

# **Harvinaisten maametallien talteenotto metallisieppareilla**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Uusiutuvat luonnonvarat ja  
elinympäristön kemia

Juha Kotiranta

18.6.2021



## Tiivistelmä

Tutkielman kirjallinen osa käsittelee harvinaisia maametalleja sekä niiden kemiaa, käyttöä, kierrätystä ja talteenottomenetelmiä. Pääpaino on harvinaisten maametallien talteenotossa käyttäen adsorbentteja eli adsorptioon perustuvia metallisieppareita. Tutkielmassa käsitellään metallisieppareiden rakenteita, funktionaalisia ryhmiä, sekä erilaisten tekijöiden, kuten pH:n, lämpötilan ja matriisin vaikutusta metallisieppareiden ja metalli-ionien välisiin vuorovaikutuksiin. Metallisieppauksen lisäksi tarkastellaan desorptiota, eli metalli-ionien vapauttamista metallisiepparista.

Kokeellisessa osassa tutkitaan eri sieppareiden talteenottotehokkuutta ja alkuainejakaumia käytettäessä erilaisia sieppareita, pH-arvoja, happoja, matriiseja, sekä pitoisuuksia. Näiden lisäksi tutkitaan harvinaisten maametallien takaisinuuftoa 3D-tulostetusta siepparista. Kaikki tutkitut harvinaiset maametallit olivat lantanoideja. Saatujen tulosten perusteella harvinaisten maametallien talteenotossa metallisieppareilla voidaan saavuttaa yli 1 mmol per gramma siepparia, kun käytetään siepparina Lewatit TP 260 ioninvaihtohartsia pH-alueella 3-6. Erotuskyvyn kannalta tehokkain tutkittu sieppari oli SiliCyclen valmistama SiliaMetS AMPA, jonka sieppaamista harvinaisten maametallien ioneista alle 11 % oli neodyymiä, yli 24 % terbiumia ja peräti yli 29 % dysprosiumia, kun kokeessa käytettiin vetykloriditaustaa ja pH-arvoa 6,5.

## **Esipuhe**

Tämä pro gradu –tutkielma on tehty Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen analyttisen kemian ja kiertotalouden osastolla ja se on valmistunut vuonna 2021. Työn ohjaajana toimi professori Ari Väisänen. Tutkielman aihe on rajattu siten, että se keskittyy harvinaisten maametallien ja ennen kaikkea magneettijätteessä esiintyvien kriittisten raaka-aineiden, neodyymin, dysprosiumin ja terbiumin hydrometallurgiseen talteenottoon metallisieppareilla. Haluan kiittää ohjaajaani Ari Väisästä asiantuntevasta ohjauksesta ja vapaista käsistä suunnitella ja toteuttaa laboratoriotutkimuksia, sekä tutkijatohtori Elmeri Lahtista sieppareiden 3D-tulostamisesta ja niiden käyttöön liittyvästä ohjeistuksesta.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>TIIVISTELMÄ</b> .....	<b>III</b>
<b>ESIPUHE</b> .....	<b>IV</b>
<b>SISÄLLYSLUETTELO</b> .....	<b>V</b>
<b>KÄYTETYT LYHENTEET</b> .....	<b>VII</b>
<b>KIRJALLINEN OSA</b> .....	<b>1</b>
<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 HARVINAISET MAAMETALLIT</b> .....	<b>2</b>
2.1 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN ESIINTYMINEN JA TUOTANTO .....	2
2.2 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN KEMIA .....	5
2.2.1 Harvinaisten maametallien kompleksinmuodostus .....	6
2.3. HARVINAISTEN MAAMETALLIEN KÄYTTÖ .....	7
2.4 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN KIERRÄTTÄMINEN .....	9
<b>3 EROTUSMENETELMÄT</b> .....	<b>11</b>
3.1 NESTE-NESTEUUTTO.....	11
3.1.1 Ioninesteet orgaanisena faasina.....	12
3.2 IONINVAIHTO JA METALLINSIEPPAUS .....	14
3.2.1 Kompleksinmuodostajat .....	15
3.3 MAGNEETTISET MENETELMÄT .....	17
3.4 ADSORPTIOMENETELMÄT .....	18
3.4.1 ADSORPTION TERMODYNAMIikka JA LÄMPÖTILAN VAIKUTUS.....	19
3.4.2 PH:N VAIKUTUS.....	19
3.4.3 MATRIISIN VAIKUTUS.....	20
<b>4 METALLISIEPPARIT</b> .....	<b>21</b>
4.1 SILIKAPOHJAISET ADSORBENTIT .....	21
4.2 HIILI ADSORBENTTINA.....	24
4.3 NANOKOMPOSITIT JA HYBRIDIMATERIAALIT .....	25
4.4 MAGNEETTISET ADSORBENTIT .....	28
4.5 DESORPTIO.....	29
<b>KOKEELLINEN OSA</b> .....	<b>30</b>
<b>5 LAITTEISTO, REAGENSIT JA NÄYTTEET</b> .....	<b>30</b>
<b>6 METALLINSIEPPAUS</b> .....	<b>32</b>
6.1 MENETELMÄN KUVAUS.....	32
6.2 PH-ARVON VAIKUTUS .....	36

6.3 MATRIISIN VAIKUTUS.....	37
<b>7 TAKAISINUUTTO .....</b>	<b>41</b>
7.1 MENETELMÄN KUVAUS.....	41
7.2 ELUENTIN VALINTA .....	41
7.3. KUMULATIIVINEN VAIKUTUS.....	42
7.4 GLUKONIHAPPO .....	43
<b>8 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN EROTTelu .....</b>	<b>45</b>
8.1 SIEPPARIN EROTTelUKYKY TALTEENOTOSSA.....	45
8.1.1 SiliaMets AMPA .....	46
8.1.2 SiliaMetS TAAcOH.....	48
8.1.3 Lewatit TP 260 .....	50
8.2 EROTTelU TAKAISINUUTOSSA.....	51
<b>9 YHTeENVETO .....</b>	<b>53</b>
<b>KIRJALLISUUSLUETTELO .....</b>	<b>55</b>

## Käytetyt lyhenteet

APTES	3-aminopropyylitrietoksysilaani
APTMS	3-aminopropyylitrimetoksysilaani
BAM	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup>
CAT	(Ce,Tb)MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>
DCTA	1,2-diamiinisykloheksaani tetraetikkahappo
DIPB	1,4-di-isopropyylibentseeni
DTPA	dietyleenitriamiinipentaetikkahappo
EDTA	etyleenidiamiinitetraetikkahappo
HDEHP	di-(2-etyyliheksyyli)-fosforihappo
HEDTA	N-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiinitrietikkahappo
HREE	<i>Heavy Rare earth element</i> Raskas harvinainen maametalli, raskaat harvinaiset maametallit
IDA	Iminodietikkahappo
LAP	LaPO <sub>4</sub> :Ce <sup>3+</sup> ,Tb <sup>3+</sup>
LOD	<i>Limit of detection</i> Toteamisraja
LOQ	<i>Limit of quantification</i> Määrittäysraja
LREE	<i>Light Rare earth element</i> Kevyt harvinainen maametalli, kevyet harvinaiset maametallit
MREE	<i>Middle Rare earth element</i> Keskiraskas harv. maametalli, keskiraskaat harv.maametallit
MTM	Trimetoksimetyylisilaani
MWCNT	<i>Multi-wall carbon nanotube</i> Moniseinäinen hiilinanoputki
NiMH	Nikkelimetallihydridiakku
PAN	1-(2-pyridylazo) 2-naftoli

REE	<i>Rare earth element</i> Harvinainen maametalli, harvinaiset maametallit
REM	<i>Rare earth mineral</i> Harvinaisia maametalleja sisältävä mineraali
REO	<i>Rare earth oxide</i> Harvinaisen maametallin oksidi
TALSPEAK	<i>trivalent actinide lanthanide separation by phosphorus-reagent extraction from aqueous complexes</i>
TMCS	Klooritrimetyylisilaani
YSZ	Yttriumoksidilla stabiloitu zirkonium



## KIRJALLINEN OSA

### 1 Johdanto

Harvinaisten maametallien, erityisesti dysprosiumin ja neodyymin kysyntä kasvaa jatkuvasti johtuen puhtaiden teknologioiden, kuten tuulivoiman ja sähköautojen kasvavasta tuotannosta.<sup>1</sup> Euroopan komission teettämän selvityksen<sup>2</sup> mukaan harvinaiset maametallit ovat kriittinen raaka-aine ja juuri harvinaisten maametallien toimitusriski on kaikkein suurin. Kiina tuottaa kevyemmistä harvinaisista maametalleista (LREE, *Light Rare Earth Element*) 87 % ja raskaammista (HREE, *Heavy Rare Earth Element*) 99 %.<sup>3</sup> Merkittäviä harvinaisten maametallien tuottamiseen tähtäviä kaivosprojekteja on Kanadassa, Etelä-Afrikassa, Yhdysvalloissa, Grönlannissa ja Australiassa.<sup>4</sup>

Yhdysvaltojen energiaministeriön mukaan<sup>5</sup> neliportaisella toimitusriskiasteikolla dysprosium (Dy) ja terbium (Tb) ovat kaikkein korkeimmalla tasolla. Toiseksi korkeimman tason toimitusriski on neodyymillä (Nd), europiumilla (Eu) ja yttriumilla (Y). Uusiutuvan energian tuotannon kannalta tärkeimmät näistä ovat Nd ja Dy, joiden jälkeen tulevat harvinaisista maametalleista Eu, Y, ja Tb. Näin ollen sekä kriittisimmät, että tärkeimmät uusiutuvan energiantuotannon raaka-aineet ovat harvinaisia maametalleja.<sup>5</sup>

## 2 Harvinaiset maametallit

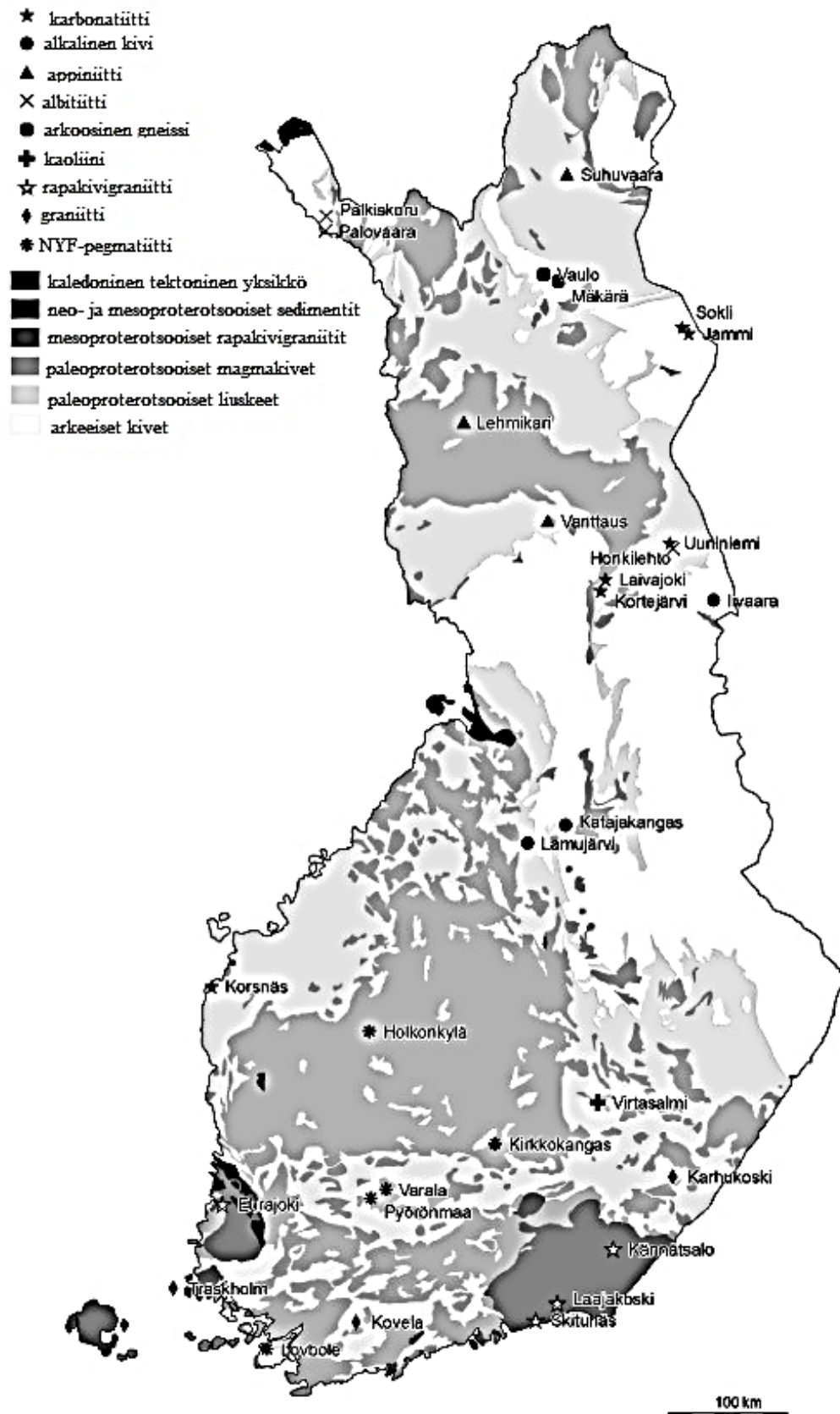
Harvinaisiksi maametalleiksi (REE, *Rare Earth Element*) luetaan kaikki lantanoidit (La-Lu), sekä skandium ja yttrium.<sup>6</sup> Harvinaiset maametallit voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan: kevyisiin (LREE, *Light Rare Earth Element*) ja raskaisiin (HREE, *Heavy Rare Earth Element*). Jaottelu ei ole kirjallisuudessa täysin yhdenmukainen, mutta yleisen luokittelun mukaan kevyitä harvinaisia maametalleja ovat La, Ce, Pr, Nd, Sm, ja raskaita Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y. Skandium (Sc) ei kuulu kumpaankaan näistä ryhmistä ja prometiumia (Pm) ei esiinny luonnossa.<sup>3,4,7-9</sup> Joskus harvinaiset maametallit luokitellaan kolmeen ryhmään, kevyisiin (LREE), keskiraskaisiin (MREE, *Middle Rare Earth Element*) ja raskaisiin (HREE). Tällöin keskiraskaisiin luetaan tyypillisesti Sm, Eu ja Gd<sup>10</sup> tai Y, Eu, Gd, Tb ja Dy<sup>11</sup>.

Harvinaiset maametallit ovat puhtaina alkuaineina kiiltäviä teräksenharmaita tai hopean värisiä metalleja. Ne eivät ole erityisen kovia, pikemminkin pehmeitä ja taottavia. Korkeissa lämpötiloissa ne ovat myös reaktiivisia. Ceriumia, europiumia ja ytterbiumia lukuunottamatta harvinaisten maametallien sulamispisteet kasvavat atomiluvun kasvaessa. Sulamispisteen kasvu noudattelee tiheyden kasvua. Ceriumin sulamispiste on alempi kuin muiden harvinaisten maametallien, vain 798 °C ja tiheys asettuu gadoliniumin ja terbiumin väliin. Ytterbiumin sulamispiste on ryhmän toiseksi alin, 819 °C, ja sen tiheys asettuu praseodyymin ja neodyymin väliin. Kolmanneksi alin sulamispiste (822 °C) on europiumilla, ja sen tiheys asettuu yttriumin ja lantanumin väliin.<sup>12</sup>

### 2.1 Harvinaisten maametallien esiintyminen ja tuotanto

Harvinaisia maametallien osuus maankuoresta on arvioiden mukaan 150-220 mg/kg. Vaikkeivat harvinaiset maametallit ole sinänsä harvinaisia, niiden hyödyntäminen on vaikeaa, koska harvinaiset maametallit esiintyvät harvoin konsentroituneina malmiesiintyminä.<sup>13</sup> Harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaleja (REM, *Rare Earth Mineral*) ovat mm. bastnäsiitti, monatsiitti, florensiitti, stillwelliitti, branneriitti ja stetindiitti.<sup>14</sup> Käytetyimpiä mineraaleja harvinaisten maametallien tuotannolle ovat bastnäsiitti, monatsiitti, xenotiimi (eng. xenotime).<sup>15</sup>

Suomessa tehdyn kartoituksen mukaan<sup>16</sup> lupaavimpia REE-esiintymiämme ovat Soklin ja Korsnäsän karbonatiittiesiintymät, Otanmäen alkalinen gneissiesiintymä, Kovelan monatsiitti-graniittiesiintymä sekä Lamujärven ja Iivaaran syeniittiesiintymät (kuva 1).



