Miura, K. ja Machida, Ken-ichi, Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl, *J. Alloys Compd.*, **2009**, 477, 484–487.
- 56 Okabe, T. H.; Takeda, O.; Fukuda, K. ja Umetsu, Y., Direct Extraction and Recovery of Neodymium Metal from Magnet Scrap, *Mater. Trans.*, **2003**, 44, 798–801.
- 57 Takeda, O.; Okabe, T. H. ja Umetsu, Y., Recovery of neodymium from a mixture of magnet scrap and other scrap, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408–412, 387–390.
- 58 Bian, Y. Y.; Guo, S. Q.; Xu, Y. L.; Tang, K.; Lu, X. G. ja Ding, W. Z., Recovery of rare earth elements from permanent magnet scraps by pyrometallurgical process, *Rare Met.*, **2015** online:
https://www.researchgate.net/publication/261413670_Recovery_of_Rare_Earth_Elements_from_Permanent_Magnet_Scraps_by_Pyrometallurgical_Process
- 59 Binnemans, K.; Jones, P.T.; Blanpain, B.; Gerven, T.V.; Yang, Y.; Walton, A. ja Buchert, M., Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.*, **2013**, 51, 1–22.
- 60 Bian, Y.; Guo, S.; Jiang, L.; Liu, J.; Tang, K. ja Ding, W., Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet by VIM-HMS Method, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4, 810–818.
- 61 Kamimoto, Y.; Yoshimura, G.; Itoh, T.; Kuroda, T.; Kuroda, K. ja Ichino, R., Leaching of rare earth elements from neodymium magnet using electrochemical method, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, **2015**, 40, 343–346.

- 62 Penttinen, T., *Cr, Cu, Co, Cd, Pb, Zn, Ti, Mn ja Ni määrittäminen voimakkaasti rautaa sisältävistä liuosnäytteistä ICP-OES:llä*, Erikoistyö, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, 2005