Kuva 1. REE-esiintymiä Suomessa, muokattu<sup>16</sup>

Turvemaiden happamissa vesissä mobiilit harvinaiset maametallit akkumuloituvat turpeen orgaaniseen aineeseen<sup>17</sup>, jossa se on varsin immobiili<sup>10</sup>. Alle 25 % turpeen harvinaisista maametalleista on sitoutunut turpeen mineraaleihin. Jopa 40 - 80 % turpeen harvinaisista maametalleista on hydrolysoituvissa ja vesiliukoisissa yhdisteissä ja 10 - 30 % humushapoissa. Hydrolysoituvissa ja vesiliukoisissa faaseissa on suhteellisesti enemmän kevyitä (LREE) ja humushapoissa raskaita harvinaisia maametalleja (HREE). Harvinaisten maametallien konsentroituminen turvemaissa selittää myös kivihiilen suhteellisen korkeita REE-pitoisuuksia.<sup>17</sup> Konsentroituminen johtuu sekä REE-yhdisteiden käyttäytymisestä happamissa turvemaissa<sup>17</sup>, että sammalten kyvystä sitoa harvinaisia maametalleja<sup>18</sup>. Myös alueen kallioperällä on vaikutusta turpeen REE-pitoisuuksiin. Turpeenotto-syvyys on merkittävä tekijä. Syvemmissä turvekerroksissa REE-pitoisuudet ovat yleensä merkittävästi suurempia.<sup>18</sup>

Kivihiilen lentotuhkan lisäksi myös turpeen ja puubiomassan seospoltossa muodostuvaa lentotuhkaa voidaan pitää vartenotettavina harvinaisten maametallien lähteenä. Lämpövoimalaitoksen seospoltossa syntyneen lentotuhkan harvinaisten maametallien kokonaispitoisuus voi olla jopa 920 mg/kg, runsausjärjestyksen ollessa Ce > La > Nd > Y > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Ho > Tb > Lu > Tm. Keskimääräiseksi pitoisuudeksi on havaittu 530 mg/kg ja kriittisten REE osuudeksi jopa 28 - 32 %.<sup>19</sup>

Taulukko 1. Turpeen tuhkan REE-pitoisuudet kallioperän mukaan, mg/kg.<sup>18</sup>, muokattu

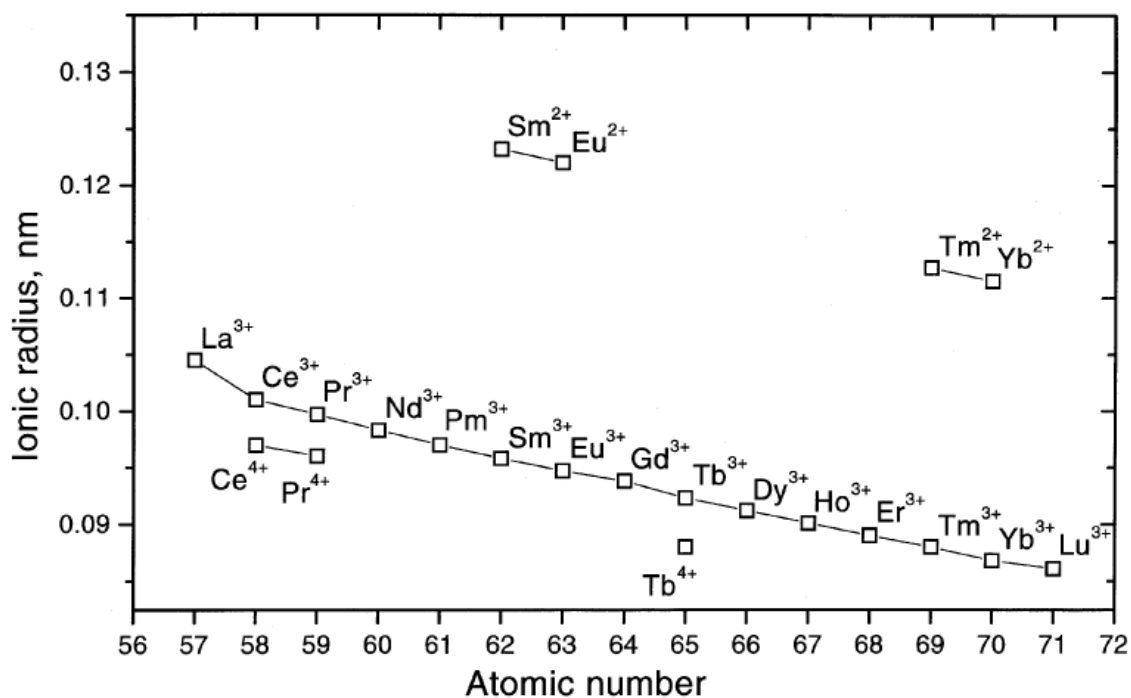
alkuaine	rapakivi		graniitti		gneissi	
	mediaani	suurin	mediaani	suurin	mediaani	suurin
Y	176	3465	50	1303	38	288
La	200	1268	46	1482	100	1176
Ce	506	2598	110	3075	220	2278
Pr	40	294	< 35	334	< 35	219
Nd	322	1766	56	1523	82	976
Sm	38	401	< 35	296	< 35	173

Suuri osa harvinaisten maametallien tuotannosta ja tuotantopotentialista on muiden kaivannaisten, kuten uraanin, toriumin, titaanin tai raudan sivu- tai oheistuotteena. Monien kaivosten rikastushiekat ovat myös potentiaalisia resursseja tulevaisuuden REE-tuotannolle.<sup>12</sup>

## 2.2 Harvinaisten maametallien kemia

Harvinaisilla maametalleilla on veteen liuenneena voimakas ioniluonne ja ne muodostavat suoloja monien anioneiden kanssa. REEt esiintyvät stabiileimpina trivalenttisina eli hapetusluvulla +III, mutta Sm, Eu ja Yb esiintyvät myös divalenttisina eli hapetusluvulla +II sekä Ce, Pr ja Tb myös tetravalenttisina eli hapetusluvulla +IV. Stabiilisuus hapetusluvulla +II johtuu  $f^7$  ja  $f^{14}$  elektronikonfiguraatiosta ja hapetusluvulla +IV  $f^0$  ja  $f^7$  konfiguraatiosta. Näin ollen  $f^0$ ,  $f^7$  ja  $f^{14}$  -konfiguraatiot ovat merkittäviä ominaisuuksia hapetuslukuun perustuvien erotusmenetelmien kannalta.<sup>12</sup>

Lantanoidien  $M^{3+}$ -ionin ionisäde on sitä pienempi, mitä suurempi sen atomiluku on. Näin ollen  $La^{3+}$  ionisäde on suurin, 106,1 pm ja  $Lu^{3+}$  on pienin, 84,8 pm. Lantanoidien  $4f$ -elektronit suojaavat atomiydintä toistensa vaikutukselta heikosti, jolloin ytimen efektiivinen varaus kasvaa elektronimäärän kasvusta huolimatta.  $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tm^{2+}$  ja  $Yb^{2+}$ -ionien säde on noin 30% suurempi kuin vastaavien  $M^{3+}$ -kationien, mutta  $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{4+}$  ja  $Tb^{4+}$ -ionien säde on vain noin 5% pienempi kuin vastaavien  $M^{3+}$ -kationien säde.  $Y^{3+}$  on ionisäteeltään 88,0 pm ja esiintyy usein yhdessä raskaampien lantanoidien kanssa.  $Sc^{3+}$  on ionisäteeltään merkittävästi lantanoideja pienempi, 68,0 pm ja se esiintyy usein erillään muista harvinaisista maametalleista. Merkittävästi pienemmän ionisäteen myötä sen kemialliset ominaisuudet eroavat muista harvinaisista maametalleista.<sup>12, 20</sup>



Kuva 2. Lantanoidien ionisäteet<sup>12</sup>

Harvinaisten maametallien emäksisyys on perusta useille erotusmenetelmille. REE-kationien emäksisyys määrittelee hydrolysaation, liukoisuuden, kompleksi-ionien stabiilisuuden sekä oksianionien hajoamisnopeuden. Mitä suurempi  $M^{3+}$  kationin säde on, sitä emäksisempi se on.  $Ce^{4+}$  on vähemmän emäksinen ja  $M^{2+}$ -kationit emäksisempiä kuin  $M^{3+}$ -kationit.<sup>12</sup>

Harvinaiset maametallit muodostavat erilaisia suoloja. Niiden termisesti epävakaat karbonaatti, hydroksidi- ja oksalaattisuolat voidaan hajottaa korkeissa lämpötiloissa harvinaisten maametallien oksideiksi (REO). Termisesti stabiileja dioksidi-, fluoridi-, kloridi- ja bromidisuoloja voi liuottaa veteen tai sulattaa korkeissa lämpötiloissa. Haihduttamalla REE-suolojen vesiliuoksia saadaan kiteytettyä heksahydraatteja ja La, Ce, Pr ja Nd tapauksessa myös heptahydraatteja. Harvinaisten maametallien fluoridit eivät ole vesiliukoisia, vaan fluoridi-ionien tai vetyfluoridin lisääminen jopa 3 M typpihappoon tuottaa  $REF_3$ -saostuman. Harvinaiset maametallit muodostavat myös kaksoissuoloja, joista tärkeimpiä ovat kaksoisnitraatit ja kaksoissulfaattit.<sup>12</sup>

### 2.2.1 Harvinaisten maametallien kompleksinmuodostus

Harvinaisten maametallien kompleksinmuodostus tarjoaa mahdollisuuksia niiden erotteluun toisistaan<sup>20,21</sup>. Ne muodostavat komplekseja monien karboksyyli- ja polykarboksyylihappojen, kuten maitohapon, viinihapon, sitruunahapon, glukonihapon, maleiinihapon, mekonihapon, etyleenidiamiinitetraetikkahapon (EDTA), N-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiinotrietikkahapon (HEDTA) ja joidenkin polyamiinisten polykarboksyylihappojen, kuten dietyleenitriamiinipentaetikkahapon (DTPA) kanssa.<sup>12,22-24</sup>

Kompleksinmuodostus riippuu pH:sta ja kelaattien stabiilisuus riippuu REE-ionin ionisäteestä. Stabiilisuus tyypillisesti kasvaa ionisäteen pienetessä välillä  $La^{3+}$ - $Eu^{3+}$ , minkä jälkeen stabiilisuus voi joko kasvaa, pysyä ennallaan tai jopa pienentyä.<sup>12</sup>

Pohjavesissä pH-alueella 7-9 harvinaisten maametallien komplekseista tyypillisesti yli 99 % on karbonaattikomplekseja, etupäässä karbonatikomplekseja ( $LnCO_3^+$ ), mutta oletettavasti atomiluvun kasvaessa enenevissä määrin dikarbonaattikomplekseja ( $Ln(CO_3)_2^-$ ). Fosfaattikomplekseja esiintyi alle 0,1 % kaikista REE-komplekseista.<sup>25</sup>

### 2.3. Harvinaisten maametallien käyttö

Harvinaisia maametalleja käytetään moniin tarkoituksiin. Niiden ominaisuuksia hyödynnetään muun muassa lasereissa, magneeteissa, lejeeringeissä, lasissa, keramiikassa, loisteaineissa.<sup>12</sup> Puhtaat raaka-aineet ovat kalliita, mistä johtuen niitä usein korvataan edullisemmilla seoksilla. Harvinaisia maametalleja käytetään usein parantamaan lejeerinkien kestävyyttä hapettavissa olosuhteissa. Yttriumia käytetään Fe/Ni-Cr-Al-Y-lejeeringeissä ja lantaania ja ceriumia nikkeli- ja kobolttilejeeringeissä.<sup>12</sup>

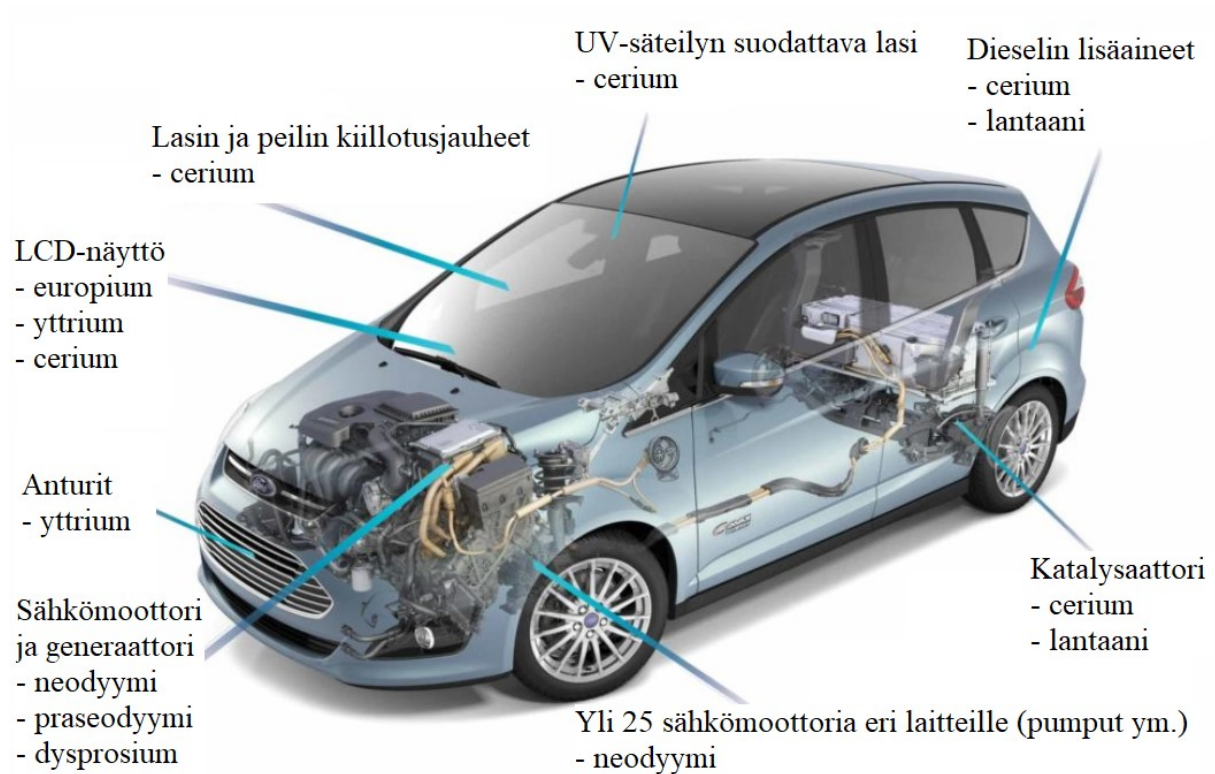
Erittäin yleisiä REE-seoksia ovat nk. misch-metallit. Niiden koostumus vaihtelee raaka-ainelähteestä ja valmistustavasta riippuen. Tyypillisesti siinä on 20-42% lantaania, 37-54% ceriumia, 5-7% praseodyymia, 11-20% neodyymia, korkeintaan 0,5% samariumia, korkeintaan 2% gadoliniumia, ja korkeintaan 1,6% yttriumia.<sup>12</sup> Misch-metallia käytetään edullisempien tuotantokustannusten saavuttamiseksi monissa harvinaisista maametalleista valmistettavissa tuotteissa, kuten magneeteissa ja akuissa. Misch-metallia käytetään myös eräissä teräslaaduissa noin 0,1 – 0,2 %. Misch-metallia sisältäviä teräksiä käytettiin Alaskan öljyputken valmistamisessa, koska sillä saavutetaan parempia fysikaalisia ominaisuuksia varsinkin arktisissa olosuhteissa. Misch-metallia käytetään pienissä pitoisuuksissa pidentämään myös sähkövastusten elinikää. Esimerkiksi Ni-20Cr –lejeeringin käyttöikä voidaan kasvattaa kymmenenkertaiseksi lisäämällä siihen 0,03-0,005 % misch-metallia.<sup>12</sup>

Harvinaiset maametallien magneettiset ominaisuudet tekevät niistä erityisen tärkeitä ja kriittisiä raaka-aineita. NdFeB-magneettien koko vaihtelee käyttökohteesta riippuen noin 1 g ja 2000 kg välillä, vastaavasti käyttöikä vaihtelee 2 ja 30 vuoden välillä. Näissä magneeteissa harvinaisten maametallien osuus massasta on noin 31-32 %.<sup>26</sup>

Dysprosiumilla on hyvin voimakas magneettinen momentti ja se lisää NdFeB-magneetin anisotrooppisuutta ja koersiivisuutta.<sup>12</sup> Nämä ovat tärkeitä ominaisuuksia varsinkin korkean lämpötilan sovelluksissa, kuten generaattoreissa ja sähkömoottoreissa.<sup>26</sup> Dysprosiumin metallooseeni toimii yhden molekyylin nanomagneettina.<sup>27</sup>

Harvinaisten maametallien oksideja (REO) käytetään sintrauksen apuaineena estämään rakennetta heikentävien onteloiden syntymistä. Tähän käytetään useimmiten ceriumin ja yttriumin oksideja. Esimerkiksi piinitridin yttriumoksinitridit muodostavat rakeiden välisiä

sidoksia, jotka ehkäisevät rakenteen murtumista ja siten mahdollistavat käytön vaativissa olosuhteissa.<sup>12</sup>



Kuva 3. Harvinaisten maametallien käyttökohteita autoteollisuudessa, muokattu<sup>28</sup>

Yttriumoksidilla stabiloitu zirkonium (YSZ) on erinomainen materiaali, kun vaaditaan sietokykyä voimakkaita lämpötilan vaihteluita tai syövyttäviä aineita vastaan korkeissa lämpötiloissa. Yttrium-stabiloitua zirkoniumia käytetään myös happi- ja rikkidioksidisensoreissa esimerkiksi teollisuuden prosessinohjauksessa ja päästömittauksissa. Rikkidioksidisensorina sitä voidaan käyttää pitoisuusalueella 1 – 1000 mg/m<sup>3</sup>. Auton pakokaasujen happianturissa käytetään YSZ:aa, joskin zirkoniumin stabilointiin voidaan käyttää muitakin oksideja. Esimerkiksi kalsiumin ja magnesiumin oksidit ovat edullisempia, mutta johtokyvyltään heikompia. Vastaavasti ytterbiumin oksidi olisi ioniselta johtokyvyltään yttriumin oksidia parempi, mutta sen korkea hinta rajoittaa käyttöä. Muita YSZ:n käyttökohteita ovat hammaspaikat, veden elektrolyysi ja jopa hapen kierrätys avaruusaluksilla.<sup>12</sup>

Terfenol-D on metalliseos, jonka koostumus on Tb<sub>0,3</sub>Dy<sub>0,7</sub>Fe<sub>1,9</sub>. Se on magnetrostriktiivistä, eli se reagoi ulkoiseen magneettikenttään venymällä tai supistumalla, tai vastaavasti sen puristaminen saa aikaan magneettisen pulssin. Sen magnetrostriktiivisyys on noin 100 kertaa voimakkaampaa kuin nikkellillä. Sillä on monia käyttökohteita teollisuudessa, yhtenä esimerkkinä sensoriteknologia.<sup>12</sup>



Harvinaisista maametalleista voidaan valmistaa myös materiaaleja magneettijäähdyttimiin, joilla voidaan jäähdyttää esimerkiksi kaasuja 4 K lämpötilaan. Käytetyt materiaalit ovat koostuneet joko GdPd, Dy<sub>0,5</sub>Er<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>, TbNi<sub>2</sub>, PrNi<sub>5</sub>-seoksista.<sup>12</sup>

## 2.4 Harvinaisten maametallien kierrättäminen

Harvinaisia maametalleja voi tuottaa myös sekundäärisistä lähteistä, eli kierrättää. Kierrätykseen soveltuvat sekundääriset lähteet ovat mm. kestopagneetit, loisteputket, NiMH-akut, näytöt ja TV:t, katalyytit, sekä optiset lasit ja lasinkirkastimet.<sup>29</sup> Kierrätysmenetelmiä ovat mm. uudelleenkäyttö sellaisenaan, uudelleenprosessointi, hydrometallurgia, pyrometallurgia ja kaasufaasieristys. Näistä hydrometallurgia on laajimmin sovellettavissa, kun taas uudelleenkäyttö sellaisenaan sopii lähinnä suurten kestopagneettien kierrätykseen.<sup>29</sup>

Tuuliturbiineissa kestopagneetteja on 250-600 kg/MW, sähkö- ja hybridautoissa noin 1,25 kg, sekä polttomoottoriautoissa tyypillisesti noin 250 g NdFeB-magneetteja ja 10-20 g SmCo-magneetteja. Tuuliturbiinien magneetit kierrätetään suuren kokonsa ja arvonsa vuoksi, kun taas polttomoottoriautojen magneetit katoavat yleensä metalliromun sekaan pienen kokonsa ja arvonsa, sekä talteenoton haastavuuden vuoksi. Murskatussa ja rumpumagneettiseulotussa rautapitoisessa metalliromussa on neodyymiä vain 130-290 g/tonni.<sup>26</sup>

Hydrometallurgisissa kierrätysmenetelmissä raaka-aine, kuten kestopagneetti, liuotetaan vahvalla mineraalihanalla, minkä jälkeen harvinaiset maametallit otetaan talteen esimerkiksi selektiivisellä saostamisella. Tyypillisesti harvinaiset maametallit saostetaan kaksoissulfaatteina, oksalaatteina tai fluorideina.<sup>29</sup>

Harvinaisia maametalleja voidaan kierrättää kahdenlaisista kestopagneeteista: NdFeB-magneeteista ja SmCo-magneeteista. Näistä kahdesta NdFeB-magneetit ovat nykyään ylivoimaisesti yleisempiä, mutta niiden kierrättäminen on monimutkaisemman koostumuksen ja rakenteen vuoksi hankalampaa kuin SmCo-magneetin. SmCo-magneetilla ei yleensä ole suojakuorta ja niissä on yleensä nimensä mukaisesti vain yhtä harvinaista maametallia, samariumia. NdFeB-magneeteilla on tavallisesti nikkeli- ja kuparipitoinen suojakuori, minkä lisäksi magneetissa on booria, rautaa (jopa 72 massa-%) ja nimestään huolimatta neodyymin

lisäksi useita muita harvinaisia maametalleja, kuten dysprosiumia, terbiumia tai praseodyymia.<sup>29</sup>

Nikkelimetallihydridiakut (NiMH) perustuvat toiminnaltaan vedyn varastointiin LaNi<sub>5</sub>-hydriksi. Koska puhdas lantaani on kallista, NiMH-akuissa käytetään usein mischmetallia, joka on LREE-seos. Mischmetallissa on lantaanin lisäksi ceriumia (Ce), praseodyymia (Pr) ja neodyymia (Nd).<sup>29</sup> Nikkelin lisäksi käytetään usein alumiinia (Al), mangaania (Mn), kromia (Cr), rautaa (Fe), kobolttia (Co), kuparia (Cu) ja piitä (Si). NiMH-akusta tyypillisesti 36-42 % on nikkeliä, 3-4 % kobolttia ja 8-10 % mischmetallia.<sup>29</sup>

Lamppujen loisteaineet ovat käytettävissä oleva resurssi raskaiden harvinaisten maametallien (HREE), erityisesti europiumin (Eu), terbiumin (Tb) ja yttriumin (Y) kierrätykseen. Loisteaineiden REO-pitoisuus voi olla jopa 27,9 massa-%. Halofosfaattifosforeiden ja Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> liuottaminen on helppoa, mutta fosfaattifosfori LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> (LAP) ja aluminaattifosforit BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BAM), sekä erityisesti (Ce,Tb)MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (CAT) kestävät paremmin happoja. <sup>29</sup> Loisteputkien elohopea (Hg) on kuitenkin ongelmallinen sekä ympäristön että kierrätysprosessin kannalta ja se täytyy poistaa esimerkiksi haihuttamalla 800 °C lämpötilassa tai absorboida nestefaasista tarkoitukseen sopivilla hartseilla. <sup>29</sup>



Kuva 4. Magneettien kierrätystä.<sup>30</sup>

### 3 Erotusmenetelmät

Harvinaisia maametalleja voidaan eristää ja erotella kiinteä-nesteuutoilla, neste-nesteuutoilla, selektiivisellä hapetuksella, selektiivisellä pelkistyksellä, fraktionaalisella kiteytyksellä, fraktionaalisella saostuksella ja metallisieppareilla. Harvinaisia maametalleja voi myös jaotella tiheyden, magneettisten ja hydrofobisten ominaisuuksien perusteella<sup>31</sup>. Soveltuvat erotusmenetelmät riippuvat syötteestä. Esimerkiksi hiilivoimalaitoksen arina- ja lentotuhkan REE-erottelu ei ole tehokasta magneettisilla, eikä tiheyteen tai flotaatioon perustuvilla menetelmillä<sup>31</sup>. Sen sijaan REE-mineraalien (REM) gravitaatioon ja magneettisuuteen perustuva esikäsitely ja tätä seuraava flotaatio tuottaa hyviä tuloksia.<sup>32</sup>

Harvinaisten maametallien erottelu toisistaan perustuu tavallisesti pieniin eroihin ionisäteessä.<sup>12</sup> Ionisäteestä aiheutuvat erot emäksisyydessä vaikuttavat suolojen liukoisuuteen, ionien hydrolyysiin ja kompleksinmuodostukseen. Näitä ominaisuuksia käytetään hyväksi fraktioivassa kiteytyksessä ja saostuksessa, ioninvaihdossa ja neste-nesteuutossa.<sup>12</sup> Koska Ce, Pr ja Tb esiintyvät myös tetravalenttisessa tilassa ja Sm, Eu ja Yb kaksivalenttisessa tilassa, myös selektiivistä hapetusta ja pelkistystä voidaan käyttää hyväksi näiden harvinaisten maametallien erottamiseksi kolmivalenttisistä ioneista.<sup>12</sup>

#### 3.1 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto eli liuotinuutto on yleinen menetelmä laajamittaisessa harvinaisten maametallien erottelussa. REE-ionit muodostavat kompleksiyhdisteitä orgaanisessa faasissa, minkä jälkeen kompleksiyhdisteet liukenevat vesifaasiin. Menetelmä sopii hyvin kevyille maametalleille.<sup>33</sup>

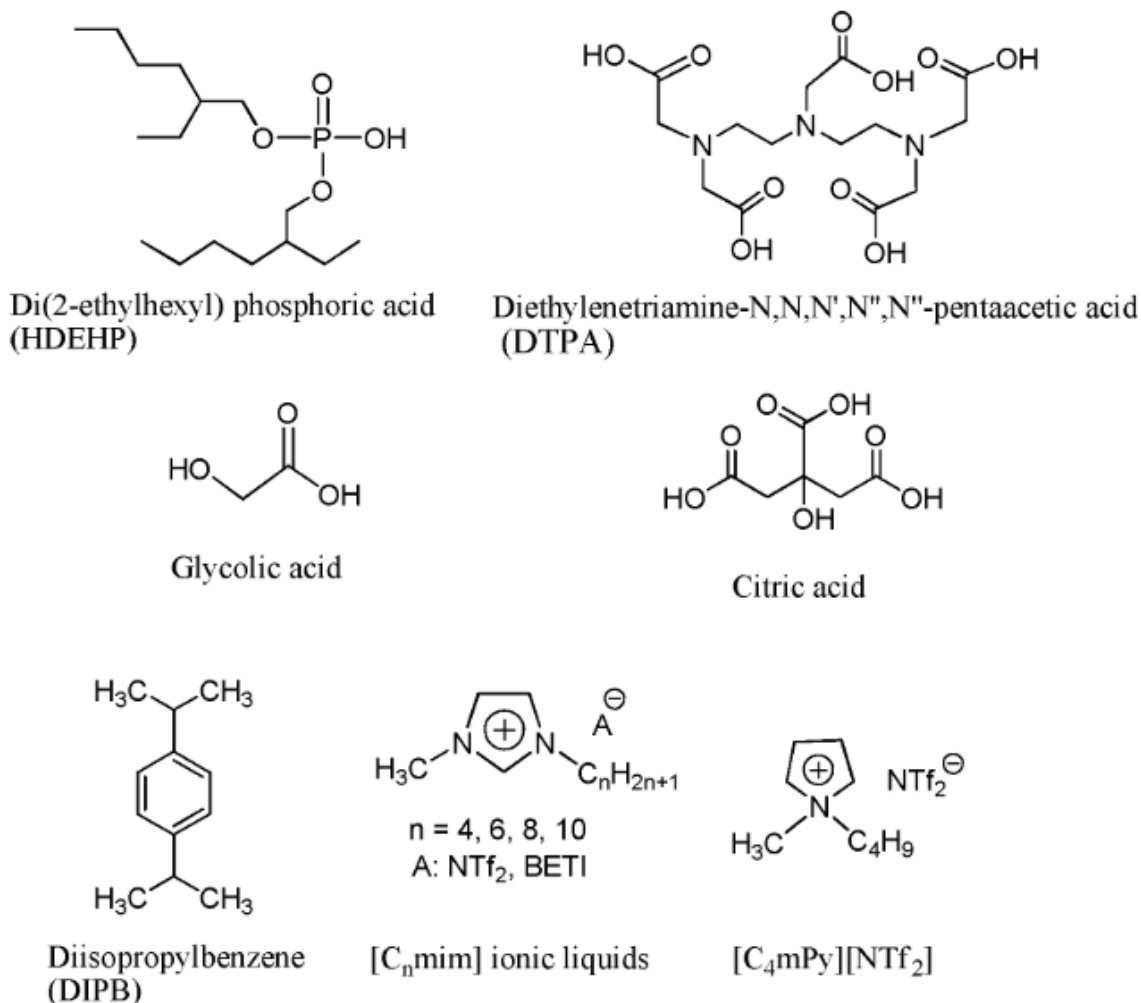
Kompleksaatiota hyödynnetään monissa erotusmenetelmissä, kuten ydinvoimaloiden fissiotuotteiden erotteluun kehitetyssä TALSPEAK (*trivalent actinide lanthanide separation by phosphorus-reagent extraction from aqueous complexes*) –prosessissa. Trivalenttiset lantanoidit erotetaan aktinoideista aktinoidiselektiivisillä kompleksinmuodostajilla, jollaisia ovat esimerkiksi jotkin aminopolykarboksyylihapot. Muodostuneet aminopolykarboksylaattikompleksit jäävät vesifaasiin.<sup>22</sup> Perinteisessä TALSPEAK –prosessissa käytetään kompleksinmuodostajana lantanoideille di-(2-etyyliheksyyli)-fosforihappoa (HDEHP), orgaanisena faasina 1,4-di-isopropyylibentseeniä (DIPB), pH-puskurina 2-

hydroksipropaanihappoa, sekä kompleksinmuodostajana aktinoideille dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa (DTPA). HDEHP on tehokas kompleksinmuodostaja, jolla voidaan ekstraktoida trivalenttisia f-lohkon alkuaineita 0,1 – 0,01 M mineraalihappoliuoksista. HDEHP:n ja DTPA:n lisäksi muitakin dialkyyli-fosfaattiligandeja, kuten 2-etyyliheksyylifosfonihappoa (HEH[EHP]) on käytetty.

Eräs tapa hyödyntää kompleksinmuodostusta neste-nesteuutoissa on käyttää kilpailevia kompleksinmuodostajia<sup>34</sup>. Vesifaasissa kompleksinmuodostajana toimii DTPA, kun taas orgaanisessa faasissa tai ioninesteessä kompleksinmuodostajana voi käyttää esimerkiksi HDEHP:ta. Vesifaasin puskurina käytetään orgaanisia happoja, kuten sitruunahappoa tai glykolihappoa, jotka myös toimivat kilpailevana kompleksinmuodostajana. Orgaanisen hapon valinta ohjaa selektiivisyyttä: sitruunahappo tehostaa raskaiden lantanoidien, erityisesti lutetiumin uuttoa, kun taas glykolihappo tehostaa kevyiden lantanoidien, erityisesti lantaanin uuttoa.<sup>34</sup>

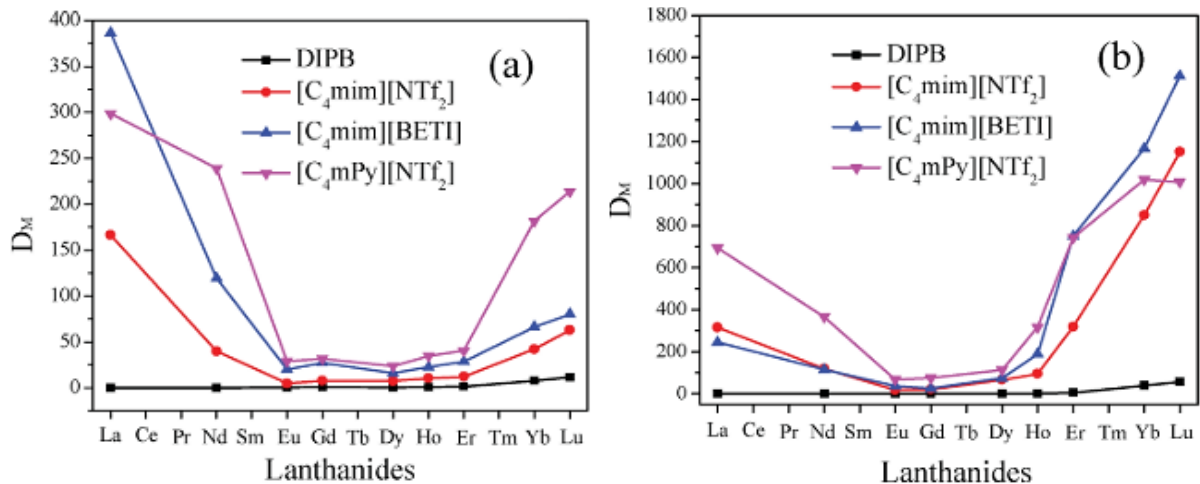
### 3.1.1 Ioninesteet orgaanisena faasina

Ioninesteellä tarkoitetaan termisesti stabiileja ionisia nesteitä, joiden kiehumispiste on alle 100°C.<sup>35</sup> Viimeisen 20 vuoden aikana myös ioninesteitä on tutkittu metalli-ionien erotteluun neste-nesteuutoissa, kuten muunnellussa TALSPEAK-prosessissa.<sup>22</sup> Ioninestepohjaisessa TALSPEAK-prosessissa ionineste muodostaa orgaanisen faasin. Myös ioninestepohjaisessa TALSPEAK-prosessissa orgaanisen faasin kompleksinmuodostajina käytetään dialkyylifosfaatteja, kuten HDEHP.<sup>22,34</sup> Harvinaisten maametallien uuttoon soveltuvia ioninestekomponentteja ovat esimerkiksi koliini ja DTPA-betainiumin<sup>22</sup> tai pyrrolidiniumin ja erilaisten imidatsolien muodostamat ioninesteet<sup>34</sup>. Ioninestepohjaisen TALSPEAK-prosessin jakaantumiskerroin on kaikilla lantanoideilla merkittävästi parempi kuin perinteisessä TALSPEAK-prosessissa, jossa orgaanisena faasina toimii DIPB. Myös uuttosekvenssi on erilainen. Menetelmän selektiivisyyttä parantaa vesifaasin kilpaileva kompleksinmuodostaja DTPA ja selektiivisyyttä voidaan ohjata käytetyllä puskurihapolla, kuten sitruuna- tai glykolihapolla.<sup>34</sup>



Kuva 5. TALSPEAK -prosesseissa käytettyjä yhdisteitä<sup>34</sup>

Ioninesteillä uuttoprosessi perustuu kationinvaihtomekanismeihin ja käytetyt anionit säätelevät kationien siirtymistä ionineste- ja vesifaasien välillä. Ioninesteet voivat perustua esimerkiksi erilaisiin imidatsoli- tai pyrrolidiini-kationeihin ja bis(trifluorometaanisulfonyyli)imidi- tai bis(pentafluorimetaanisulfonyyli)imidi-anioniin. Molemmat anioneista voidaan valmistaa niiden litiumsuolasta. Imidatsolin yhteen tyyppiin on liittynyt metyyli-ryhmä, ja toiseen tyyppiin voi olla liittynyt butyyli-, heksyyli-, oktyyli- tai dekyyli-ryhmä. Pitempi imidatsoliin liitetty alkyyli-ryhmä pienentää jakaantumiskerrointa. Jakaantumiskertoimeen vaikuttaa myös valittu puskuri: glykolihappo kasvattaa erityisesti LREE-ryhmään kuuluvien La- ja Nd-ionien jakaantumiskertoimia, kun taas sitruunahappopuskurissa HREE-ryhmään kuuluvien Er-, Yb-, ja Lu-ionien jakaantumiskertoimet olivat erittäin suuria. Kuten kuvasta 6 nähdään, sitruunahappopuskurissa ja pyrrolidiini-ioninestseissä myös lantaanin ja neodyymin jakaantumiskertoimet ovat suuria.<sup>34</sup>



Kuva 6. Lantanoidien jakaantumiskertoimia 50 mM glykoli-happo (a) ja 50 mM sitruunhappopuskureissa.

### 3.2 Ioninvaihto ja metallinsieppaus

Eroteltaessa harvinaisia maametalleja, ioninvaihtomenetelmällä voidaan saavuttaa erittäin puhtaita lopputuotteita.<sup>33</sup> Ensimmäinen ioninvaihtoon perustuva harvinaisten maametallien erotusmenetelmä kehitettiin jo vuonna 1893 kun Y ja Gd erotettiin toisistaan aktiivihiiilen pinta-adsorption avulla.<sup>12</sup>

Ioninvaihtohartseissa käytettyjä funktionaalisia ryhmiä harvinaisten maametallien talteenottoon ovat mm. sulfoni-, fosfoni-, aminofosfoni- ja iminodietikkahapot.<sup>36</sup> Sulfonihapporyhmään sitoutunut metalli-ioni säilyy hydratoituneena ja ionin valenssi määrittää adsorptioon voimakkuuden. Sen sijaan esimerkiksi fosfonihapporyhmä kelatoi metalli-ionin, jolloin funktionaalisen ryhmän ja ionin välille voi muodostua koordinaatiosidos. Metallin ja ligandin välisen vuorovaikutuksen vahvuuteen vaikuttavat monet tekijät, kuten sidosorbitalien energia ja liuoksen happamuus. Fosfonihapporyhmät kelatoivat harvinaisia maametalleja happamissakin olosuhteissa ( $[H^+] = 0,5 - 1,0 \text{ M}$ ) hyvin. Iminodietikkahapporyhmä (IDA) kelatoi harvinaisia maametalleja vasta, kun  $\text{pH} > 3$ . Tämä mahdollistaa ko. ryhmän käytön raudan ja alumiinin saostusprosessin jälkeen, minkä lisäksi korkeammalla pH-alueella toimivista hartseista voidaan takaisinuuuttaa harvinaisia maametalleja pienemmällä happomäärällä. IDA:lla on lisäksi hyvä erotuskyky, kun epäpuhtautena on alkali- ja maa-alkalimetalleja. Toisaalta kelatoivien hartsiin kapasiteetti on pienempi ja kinetiikka hitaampaa kuin sulfonihapporyhmään perustuvilla hartseilla.<sup>36</sup>

### 3.2.1 Kompleksinmuodostajat

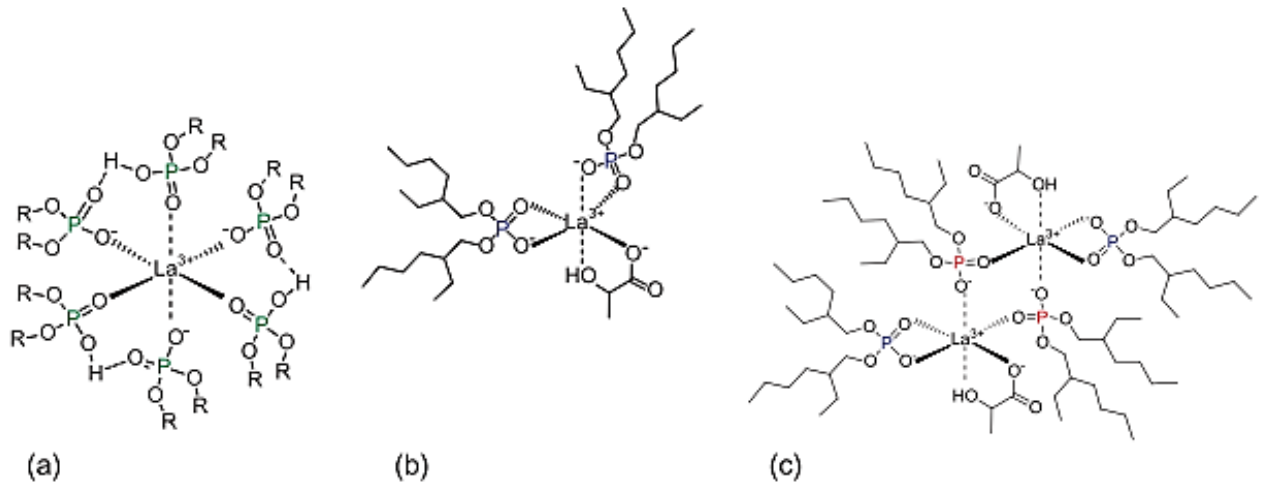
Kompleksinmuodostaja voi olla vapaana yhdisteenä liuoksessa, tai se voi olla esimerkiksi kiinteäfaasisen metallisiepparin funktionaalinen ryhmä, kuten kelatoivien sieppareiden tapauksessa. Trivalenttisten harvinaisten maametallien pienet affiniteettierot aiheuttavat haasteita niiden erotteluun kationvaihtomenetelmissä. Kompleksoivien yhdisteiden avulla erotuskykyä voidaan kuitenkin merkittävästi parantaa,<sup>12</sup> ja esimerkiksi TALSPEAK-prosessi perustuu osittain kompleksinmuodostukseen. Kompleksinmuodostajien toiminta riippuu voimakkaasti pH:sta, mistä johtuen pH:n säätö ja puskurointi ovat tärkeässä roolissa.<sup>37</sup> Kompleksinmuodostus sopivaksi säädetyssä pH:ssa mahdollistaa paremman erotuskyvyn, sillä REE-kelaattien stabiilisuudet vaihtelevat. Esimerkiksi sitraattien avulla on onnistuttu erottamaan jopa satoja grammoja kutakin LREE:tä. HREE:ien kompleksinmuodostusvakioiden väliset erot ovat kuitenkin pienempiä, eikä niillä saavuteta yhtä hyviä tuloksia kuin LREE:ien kanssa.

Sitraatteja tehokkaampia kompleksinmuodostajia ovat mm. EDTA, HEDTA, DTPA ja 1,2-diamiinisykloheksaani tetraetikkahappo (DCTA). Näistä erityisesti EDTA ja HEDTA sopivat erotteluun, sillä niiden muodostamien kompleksien stabiilisuuksissa on verrattain suuria eroja. EDTA:n erotuskyky on hyvä kaikilla muilla paitsi pareilla Eu-Gd, Yb-Lu ja Dy-Y. Sen sijaan HEDTA soveltuu hyvin Dy-Y ja Tm-Yb-Lu –fraktioiden erotteluun. HEDTA on hyvä myös La-Ce-Pr-Nd-Y-Sm seoksen erotteluun, sen sijaan Sm-Eu-Gd-Tb-Dy-Ho seokselle HEDTA ei sovellu näiden muodostamien HEDTA-kompleksien pienten stabiilisuuserojen vuoksi. HEDTA liukenee kylmään veteen paremmin kuin EDTA, joten sen kierrättäminen prosessissa on helpompaa.<sup>12,20</sup>

Lämpötilan nostaminen parantaa EDTA:n ja HEDTA:n kykyä erotella REE-kationit toisistaan ja muista metalleista, kuten lyijystä. Myös maksimikonsentraatiot kasvavat merkittävästi, kun lämpötilaa nostetaan 92 °C:een. Kehitetyillä EDTA:n metallinsieppausominaisuuksia hyödyntävillä ketjutetuilla ioninvaihtomenetelmillä on saavutettu jopa 99,99 % puhtausasteisia tuotteita ja menetelmä voidaan skaalata jopa useiden tonnien käsittelyyn. Menetelmän käyttöä rajoittaa se, että prosessi ei ole jatkuva.<sup>12,20</sup>

Esimerkiksi 2-hydroksipropanihapon on havaittu parantavan ruskolevästä saatavan algiinihapon erotuskykyä merkittävästi.<sup>38</sup> 2-hydroksipropanihappoa käytetään myös TALSPEAK-prosessissa pH-puskurina ja polyaminopolykarboksylaattien kilpailevana

kompleksinmuodostajana. Lantanoidien maitohappo- ja EDTA-/DTPA-kompleksit kilpailevat perinteisessä TALSPEAK-prosessissa ja 2-hydroksipropaanihappokonsentraatio vaikuttaa reaktionopeuteen. 0,3 M 2-hydroksipropaanihappopuskurissa  $Gd^{3+}$ -laktaattikompleksin muodostuminen on nopeinta, ja  $Lu^{3+}$ -kompleksin muodostuminen hitainta.<sup>22</sup>



Kuva 7. Lantanoidin ja HDEHP:n (a, b ja c), sekä 2-hydroksipropaanihapon (b ja c) muodostamia komplekseja.<sup>22</sup>

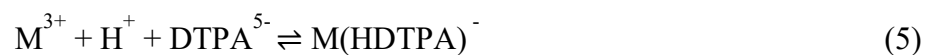
TALSPEAK-prosessi perustuu pitkälti faasinvaihtoon, jossa lantanoidit muodostavat kompleksin orgaanisessa faasissa, kuten reaktio 1 kuvaa.



TALSPEAK-prosessin kilpailevassa kompleksinmuodostuksessa muodostuu lantanoidien laktaattikomplekseja, kuten nähdään reaktioyhtälöstä 4. Reaktioyhtälöt 2 ja 3 kuvastavat kompleksinmuodostajien protonaatiota ja deprotonaatiota.

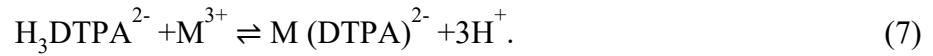


Lantanoidien DTPA-komplekseja muodostuu tasapainoreaktioissa 5 ja 6.





Reaktio-olosuhteeksi on usein säädetty  $\text{pH} = 3,5$ , joten HDTPA on enimmäkseen muodossa  $\text{H}_3\text{DTPA}^{2-}$ , ja tyypillinen DTPA-kompleksinmuodostusreaktio on



DTPA-kompleksit kilpailevat HDEHP-kompleksien kanssa, kuten esitetty reaktiossa 8.

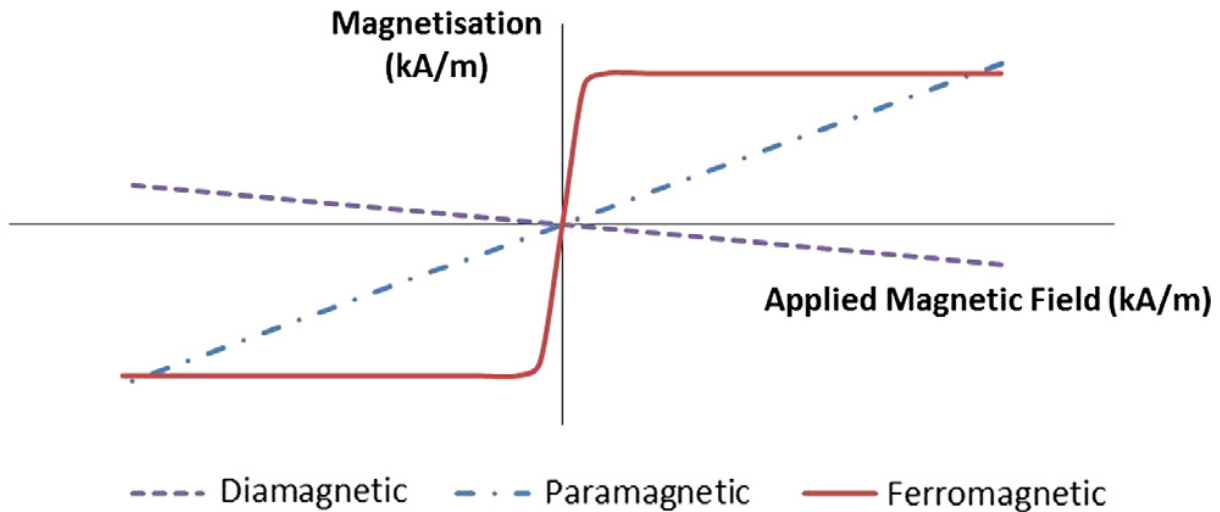


Lantanoideilla reaktion 8 tasapaino on tuotteen puolella, kun taas aktinoideilla reagenssien puolella. Näin ollen aktinoidit erottuvat vesifaasiin DTPA- ja lantanoidit orgaaniseen faasiin HDEHP-komplekseina.<sup>22</sup>

### 3.3 Magneettiset menetelmät

Magneettisia menetelmiä voidaan käyttää osana REE-mineraalien erottelua muista mineraaleista<sup>32</sup>. Magneettinen erottelu perustuu erilaisten mineraalipartikkelien erilaiseen käyttäytymiseen magneettikentässä. Mineraalit voidaan jakaa käyttäytymisen mukaan kolmeen luokkaan: diamagneettinen, paramagneettinen ja ferromagneettinen. Ferromagneettisten mineraalien magnetisaatio on nopeampaa kuin paramagneettisten mineraalien. Magneettista erottelua käytetään menetelmissä, joissa erottelukykyyyn vaikuttavat magneettikentän ohella partikkelikoko, virtausnopeus ja gravitaatio.<sup>39</sup>

Magneettiset menetelmät ovat tehokkaita erityisesti rautapitoisen sivukiven erotteluun REE-mineraaleista. Tässä tapauksessa gravimetrisesti erotelluista mineraaleista poistetaan ferromagneettisia partikkeleita käyttäen matalan intensiteetin magneettikenttää.<sup>39</sup> REE-mineraalit esiintyvät usein yhdessä heikosti ferromagneettisten tai vahvasti paramagneettisten raudan oksidien, kuten hematiitin ja goethiitin kanssa. REE-mineraalit, kuten bastnäsiitti, monatsiitti, florensiitti ja stillwelliitti ovat paramagneettisia ja stentindiitti ja branneriitti ovat diamagneettisia.<sup>14</sup>



Kuva 8. Magnetisaation muutos magneettikentän muuttuessa<sup>39</sup>

### 3.4 Adsorptiomenetelmät

Adsorptioon perustuvat harvinaisten maametallien talteenottomenetelmät ovat lupaavia kustannustehokkuutensa vuoksi.<sup>40</sup> Adsorptiomenetelmiä voidaan käyttää varsinaisen talteenoton lisäksi myös vedenpuhdistukseen ja REE-ionien esikonsentrointiin.<sup>41</sup> Erityisesti lantaanin talteenottoa adsorptiomenetelmin on tutkittu paljon.<sup>42</sup>

Adsorptiomenetelmät perustuvat moneen ilmiöön ja niiden yhteisvaikutukseen. Näitä ovat adsorbenttien pintaryhmän ja adsorbaatin välinen kompleksaatio, ioninvaihto ja elektrostaattinen vuorovaikutus.<sup>43</sup> Näihin ilmiöihin puolestaan vaikuttavat monet tekijät: adsorbenttien funktionaaliset ryhmät, pH, lämpötila, adsorbenttien annostelu, kontaktiaika ja matriisi.<sup>42</sup> REE-ionien ja adsorbenttien, kuten ioninvaihtohartsin funktionaalisen ryhmän välisen sidoksen vahvuus voi riippua hydratoituneen REE-ionin ionisäteestä, mutta kelaattien vahvuus hydratoitumattoman ionin säteestä.<sup>37</sup> Harvinaisten maametallien talteenotossa adsorptiomenetelmiä käytetään usein pH-alueella 4-6 ja adsorbenttiannoksena 1-2 g/L<sup>42</sup>. Adsorbenteissa usein käytettyjä funktionaalisia ryhmiä ovat karboksyyli-, hydroksyyli- ja aminoryhmät. Näillä funktionaalisilla ryhmillä funktionalisoitujen adsorbenttien ja erityisesti hybridinanokomposiittien adsorptiokapasiteetit ovat pääsääntöisesti parempia kuin yksinkertaisilla biosorbenteilla tai magneettisilla adsorbenteilla. Tasapaino ja kinetiikka noudattavat tyypillisesti Langmuir- ja pseudo-toisen asteen malleja.<sup>42</sup>

### 3.4.1 Adsorption termodynamiikka ja lämpötilan vaikutus

Adsorbenttien ja adsorbaattien välisten vuorovaikutusten termodynamiikkaa on tutkittu<sup>44</sup>. Gibbsin vapaan energian, entalpian ja entropian muutokset kertovat adsorption spontaanisuudesta, endotermisyydestä tai eksotermisyydestä sekä epäjärjestyksen määrästä. Harvinaisten maametallien adsorptiomekanismit ovat hyvin usein endotermisiä, mutta myös eksotermisyyttä on havaittu joillain adsorbenteilla<sup>42</sup>.

Adsorption endotermisyyttä on selitetty sillä, että adsorbentin pinnalla tapahtuva dehydraatio kuluttaa enemmän energiaa kuin ionin kiinnittyminen adsorbentin pintaan vapauttaa. Positiiviset entropianmuutokset viittaavat siihen, että yksi REE-kationi korvaa useampia vesimolekyylejä.<sup>40</sup> Entalpianmuutoksen aste kertoo adsorption luonteesta, sillä kemisorption moolientalpia on huomattavasti suurempi kuin fysisorption moolientalpia.

Lämpötilalla on vaikutusta harvinaisten maametallien adsorptioon. Talteenotto voi olla tehokkaampaa, kun lämpötilaa nostetaan 23 °C:sta 45 °C:een.<sup>45</sup> Lämpötilalla on vaikutusta myös adsorbentin selektiivisyyteen. Esimerkiksi MTM- ja TMCS-modifioitujen meso- ja mikrohuokoisten silikageelien on todettu osoittavan positiivista lämpötilariippuvuutta joillekin HREE-ioneille.<sup>46</sup> Myös LDH-interkalatoidun selluloosa-nanokomposiitin Y<sup>3+</sup>-adsorptio-kapasiteetti on lämpötilariippuvainen, vaikka La<sup>3+</sup>- ja Ce<sup>3+</sup>-ioneilla ei havaittu samanlaista lämpötilariippuvuutta.<sup>47</sup>

### 3.4.2 pH:n vaikutus

Lantaanin talteenottoa adsorptiomenetelmin on tutkittu pH-alueella 1-11. Sopiva pH riippuu adsorbentista ja sen aktiivisten ryhmien, kuten esimerkiksi karboksyyliyhmiin deprotonaatiosta.<sup>42</sup> Suurin osa adsorbenteista toimii parhaiten pH-alueella 4-6, jolloin adsorbentin funktionaaliset ryhmät ovat deprotonoituneita, mutta REE-ionit ei muodosta hydroksideja.<sup>42</sup> Karboksyyliyhmiin toimivat parhaiten pH-alueella 3-7, koska tätä happamammassa olosuhteissa karboksyyliyhmiin protonoituvat ja tapahtuu ioninvaihtoa H<sup>+</sup>-ionien ja REE-kationien välillä. Toisaalta kun pH > 7, tapahtuu REE-kationien hydrolysoitumista.<sup>48</sup> Jotkut adsorbentit voivat toimia hyvinkin happamissa olosuhteissa:

esimerkiksi Mg-Fe-LDH-Cyanex-272 –adsorbentilla on saavutettu paras La(III)- ja Nd(III)-adsorptio, kun  $\text{pH} = 1$ .<sup>49</sup>

Happamuudella on vaikutusta myös adsorbentin selektiivisyyteen. Esimerkiksi meso- ja mikrohuokoisten silikageelit sopivat LREE-adsorptioon hyvin  $\text{pH}$ :n ollessa 5, kun taas HREE-adsorptio oli voimakkaampaa  $\text{pH}$ :ssa 7.<sup>46</sup> LDH-interkalatoitu selluloosa-nanokomposiitti adsorboi  $\text{Y}^{3+}$  ja  $\text{Ce}^{3+}$  voimakkaammin kuin  $\text{La}^{3+}$   $\text{pH}$ :ssa 2, mutta korkeammassa  $\text{pH}$ :ssa ( $2 < \text{pH} < 7$ )  $\text{Ce}^{3+}$  ja  $\text{La}^{3+}$  voimakkaammin kuin  $\text{Y}^{3+}$ .<sup>47</sup>

MTM- ja TMCS-funktionalisoiduilla mesohuokoisilla silikageeleillä on havaittu, että  $\text{pH}$  vaikuttaa affiniteettiin. Kun jäteveden  $\text{pH}$ :ksi on säädetty 7, HREE-adsorptio on voimakkaampaa, mutta  $\text{pH}$ :ssa 5 LREE-adsorptio on vahvempaa.

### 3.4.3 Matriisin vaikutus

Adsorptiotehokkuuteen vaikuttaa  $\text{pH}$ :n lisäksi myös liuoksen ionit ja niiden pitoisuudet. Esimerkiksi kalsium- ja natriumsuolat voivat parantaa ja sinkki- ja magnesiumsuolat heikentää harvinaisten maametallien adsorptiota.<sup>50</sup> On myös havaittu, että monovalenttisilla ioneilla ei ole suurta vaikutusta lantaanin adsorptioon.<sup>45,51</sup> La-pitoisuuteen verrattuna kymmenkertainen  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - ja  $\text{Al}^{3+}$ -pitoisuudet laskevat La-adsorptiota merkittävästi CLN/SiO<sub>2</sub>-adsorbenttia käytettäessä ja CL-Zn/Al LDH-adsorbenttia käytettäessä noin 10%. Näistä merkittävin kilpaileva adsorbaatti on oletettavasti  $\text{Al}^{3+}$ .<sup>44,47</sup> Eri  $\text{pH}$ -alueilla eri ionit toimivat La-ionin kanssa kilpailevana adsorbaattina. Esimerkiksi matalassa  $\text{pH}$ :ssa tällaisia ovat  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{3+}$  ja  $\text{Pt}^{3+}$ , kun taas korkeammassa  $\text{pH}$ :ssa  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ja  $\text{Zn}^{2+}$ .<sup>46,52,53</sup> On kuitenkin huomioitava, että Lantaanin ionisäde on suurempi kuin raskaiden harvinaisten maametallien ja esimerkiksi skandiumin. Matalampi  $\text{pH}$ , lämpötila ja adsorbaattikonsentraatio suosii LREE-adsorptiota, kun taas HREE-adsorptio on voimakkaampaa  $\text{pH}$ :n, lämpötilan, ja konsentraation kasvaessa.<sup>54</sup>

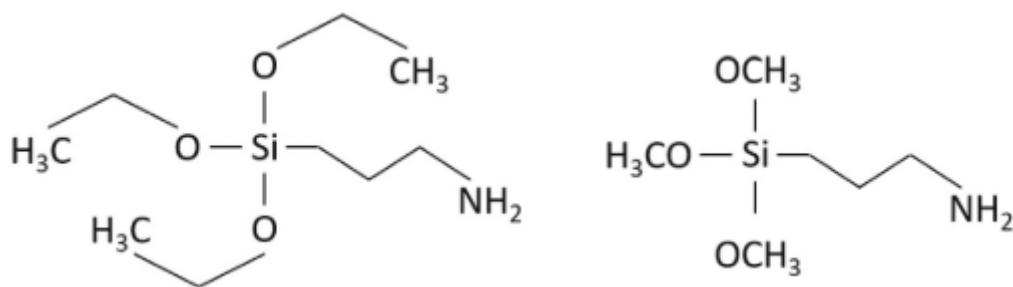
## 4 Metallisiepparit

Harvinaisia maametalleja adsorboituu biosorbentteihin<sup>55,56</sup>, erilaisiin silikageeleihin<sup>46,57-61</sup>, kaoliiniin<sup>62</sup>, bentoniittiin<sup>63</sup>, aktiivihiileen<sup>45</sup>, sekä humushappoon ja mangaanioksideihin<sup>64</sup>. Adsorbenttien rakenne perustuu tavallisesti silika-, hiili-, muovi- tai zeoliittirunkoon, jonka pinnassa on yksi tai useampia metalli-ioneja sitovia funktionaalisia ryhmiä. Käytettäessä biomassaa adsorbenttina puhutaan biosorbentista. Adsorbenttien lisäksi myös ioninvaihtohartseilla voidaan siepata metalleja. Hydrometallurgisen talteenoton kannalta adsorbentteja, biosorbentteja, sekä ioninvaihtohartseja ja -polymeerejä on käytännöllistä kutsua yhteisellä nimellä: metallisieppari.

EDTA- $\beta$ -syklodekstriini<sup>65</sup> on kierrätettävä adsorbentti, jota voidaan käyttää harvinaisten maametallien talteenotossa. EDTA:n rooli on sekä ketjuttaa  $\beta$ -syklodekstriini, että sitoa trivalenttisia REE-ioneja. Maksimaaliset adsorptiopotentiaalit ovat La(III) 0,343; Ce(III) 0,353 ja Eu(III) 0,365 mmol/g.

### 4.1 Silikapohjaiset adsorbentit

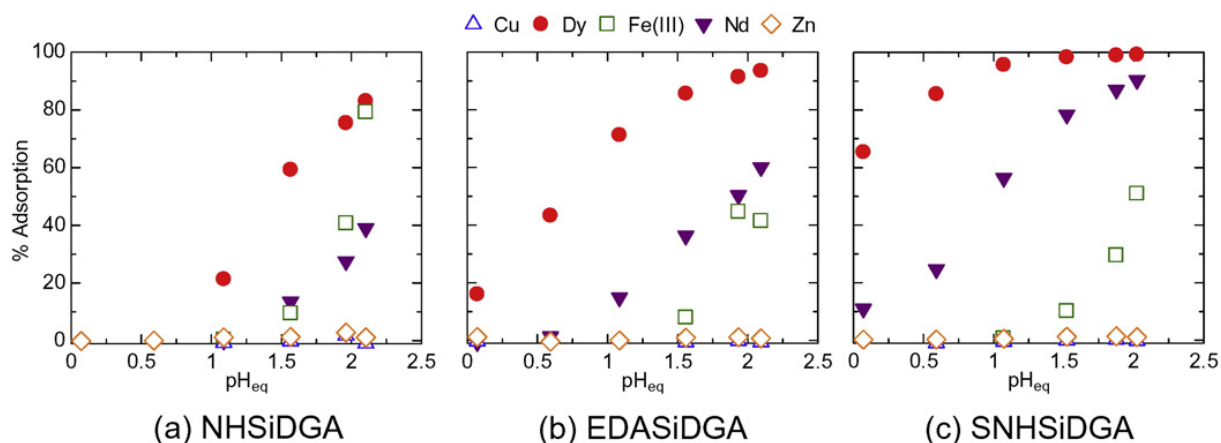
Silikageeli toimii hyvänä alustana ja runkona monenlaisille adsorbenteille. Silikan pintakemiallisia modifikaatioita ja pintaryhmien ja harvinaisten maametallien trivalenttisten ionien välistä vuorovaikutusta on tutkittu runsaasti. Meso-huokoista silikageeliä (huokoskoko 0,015 – 0,040 mm) voidaan käyttää skandiumin erotteluun ja esikonsentroiiniin sellaisenaan<sup>66</sup>. Silikapohjaisten adsorbenttien ominaisuuksia voidaan säätää liittämällä silikarunkoon erilaisia silaaneja modifikaattoriksi tai kytkentäaineeksi.<sup>46,51,67</sup> Tällaisia silaaneja ovat esimerkiksi aminosilaanit, kuten aminopropyylitrietoksisilaani (APTES) ja 3-aminopropyylitrimetoksisilaani (APTMS), joita voidaan käyttää kytkentäaineina<sup>46</sup> sekä diglykoamiset hapot (*diglycoamic acid*) kuten EDASiDGA, SNHSiDGA<sup>58</sup> ja DODGAA<sup>68</sup>. Silikamodifikaattorina voidaan käyttää silaanien lisäksi myös ligandinmuokkaajia, kuten 1-(2-pyridylazo)-2-naftolia (PAN)<sup>53,69-71</sup> tai asetyyliasetonia (acac)<sup>52,53,70,71</sup>. Modifikaattorien funktionaalisten ryhmien lisäksi myös adsorbentin partikkelikoko vaikuttaa adsorbentin tehokkuuteen.<sup>46</sup>



Kuva 9. Aminopropyylitrietoksisilaanin (APTES) ja aminopropyylitrimetoksisilaanien (APTMS) molekyyliarakenteet<sup>52</sup>.

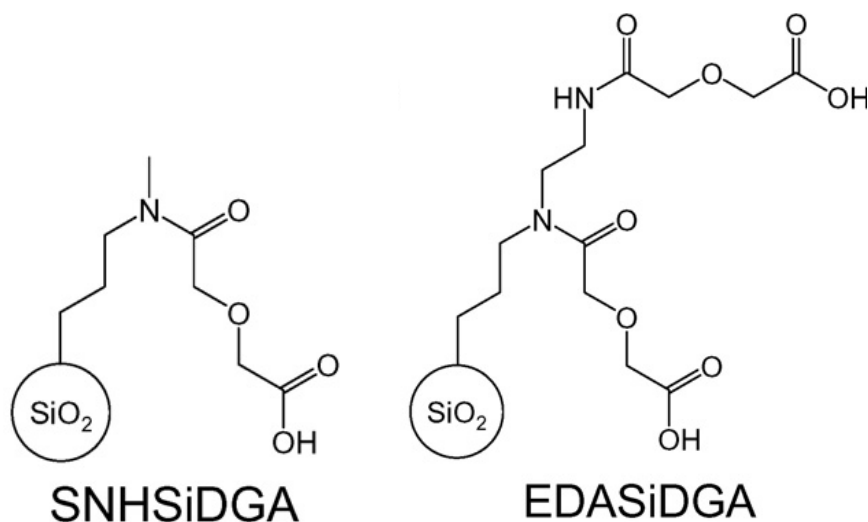
Lupaavia aminosilikageelejä ovat mm. SNHSiDGA ja EDASiDGA<sup>58</sup>, APTES ja APTMS<sup>46</sup>. Diglykoamiinilla funktionalisoiduista silikageeleistä selkeästi paras adsorptio saavutetaan käyttämällä SNHSiDGAa. Erityisesti Dy adsorboituu hyvin SNHSiDGAan pH-alueella 0-2. Myös Nd adsorboituu siihen hyvin lähestyttäessä pH-arvoa 2 alhaalta päin, mutta täällöin myös Fe(III) adsorptio kasvaa nopeasti. Diglykoamiinihappojen eetterihapella on avainasema adsorptiomekanismin kannalta. Tertiääristen amidiryhmien adsorptiokapasiteetti on suurempi kuin sekundaaristen. Karboksyyliiryhmät aiheuttavat adsorptioprosenttiin ja erityisesti selektiivisyyteen pH-riippuvuutta.<sup>58</sup>

EDASiDGA on myös lupaava adsorbentti, erityisesti raskaille harvinaisille maametalille<sup>72</sup>. Sen adsorptiokapasiteetti  $Q_m$  on lantanoideille 0,0750 – 0,148 mmol/g. Se saavuttaa yli 70-prosenttisen Dy-adsorption lyhyessä ajassa (alle 30 min), kun pH-arvo on 1 ja Dy-pitoisuus 1 mmol/L. Desorptio EDASiDGAsta riippuu haposta ja happokonsentraatiosta. Rikkihappo on hieman tehokkaampi kuin vetykloridihappo, mutta molemmilla saavutetaan yli 90-prosenttinen desorptio happokonsentraatiossa 1 mol/L.



Kuva 10. NHSiDGA, EDASiDGA ja SNHSiDGA adsorbtioiden vertailua eri pH-alueilla<sup>58</sup>

Kuvasta 10 nähdään, että SNHSiDGA on varsin selektiivinen pH-alueella 0,5 – 1. Erityisesti se soveltuu dysprosiumin talteenottoon happamissa olosuhteissa.

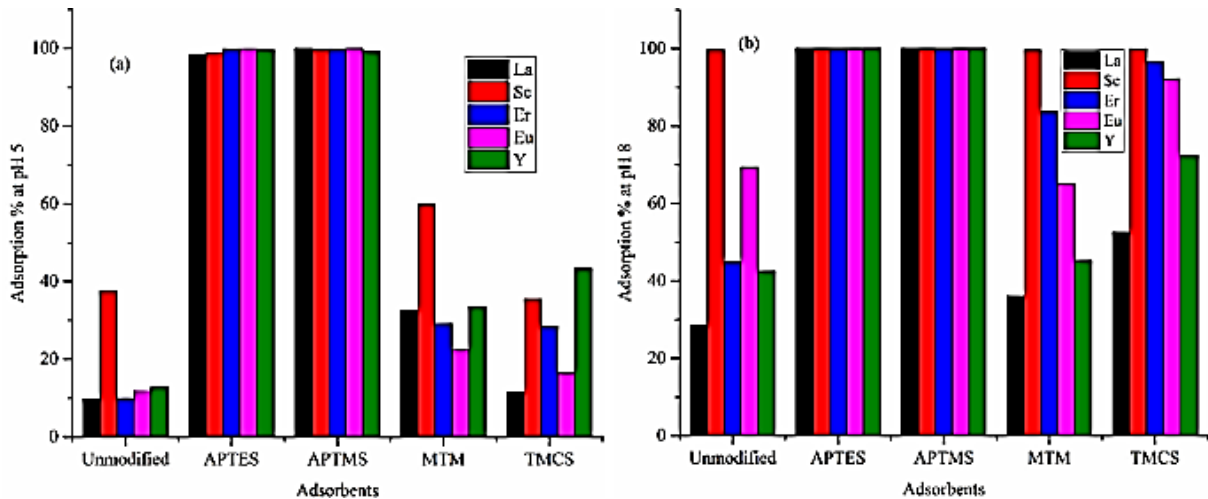


Kuva 11. SNHSiDGA:n ja EDASiDGA:n rakenteet<sup>58</sup>

Taulukko 2. Silikapohjaisia sieppareita

Sieppari	funktionaaliset ryhmät	lähde
EDASiDGA	karboksyyli, amidi, eetteri	58
SNHSiDGA	karboksyyli, amidi, eetteri	58
DODGAA	karboksyyli, amidi, eetteri	68
APTES	amino, etoksi	46
APTMS	amino, metoksi	46
MTM	metoksi, metyyli	46
TMCS	metyyli, kloori	46
PAN	pyridiini, atso, hydroksyyli	46

Meso- ja mikrohuokoisten APTES-, APTMS-, MTM- ja TMCS-funktionalisoidujen silikageelien vertailussa APTES- ja APTMS-funktionalisoidut silikageelit ovat osoittautuneet tehokkaimmiksi REE-sieppareiksi pH:ssa 5 ja 8. Skandium adsorboituu lähes täydellisesti pH:ssa 8 kaikilla neljällä, minkä lisäksi myös funktionalisoimattomalla silikalla. MTM- ja TMCS-funktionalisoidujen silikageelien HREE-affiniteetti kasvoi lämpötilan noustessa 23°C:sta 45°C:een.



Kuva 12. Meso- ja mikrohuokoisten funktionalisoitujen ja funktionalisoimattoman silikageelin adsorptiotehokkuudet pH:ssa 5 (a) ja 8 (b).<sup>46</sup>

#### 4.2 Hiili adsorbenttina

Aktiivihiiltä ja hiilinanoputkia voidaan käyttää adsorbentteina joko sellaisenaan<sup>56</sup>, funktionalisoituna<sup>73</sup> tai osana silikakomposiittiadsorbentteja<sup>67</sup>. Moniseinäiset hiilinanoputket (MWCNT) ovat negatiivisesti varautuneita pH-alueella 3-6.<sup>42</sup> Käsittelemällä hiiltä (aktiivihiili, biohiili, hiilinanoputki) hapolla, hiilen pintaan muodostuu karboksyyliiryhmiä.<sup>73</sup> Eräs tällainen happokäsittely on 24 h refluksointi lämpötilassa 50°C käyttäen happona H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> massasuhteessa 3:2. Muodostuneet karboksyyliiryhmät toimivat kiinnitysalustana funktionalisoiville yhdisteille, kuten APTES:lle.<sup>73</sup>

Harvinaiset maametallit adsorboituvat (happokäsitellyn) hiilen karboksyyliiryhmiin<sup>73</sup>. Alemmassa pH:ssa esimerkiksi samarium (Sm) sitoutuu karboksyyliiryhmään metallikationina Sm<sup>3+</sup>, mutta pH:n noustessa esiintyy karboksyyliiryhmään sitoutunutta samarium-karbonaattikompleksi-ioniä [Sm(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, joka on oletettavasti stabiilimpi.<sup>73</sup>

Myös niin kutsuttuja biosorbentteja, eli erilaisia adsorbenttina käytettäviä biomassoja voidaan hiiltää. Eräs esimerkki on viherlevien kuivaaminen ja hiiltäminen, jolloin pintaan muodostuneet karboksyyliiryhmät toimivat sopivalla pH-alueella adsorbenttina.<sup>74</sup>

Biosorbenttien lisäksi hiiliadsorbenttin raaka-aineena voidaan käyttää kierrätysmateriaaleja, kuten pyrolysoitua auton rengasta.<sup>50</sup> Vertailtaessa aktiivihiiltä, fosfiinifunktionalisoitua aktiivihiiltä, kaupallista hiilenmustaa, fosfiinifunktionalisoitua hiilenmustaa ja



kierrätysrenkaasta saatua hiilenmustaa, havaittiin kierrätetystä autonrenkaasta tuotettu hiilenmusta parhaaksi erityisesti käytettäessä suurempia adsorbenttimääriä. Tämän materiaalin käyttöä rajoittaa sen huono syklinen kestävyys.<sup>50</sup> Myös esimerkiksi trifenyylifosfiinilla funktionalisoitu nanohuokoinen hiili on tehokas adsorbentti Dy ja Nd-talteenottoon ja sen kapasiteetti on 335-344 mg/g.<sup>75</sup>

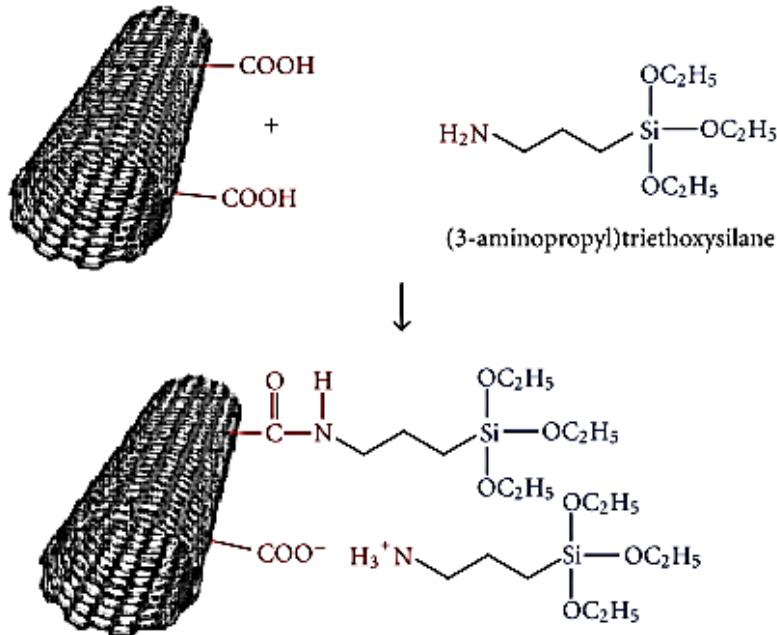
Hiiltä, kuten aktiivihiihtä, voi funktionalisoida monin tavoin. AC-silP on hybridimateriaali, jossa on aktiivihiihtä, silikaa ja PAN:ia. Sen tehokkuus adsorbenttina ei riipu pinta-alasta.<sup>45</sup>

### 4.3 Nanokomposiitit ja hybridimateriaalit

Hybridimateriaaleilla tarkoitetaan adsorbentteja, joissa on yhdistelty erilaisten orgaanisten ja epäorgaanisten adsorbenttien ominaisuuksia.<sup>42</sup> Tyypillisesti hybridimateriaalit rakentuvat hiilitai silikarunkoon, mutta varsinkin hiilinanoputkien ja nanosilikan yhdistäminen hybridimateriaaliksi lisää mahdollisuuksia erilaisten funktionaalisten ryhmien liittämiseen.<sup>67</sup> Polypropyleeniin voidaan kiinnittää moniseinäisiä hiilinanoputkia (MWCNT) sekä silaanifunktionalisoituna että ilman funktionalisointia.<sup>76</sup>

Hyviä hybridimateriaaleja on valmistettu yhdistämällä APTES, aktiivihiihi, nano-silika ja PAN<sup>45</sup>. Tässä adsorbentissa hyödynnetään aktiivihiihen makro-, meso- ja mikrohuokosia, joihin nano-silika, APTES ja PAN sijoittuvat. Aktiivihiihigranulaattien vaikutus on huomattava, kuten taulukosta 3.5.1 nähdään. Adsorptiokokeet suoritettiin pH:ssa 4 ja 5. Tasapaino saavutettiin lantaanille molemmilla menetelmillä 30 minuutissa, yttriumille aktiivihiihen kanssa 30 minuutissa, mutta ilman aktiivihiihtä 120 minuutissa ja skandiumille aktiivihiihen kanssa 1440 minuutissa ja ilman aktiivihiihtä 480 minuutissa. Skandiumin osalta menetelmä on siis huomattavan hidas, mutta toisaalta adsorptiokapasiteetti on hyvä. Tutkimuksessa kokeiltiin eri yhdistelmiä siten, että APTES, nanosilika ja aktiivihiihi jätettiin vuoroin pois, mutta paras adsorptiotulos harvinaisille lähes kaikille harvinaisille maametalleille saavutettiin kun kaikki em. komponentit sekä PAN oli käytössä. Adsorbenttien valmistusmetodi vaikutti tulokseen. Kun adsorbentti valmistettiin yksinkertaisesti lisäämällä PAN-liuos aktiivihiihen, APTES:n ja nanosilikan tolueeniseokseen, saatiin huonompia tuloksia kuin evaporaatiomenetelmällä valmistetulla adsorbentilla. Evaporaatiomenetelmässä<sup>70</sup> silika funktionalisoidaan 10% silaanilla tolueenissa, minkä jälkeen sekoitetaan 72 tuntia typpiatmosfäärissä. Suodatuksen, pesun ja kuivatuksen (100 °C, 24 tuntia) jälkeen funktionalisoitua silikaa lisätään 0,2 mas-

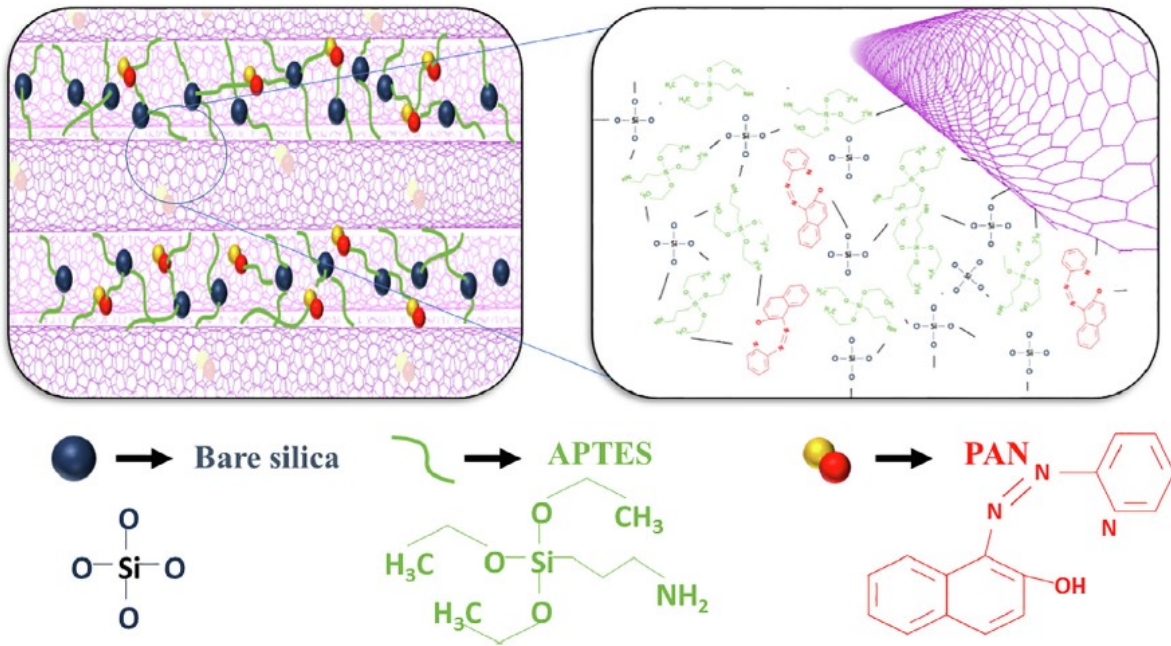
sa-% PAN-asetoniliuos ja 1 g asetyyliasetonia 30 mL:ssa metanolia. Tätä seuraa noin 3-4 -tuntinen haihdutus ja kuivaus huoneenlämmössä.



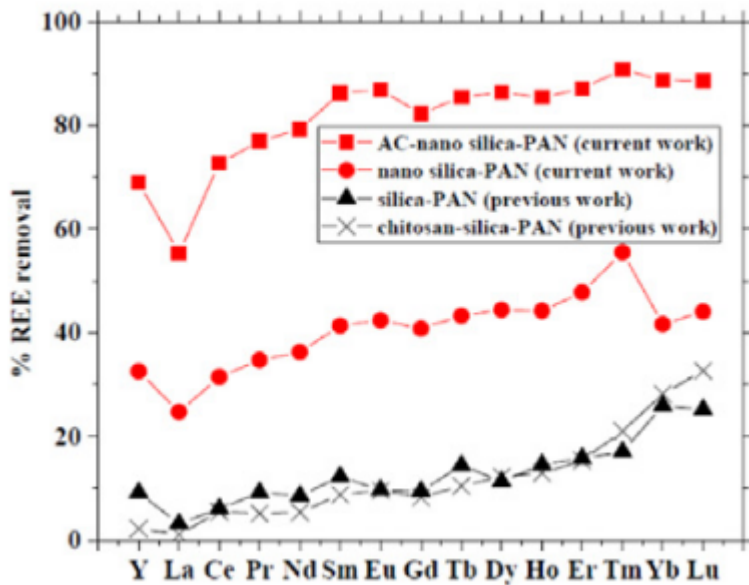
Kuva 13. APTES:n liittäminen happokäsitelyyn hiilinanoputkeen<sup>73</sup>

Kuvissa 13 ja 14 nähdään, kuinka hiilinanoputkiin voidaan liittää silaaneja. Aktiivihiihisiappareiden tapaan hiilinanoputkisiappareidenkin komponentteina voi olla myös nanosilika, APTES ja PAN. APTES toimii kytkentäaineena (coupling agent) hiilinanoputken ja nanosilikan välillä ja PAN on koordinaatioligandi. Adsorbentteja voidaan valmistaa joko yksi- tai moniseinäisistä hiilinanoputkista.

Hiilinanoputkien avulla saadaan selektiivisiä REE-adsorbentteja, jolloin Ca<sup>2+</sup> ja Mg<sup>2+</sup> eivät adsorboidu. Yksiseinäisiä hiilinanoputkia käyttäessä on suositeltavaa käyttää ”one-pot”-synteesiä ja moniseinäisiä hiilinanoputkia käytettäessä askel-askeleelta –synteesiä<sup>67</sup>. Moniseinäisillä hiilinanoputkilla (MWNT-silika-PAN) voidaan viisinkertaistaa (verrattuna silika-PAN) harvinaisten maametallien jakaantumiskerroin (0,5-1 L/g → 1-5 L/g). Hiilinanoputket (CNT-PAN) kasvattaa myös Sc-selektiivisyyttä verrattuna aktiivihiiileen (AC-PAN) ja muihin adsorbentteihin. Hiilinanoputket ovatkin lupaava adsorbentin rakenneosa erityisesti skandiumin erottamiseen muista harvinaisista maametalleista.<sup>67</sup>



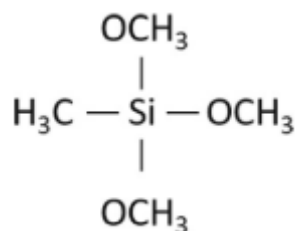
Kuva 14. hiilinanoputkien, APTES:n ja PAN:n muodostama verkosto<sup>67</sup>



Kuva 15. PAN-menetelmien tehokkuuden vertailua<sup>45</sup>.

APTES eli 3-aminopropyyli-trietoksysilaani ja APTMS eli 3-aminopropyyli-trimetoksysilaani ovat lupaavia silikageelimodifikaattoreita myös kitosaani-silika –hybridiaisorbenteille<sup>46</sup>. Adsorptioaikaa voidaan lyhentää ja pH-arvoa laskea kun käytetään APTES/MTM-funktionalisoitua silika-kitosaani hybridirakeita yhdessä immobilisoidun PAN:n (1-(2-pyridylazo) 2-naftolin) kanssa<sup>53</sup>. Näin voidaan adsorboida harvinaisia maametalleja suoraan

happamista kaivosvesistä jopa 1-5 minuutin adsorbti ajalla. Kitosaanin ominaisuuksilla on myös merkitystä. Sigma Aldrichin ravun kuoresta valmistama korkean viskositeetin Poly-1,4- $\beta$ -D-glukopyranosamiini-kitosaani (tässä C2) on osoittautunut paremmaksi kuin saman valmistajan Poly-D-glukoosiamiini-kitosaani. Pienissä pitoisuuksissa MTM-C2-Acac on ideaali HREE-adsorbentti. APTES-C2-PAN ja MTM-C2-PAN ovat parhaimmillaan suuremmissa pitoisuuksissa.<sup>53</sup>



Kuva 16. Trimetoksimetyylisilaanin (MTM) molekyyli rakenne<sup>52</sup>.

LDH (*Layered double hydroxide*) interkalatoitu selluloosa-nanokomposiitti on kiteinen, levyäinen materiaali, joka kykenee sieppaamaan  $\text{Y}^{3+}$  -,  $\text{La}^{3+}$  -, sekä  $\text{Ce}^{3+}$  -ioneja 90-100 mg/g ja saavuttaa tasapainon 10 minuutissa. Sen adsorptio on endotermistä ja spontaania, ja se kestää käytössä ainakin viisi sykliä, minkä jälkeen adsorptiopotentiaali heikkenee hieman. Se on myös varsin selektiivinen  $\text{Y}^{3+}$  -,  $\text{La}^{3+}$  -, sekä  $\text{Ce}^{3+}$  -ioneille.<sup>47</sup>

#### 4.4 Magneettiset adsorbentit

Magneettisia adsorbentteja on kehitetty sekä anionien että kationien poistamiseen vedestä ja jätevedestä<sup>77</sup>. Gupta, Agarwal ja Saleh<sup>78</sup> ovat kehittäneet magneettisen adsorbentin Cr(III) poistamiseksi vedestä. Heidän tutkimuksessaan moniseinäisiä hiilinanoputkia (MWCNT) pinnoitettiin raudan oksideilla, jotta adsorbentille saataisiin magneettisia ominaisuuksia. Magneettinen adsorbentti voidaan kerätä liuoksesta talteen magneetin avulla, mikä helpottaa oleellisesti adsorbentin käyttöä.<sup>78</sup>

Oletettavasti maghemiitti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja/tai magnetiitti ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) muodostavat magneettisen faasin, jotka SEM-kuvien perusteella luovat nanokokoisia rautaoksidiryppäitä hiilinanoputkien pinnoille. Tällainen magneettinen komposiittiadsorbentti on tuottanut hyviä tuloksia Cr(III)-adsorptiossa. Sen adsorptioteho riippuu pH:sta ja kontaktiajasta. Paras Cr(III)-adsorptio on

saavutettu pH-alueella 5-6. Magneettisia komposiittiadsorbentteja voi käyttää esimerkiksi käänteisosmoosilaitteistojen (RO) metallinsieppaukseen.<sup>78</sup>

#### 4.5 Desorptio

Yleensä desorptio eli REE-ionien vapauttaminen ja adsorbenttien regeneraatio suoritetaan 0,01-2 mol/L mineraalihapoilla<sup>42</sup>, tavallisesti 1 mol/L mineraalihapoilla kuten HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>58</sup> tai HNO<sub>3</sub>. Esimerkiksi 1 mol/L HNO<sub>3</sub>-pesu 15 min kontaktiajalla on tehokkaaksi todettu desorptiomenetelmä.<sup>45</sup> Desorptio hapolla perustuu ioninvaihtomekanismiin, jossa H<sup>+</sup>-ionit korvaavat adsorboituneita REE-ioneita.<sup>58</sup> Moniseinäisiin, happokäsiteltyihin hiilinanoputkiin (MWCNT) adsorboituneet Dy-ionit desorptoituivat 70%:sesti kun pH laski 4:stä 1,55:een. La-ionien desorption havaittiin kasvavan hieman hitaammin pH:n laskiessa. Molempien ionien desorptio oli hyvin vähäistä (0-2%) pH-alueella 5-4.<sup>79</sup>

Desorptioon ei aina tarvita happoa. Esimerkiksi savipartikkelin negatiivisesti varautuneisiin rakenteisiin adsorboituneet trivalenttiset REE-ionit voidaan helposti vapauttaa ioninvaihtomekanismilla käyttäen monovalenttien kationien suolaliuoksia. Ammoniumsulfaatti (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soveltuu tähän tarkoitukseen hyvin.<sup>80</sup> Ammoniumsulfaatin käyttö vaatii happamat olosuhteet (pH 3-4) ja sopivan lämpötilan (< 50 °C), jotta hydrolyysiä ei tapahtuisi. Tällä menetelmällä REE-ionit saatiin erotettua savimineraaleista alle viidessä minuutissa. REE-ionien desorptioissa on eroja. Esimerkiksi Pr-ionien desorptio oli noin 20 %-yksikköä vähäisempää kuin Nd-ioneilla. Tb-ionien desorptio saavutti yli 90%:n desorptiotason jo 0,5 M ammoniumsulfaatilla, kun taas Er-ionien desorptio oli parhaimmillaankin alle 60% ja toisella savimineraalilla Er-ionien desorptiotaso jäi 20%:iin. Alempi lämpötila (25 vrt. 50 °C) ja pH (3 vrt. 5) vaikuttivat positiivisesti desorptioon. Sekoituksen kierrosnopeudella (130 vrt. 400 vrt. 900 kierrosta/min) ei ollut juurikaan vaikutusta.<sup>81</sup>

Desorptioon voidaan käyttää myös kelatointiaineita, kuten EDTA ja tiourea. Esimerkiksi magneettisten adsorbenttien desorbenttina on käytetty happamoitua 0,5 mol/L tioureaa, jotta vahvojen happojen mahdollisilta reaktioilta komposiittia magnetisoivan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:n kanssa vältyttäisiin.<sup>82</sup>

## KOKEELLINEN OSA

Kokeellisessa osassa tutkittiin metallisieppareiden kykyä siepata elektroniikkajätteen magneettien sisältämiä harvinaisia maametalleja praseodyymiä, neodyymiä, samariumia, terbiumia ja dysprosiumia. Loppuvaiheessa mitattiin lantaania, ceriumia, neodyymiä, samariumia, terbiumia, dysprosiumia erbiiumia ja lutetiumia. Tutkimuksessa tarkastellut prosenttiosuudet on laskettu ainemäärän mukaan, sillä massaerot vääristävät tulosten intuitiivista tulkintaa raskaampien harvinaisten maametallien, kuten dysprosiumin ja terbiumin hyväksi.

### 5 Laitteisto, reagenssit ja näytteet

Synteettiset REE-näytteet ja standardiliuokset valmistettiin käyttäen alkuaineiden Pr, Nd, Sm, Tb ja Dy Perkin Elmer Pure –standardiliuoksia, kukin pitoisuudeltaan 1000 µg/mL, 2% HNO<sub>3</sub>-taustassa. Lisäksi käytettiin typpihappoa, vetykloridihappoa, rikkihappoa ja ammoniakkaa taustan ja pH:n säätämiseen. Tutkittavia metallisieppareita olivat SiliaMetS AMPA, Diamine, Triamine, TAAcOH, TAAcONa sekä Lewatit TP260

Taulukko 3. ICP-OES laiteparametrit

RF-teho	1500 W
Näytteen syöttönopeus	1,5 ml / min
Plasmakaasun virtausnopeus	8,0 l / min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l / min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l / min

Alkuaineanalyysit suoritettiin Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES –laitteistolla käyttäen taulukossa 3 listattuja laiteparametrejä ja taulukon 6 mittausparametrejä. Muita käytettyjä laitteita olivat pH:n säätämisen yhteydessä käytetty Thermo Orion model 420 pH-mittari, sekä ultrapuhtaan veden valmistamiseen käytetty ELGA Purelab Ultra-laitteisto.

Taulukko 4. Käytetyt reagenssit

Reagenssi	Valmistaja	Pitoisuus
HNO <sub>3</sub>	Honeywell	n. 65 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Honeywell	n. 96 %
HCl	Honeywell	n. 37 %
NH <sub>3</sub>	ei tiedossa	5 M
Metallien standardiliuokset	Perkin Elmer	1000 µg/ml

Tutkimuksessa käytetyt reagenssit ovat listattuna taulukossa 4. Ammoniakkiliuos 5 M oli laboratoriomestarin valmistama laimennos, josta tehtiin pH:n säätämistä varten aina tuoret laimennokset 0,5 M ja 0,05 M.

Taulukko 5. Käytetyt metallisieparit

Sieppari	Valmistaja	Muoto
SiliaMetS AMPA	SiliCycle	jauhemainen
SiliaMetS TAAcOH	SiliCycle	jauhemainen
SiliametS Diamine	SiliCycle	jauhemainen
SiliametS Triamine	SiliCycle	jauhemainen
Lewatit TP 260	Sigma-Aldrich	granula



Kuva 17. Käytettyjä lantanoidien standardiliuoksia.

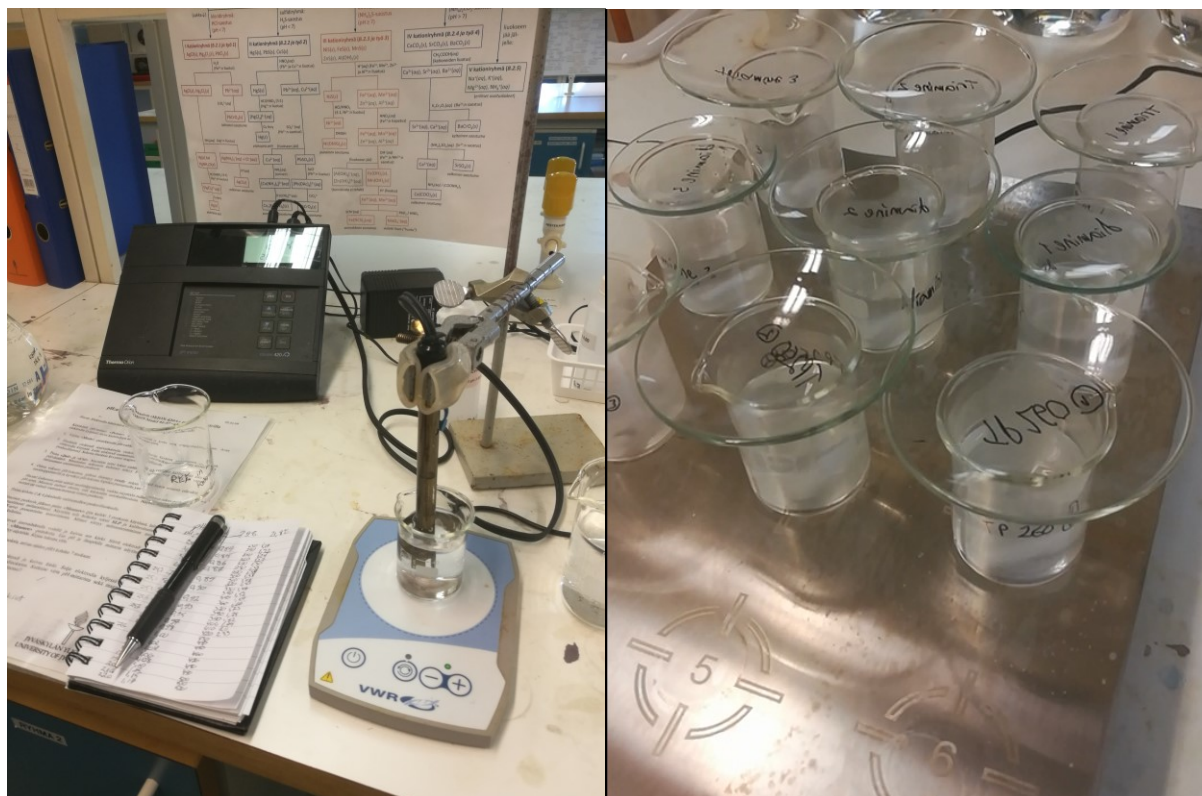


## 6 Metallinsieppaus

### 6.1 Menetelmän kuvaus

Metallisieppareitten REE-sieppauskykyä testattiin liuoksella, joka sisälsi kutakin REE:tä noin 1 mmol/L. Happotaustana noin 0,1 M typpihappo. Ensimmäisessä kokeessa selvitettiin kuinka paljon kukin sieppari sitoi harvinaisia maametalleja pH-arvoilla 3, 4 ja 5. Happamuutta säädettiin 5 M, 0,5 M ja 0,05 M ammoniakki-liuoksilla ja pH:n muutosta seurattiin Thermo Orion model 420 pH-mittarilla. Rinnakkaisnäytteitä ei käytetty, mikä altistaa menetelmän virheille, mutta toisaalta mahdollistaa useamman pH-arvon ja siepparin käytön. Näin saadaan haarukoitua enemmän erilaisten osatekijöiden, kuten pH:n ja happotaustojen vaikutusta.

Sieppauskokeissa punnittiin kutakin 50 mg siepparia omiin 50 mL keitinlaseihinsa. 1 mmol/L REE-liuosta pipetoitiin 25 mL keitinlasiin, säädettiin pH. Näytteitä sekoitettiin magneettisekoittajalla 24 tuntia, minkä jälkeen suodatettiin Whatman 41 –suodatinpaperin läpi 100 mL mittapulloon. Suodatinpaperi huuhdeltiin runsaalla määrällä ELGA:a, minkä jälkeen väkevöitiin 1 mL väkevää typpihappoa. Liuoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön (n. 21°C) ennen merkkintäyttöä.



Kuva 18. Vasemmalla pH:n säätöä ja oikealla siepparit magneettisekoituksessa.



Alkuainemittaukset suoritettiin Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES –laitteistolla. Standardiliuosten konsentraatiot olivat 0,1; 1 ja 10 mg/L. Lantanoidien mittausaallonpituudet, toteamisraja (LOD) ja määrittäysraja (LOQ) ovat listattuna taulukossa 6.

Taulukko 6. Menetelmän mittausaallonpituudet sekä toteamis- ja määrittäysrajat.

alkuaine	mittausaallonpituus nm	kalibrointialue mg/L	LOD mg/L	LOQ mg/L
La	408,672	0,1-10	0,020	0,067
Ce	413,764	0,1-10	0,021	0,069
Pr	422,293	0,1-10	0,001	0,003
Nd	406,109	0,1-10	0,012	0,039
Sm	359,26	0,1-10	0,014	0,048
Tb	350,917	0,1-10	0,015	0,050
Dy	353,17	0,1-10	0,011	0,036
Er	337,271	0,1-10	0,012	0,039
Lu	261,542	0,1-10	0,016	0,053
Fe	238,204	0,2-20	0,158	0,526
B	249,677	0,1-10	0,054	0,180

Taulukosta 6 nähdään, että mittausmenetelmän toteamis- ja määrittäysrajat ovat lantanoidien osalta erittäin pieniä.

Ensimmäisessä sieppauskokeessa haarukoitiin viiden eri siepparin soveltuvuutta magneeteissa yleisesti esiintyvien harvinaisten maametallien talteenottoon. Lisäksi kutakin siepparia testattiin kolmella eri pH-arvolla: 3, 4 ja 5.

Taulukosta 7 nähdään, että pH 4 ja 5 tuottivat merkittävästi parempia tuloksia kuin pH 3. Sieppaustehossa oli myös selviä eroja. SiliametS Diamine sieppausteho oli niin heikko, että poistuma jäi alle määrittäysrajan. Sen sijaan Lewatit TP260 osoittautui sieppausteholtaan hyväksi, ja SiliametS AMPA ja SiliametS TAAcONa kohtalaisiksi ja LREE/HREE – erotuskyvyltään lupaaviksi.

Taulukko 7. Eri sieppareiden sieppausteho prosentteina pH-arvoilla 3, 4 ja 5 HNO<sub>3</sub>-taustassa.

sieppari	pH	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	yhteensä	yksikkö
Triamine	3	1,15	0,86	2,61	6,96	1,73	2,79	%
Triamine	4	3,45	3,51	5,43	11,39	4,55	5,83	
Triamine	5	1,95	1,75	3,70	8,89	2,76	3,95	
Diamine	3	-	-	1,83	7,46	0,97	2,15	
Diamine	4	-	-	1,08	4,90	-	1,01	
Diamine	5	-	-	1,59	5,74	0,55	1,56	
TP260	3	16,88	16,58	24,21	30,64	30,90	24,28	
TP260	4	21,28	21,14	28,72	34,85	35,34	28,70	
TP260	5	26,21	25,89	32,59	36,45	37,64	32,10	
TAAcONa	3	8,90	9,72	15,62	17,36	17,12	13,99	
TAAcONa	4	10,32	11,82	19,08	21,81	20,03	16,92	
TAAcONa	5	10,62	12,02	19,66	21,58	20,51	17,18	
AMPA	3	6,27	5,86	11,66	14,68	15,44	11,06	
AMPA	4	10,28	10,30	17,01	22,40	21,97	16,76	
AMPA	5	9,09	8,97	16,04	21,07	21,41	15,70	

Eri happotaustojen vaikutusta sieppaustehoon tutkittiin testaamalla parhaaksi havaittuja sieppareita 0,1 M vetykloridihappo- ja 0,1 M rikkihappotaustoissa pH:ssa 4. Happamuuden säätö suoritettiin samalla tavalla kuin edellisessä kokeessa.

Taulukko 8. Eri sieppareiden sieppausteho prosentteina, eri happotaustoissa pH-arvolla 4

Sieppari	Happo	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	yhteensä	yksikkö
TAAcOH	HCl	23,58	25,65	31,06	29,27	29,79	27,79	%
TAAcOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19,21	21,08	27,76	24,76	26,95	23,86	
TP260	HCl	31,83	29,97	34,09	35,11	37,89	33,70	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,07	29,14	31,52	33,08	35,54	31,81	
Diamine	HCl	0,00	0,00	2,07	0,00	1,12	0,63	
Diamine	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,07	
TAAcONa	HCl	7,76	6,51	15,94	14,32	16,16	12,02	
TAAcONa	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,30	5,99	13,89	11,73	14,86	10,24	

Seuraavaksi tutkittiin kuinka suuren osan liuoksen ioneista sieppari kykenee poistamaan liuoksesta. Tämä suoritettiin käyttämällä konsentraatioita, joissa harvinaisten maametallien yhteenlaskettu kokonaispitoisuus alittaa edellisessä mittauksessa määritetyn latauskapasiteetin. Edellisessä kokeessa tehdystä liuoksesta tehtiin TP260:lle 1/5 -laimennos, Diamine:lle 1/100 -laimennos ja TAAcONa:lle 1/10 -laimennos. Sieppauskokeen pH-arvoksi säädettiin 4.

Taulukko 9. Sieppareiden sieppaustehoja eri happotaustoissa pH:ssa 4, pienet ainemäärät

Sieppari	Happo	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	yhteensä	yksikkö
TP260	HNO <sub>3</sub>	88,19	89,67	92,52	94,52	95,13	91,92	%
TP260	HCl	76,42	74,52	87,53	89,38	91,12	83,58	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70,14	68,79	83,57	87,00	89,02	79,44	
Diamine	HNO <sub>3</sub>	82,50	82,96	83,73	83,16	83,48	83,15	
Diamine	HCl	82,71	84,70	85,38	84,04	84,34	84,22	
Diamine	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	79,15	80,28	80,56	79,35	80,10	79,88	
TAAcONa	HNO <sub>3</sub>	92,47	93,09	91,09	91,17	91,35	91,86	
TAAcONa	HCl	90,30	91,27	88,75	88,62	91,12	90,03	
TAAcONa	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84,61	85,78	86,75	87,59	88,21	86,55	

SiliametS Diaminen sieppaustehossa ei havaittu riittävän suuria eroja eri happotaustojen välillä, jotta kokeita sen kanssa olisi jatkettu. Rikkihappotausta oli sieppaustehon kannalta huonoin ja typpihappotausta SiliametS Diaminea lukuunottamatta paras. Kokeita eri happotaustojen kanssa päätettiin jatkaa.

## 6.2 pH-arvon vaikutus

Koska ensimmäisessä kokeessa havaittiin korkeamman pH:n tuottavan parempia tuloksia, koe uusittiin, käyttäen nyt pH-arvoja 5, 6 ja 6,5. Samalla kokeiltiin happotaustan vaikutusta: kutakin siepparia ja pH-arvoa kokeiltiin 0,1 M typpihappo-, 0,1 M vetykloridihappo- ja 0,1 M rikkihappotaustassa.

Taulukko 10. Sieppareiden sieppaustehoja  $\mu\text{mol/g}$  eri happotaustoissa pH-arvoilla 5 - 6,5

	happo	pH	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	yhteensä	yksikkö
AMPA	HNO <sub>3</sub>	5	107	75	111	138	146	577	$\mu\text{mol/g}$
AMPA	HNO <sub>3</sub>	6	96	63	109	137	152	556	
AMPA	HNO <sub>3</sub>	6,5	127	84	139	174	199	724	
TP260	HNO <sub>3</sub>	5	213	149	177	189	197	926	
TP260	HNO <sub>3</sub>	6	236	168	197	211	218	1029	
TP260	HNO <sub>3</sub>	6,5	195	136	164	174	178	847	
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	5	74	61	107	115	123	480	
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	6	86	67	117	127	139	536	
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	6,5	125	93	165	185	209	777	
AMPA	HCl	5	73	50	90	108	122	442	
AMPA	HCl	6	83	59	97	121	138	498	
AMPA	HCl	6,5	92	61	113	141	169	575	
TP260	HCl	5	181	128	157	171	185	821	
TP260	HCl	6	222	158	192	200	214	987	
TP260	HCl	6,5	258	186	216	223	238	1121	
TAAcOH	HCl	5	72	61	107	108	116	463	
TAAcOH	HCl	6	90	75	121	128	138	551	
TAAcOH	HCl	6,5	143	112	177	194	215	842	
AMPA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	100	73	109	119	132	533	
AMPA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	95	67	112	123	145	542	
AMPA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,5	105	75	122	140	164	607	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	206	150	176	181	195	909	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	220	160	190	197	209	976	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,5	245	178	216	212	226	1078	
TAAcOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	93	80	115	119	124	531	

Taulukosta 10 nähdään, että vain Lewatit TP 260 ylittää yli 1 mmol/g. Toisaalta SiliaMetS AMPA on erottelukyvyltään parempi.

### 6.3 Matriisin vaikutus

Neljännessä kokeessa sieppareiden toimintaa testattiin liuksesta jonka REE-pitoisuudet olivat pienempiä, mutta taustaan on lisätty runsaasti booria ja rautaa. Harvinaisten maametallien kokonaispitoisuus ja sen suhde boori- ja rautapitoisuuksiin mitoitettiin vastaamaan magneettijäteliuosta. Happotaustoina käytettiin typpi- ja vetykloridihappoja pH:ssa 4 ja 6. Kontrolliksi suodatettiin yksi näyte, jossa ei ollut lainkaan siepparia.

Taulukko 11. Poistuma-% rauta-boori –matriisista typpi- ja vetykloridihapoilla pH-arvoilla 4 ja 6

sieppari	happotausta	pH	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	B	Fe
ei siepparia	HNO <sub>3</sub>	6	10,4	11,9	16,8	16,3	19,8	3,2	99,2
TP260	HNO <sub>3</sub>	4	91,2	91,0	93,9	95,1	95,7	4,9	94,8
TP260	HNO <sub>3</sub>	6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	1,8	99,9
AMPA	HNO <sub>3</sub>	4	27,3	26,9	36,5	40,4	43,2	4,5	95,6
AMPA	HNO <sub>3</sub>	6	84,2	84,0	90,8	92,0	92,8	-	100,0
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	4	26,2	26,5	29,5	24,4	24,5	-	99,4
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	6	86,6	88,0	93,1	93,6	94,0	-	100,0
TP260	HCl	4	87,7	87,4	91,5	93,1	88,4	0,4	83,1
TP260	HCl	6	100,0	100,0	99,9	99,9	94,1	-	100,0
AMPA	HCl	4	20,3	20,3	29,9	33,5	32,9	0,3	90,9
AMPA	HCl	6	69,8	69,9	79,4	81,3	77,4	-	99,7
TAAcOH	HCl	4	35,1	35,3	45,0	41,1	38,3	-	99,5
TAAcOH	HCl	6	89,3	91,2	95,3	95,4	89,9	1,9	99,9

Taulukosta 11 nähdään, että pH:ta säädettäessä muodustuu runsas rautasaostuma. Ilman siepparia pH-arvolla 6 dysprosiumista poistui lähes 20 %, kun taas praseodyymistä vain noin 10 %. Ero on huomattava. Voimakkaan saostumisen vuoksi oli vaikea määrittää, mikä osuus

harvinaisten maametallien poistumasta johtuu keraosaostumasta ja mikä sieppareista, joten koe uusittiin pienillä muutoksilla.

Viidennessä kokeessa liuos suodatettiin heti pH:n säädön jälkeen, ennen siepparin lisäämistä. Referenssiksi molempia happotaustoja ja pH-arvoja käytettiin myös ilman siepparia. Menetelmä toimi rautasaostuman poistossa tehokkaasti käytettäessä pH-arvoa 6. Sen sijaan pH:ssa 4 suodattimeen jäi vain hieman rautasaostumaa, mutta sieppauskokeen aikana saostumaa kertyi runsaasti siepparigranuloiden pinnalle.

Taulukko 12. Poistuma rauta-boori –matriisista typpi- ja vetykloridihapoilla pH-arvoilla 4 ja 6

sieppari	happo	pH	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	B	Fe	yksikkö
ei siepparia	HNO <sub>3</sub>	4	4,9	5,2	5,9	6,4	5,2	4,2	18,7	%
ei siepparia	HNO <sub>3</sub>	6	23,9	25,3	37,0	40,7	43,9	3,5	95,8	
TP260	HNO <sub>3</sub>	4	100,1	100,0	100,0	100,0	100,0	3,8	92,1	
TP260	HNO <sub>3</sub>	4	100,1	100,0	99,9	100,0	100,0	4,4	96,7	
TP260	HNO <sub>3</sub>	6	98,8	98,8	98,9	98,9	99,0	2,1	94,7	
ei siepparia	HCl	4	3,1	3,9	5,4	5,0	3,9	2,6	86,7	
ei siepparia	HCl	6	21,0	18,8	35,1	37,3	40,1	1,3	92,3	
TP260	HCl	4	96,1	96,5	97,6	97,5	97,6	0,3	95,1	
TP260	HCl	4	100,0	99,9	99,9	99,9	99,8	3,5	92,2	
TP260	HCl	6	98,5	98,5	98,5	98,6	98,7	-	87,2	

Taulukosta 12 nähdään, että pH-arvolla 6 ilmeni lantanoidien ja raudan keraosaostumista. Keraosaostuminen typpihappotaustassa raudan kanssa poisti lähes 44 % dysprosiumista, kun taas praseodyymillä vastaava luku oli alle 24 %. Vetykloridihappotaustassa keraosaostuminen oli vastaavasti noin 40 % dysprosiumista ja 21 % praseodyymistä. Happotaustan vaikutus raudan saostumiseen pH-arvolla 4 oli erittäin merkittävä: vetykloridihapossa lähes 87 % ja typpihapossa alle 19 %. Saostuminen vaikutti olevan suhteellisen hidasta varsinkin typpihappotaustassa, joten koe päätettiin uusia pitemmällä saostusajalla.

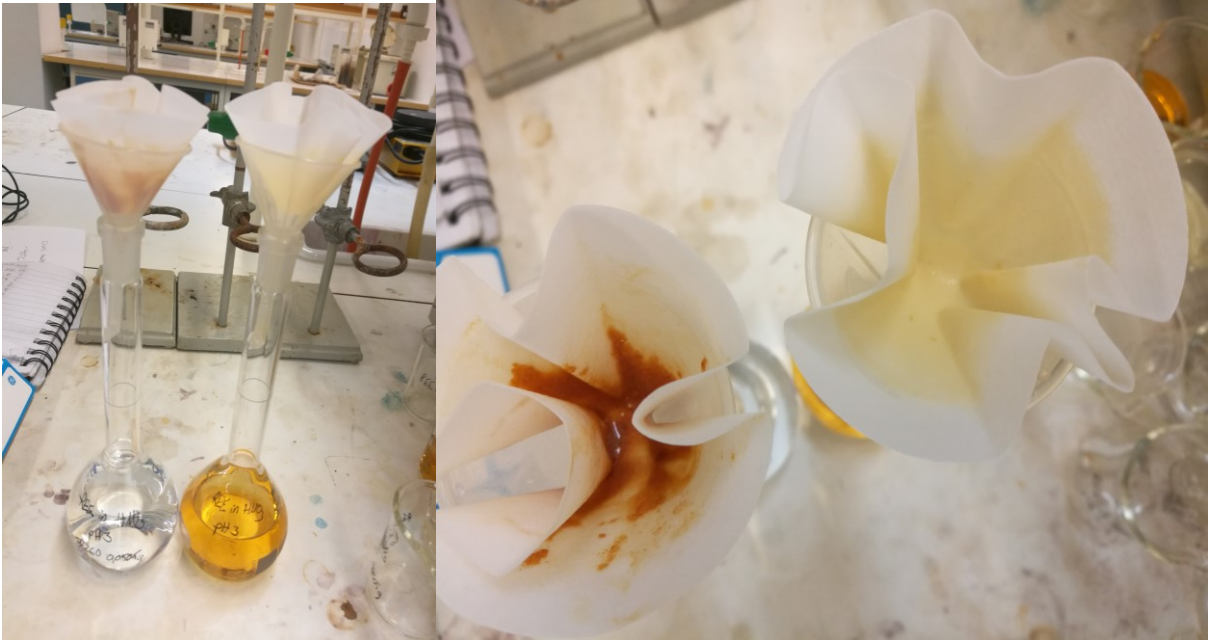
Kuudennessa kokeessa käytettiin pH-arvoja 3 ja 4. Saostuman muodostumiselle annettiin 24 tuntia aikaa, minkä jälkeen liuos suodatettiin kuten edellisessä kokeessa. Ajan vaikutus raudan saostumiseen pH:ssa 4 todettiin erittäin merkittäväksi tekijäksi, mutta pH:ssa 3 tulos oli sama

kuin viidennessä kokeessa pH:lla 4: siepparigranuloiden pinnalle muodostui runsaasti saostumaa. TP260-granulat toimivat siis tehokkaana saostumisytimenä, varsinkin typpihappotaustassa.

Taulukko 13. Poistuma rauta-boori –matriisista typpi- ja vetykloridihapoilla pH-arvoilla 3 ja 4

sieppari	happo	pH	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	B	Fe	yksikkö
ei siepparia	HNO <sub>3</sub>	3	3,6	3,7	3,8	3,8	3,5	2,7	19,6	%
ei siepparia	HNO <sub>3</sub>	4	5,2	5,8	6,3	5,8	5,6	2,6	92,7	
TP260	HNO <sub>3</sub>	3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,4	94,3	
TP260	HNO <sub>3</sub>	4	99,5	99,4	99,3	99,2	99,3	1,5	99,9	
ei siepparia	HCl	3	3,9	3,9	4,0	4,2	3,8	2,7	28,1	
ei siepparia	HCl	4	2,6	3,1	3,7	3,3	2,8	-	93,9	
TP260	HCl	3	65,7	65,5	75,2	78,5	80,7	-	68,3	
TP260	HCl	4	99,9	99,8	99,7	99,7	99,8	-	100,0	

Taulukosta 13 nähdään, että raudan saostuminen ilman siepparia pH:ssa 3 on voimakkaampaa vetykloridihappotaustassa, kuin typpihappotaustassa. Toisaalta TP260-granuloiden läsnäollessa rauta poistui paljon tehokkaammin typpihappo- (yli 94 %) kuin vetykloridihappotaustassa (yli 68 %). Kaikissa tapauksissa sieppari tehosti raudan poistumista. Typpihappotaustassa pH-arvolla 3 lantanoidit saatiin otettua talteen käytännössä kokonaan. Vetykloridihappotaustassa pH-arvolla 3 lantanoidien talteenotto oli epätäydellistä erityisesti LREE osalta. Terbiumin ja dysprosiumin rikastaminen suhteessa praseodyymiin ja neodyymiin on siis näissä olosuhteissa mahdollista.



Kuva 19. Molemmissa kuvissa vasemmalla TP260 ja oikealla ei siepparia sieppauskokeen jälkisuodatus, typpihappotausta, pH = 3



## 7 Takaisinuutto

### 7.1 Menetelmän kuvaus

Seitsemännessä kokeessa käytettiin 3D-tulostettuja sieppareita, jotka sovitettiin 10 ml muoviruiskuihin. Sieppareiden massa oli noin 500 mg ja niiden massasta noin 10 % koostui Lewatit TP260 hartsirakeista. Koe tehtiin REE-liuoksella, jonka pH = 4. Sieppaustehon lisäksi testattiin takaisinuuttoa, eli siepparin huuhtelua vetykloridihapolla kuudella eli konsentraatiolla.

### 7.2 Eluentin valinta

Eluentin tehtävä on poistaa sieppariin sitoutuneet, tässä tapauksessa kelatoituneet, ionit. Sen olisi hyvä samalla toimia myös siepparia regeneroivana liuoksena, mistä syystä päädyttiin käyttämään eluenttina vetykloridihappoa eri konsentraatioissa. Sopivan konsentraation löytämiseksi kokeiltiin 0,01 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,5 M, 1 M ja 2 M HCl-liuoksia. Lewatit TP 260 ohjeen<sup>83</sup> mukaan regenerointiin tulisi käyttää 4 – 10 m-% HCl-liuosta.

Takaisinuuton tehokkuus on laskettu kumulatiivisesti, eli esimerkiksi 2M HCl tapauksessa on laskettu yhteen kaikissa happohuuhteluissa siepparista liuenneet ainemäärät.

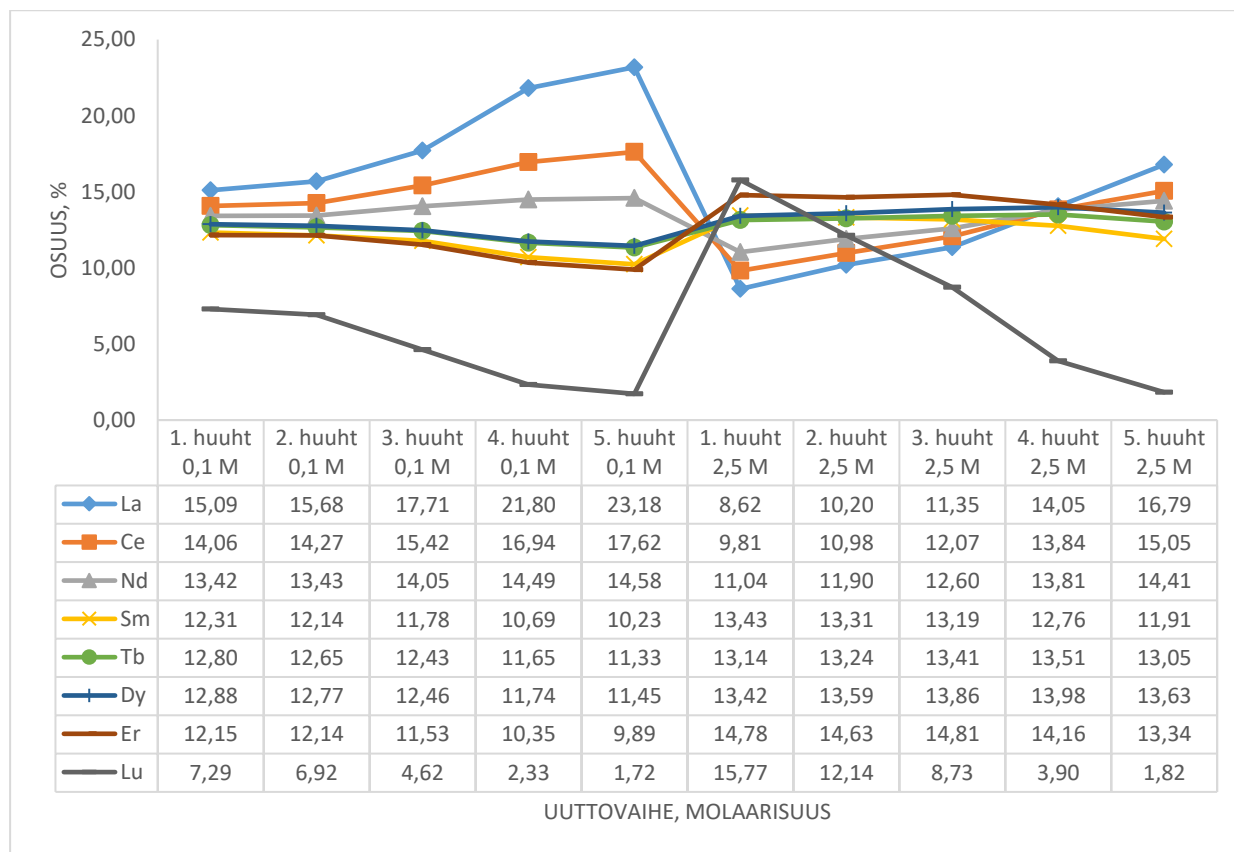
Taulukko 14. Sieppausteho ja kumulatiivinen uuttoteho asteittain kasvavalla HCl-konsentraatiolla

	La	Ce	Nd	Sm	Tb	Dy	Er	Lu	%
sieppausteho	72,2	72,8	73,5	73,5	72,9	72,9	72,0	74,4	
ELGA-huuhtelu	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	
0,01M HCl-huuhtelu	35,5	33,5	31,0	25,8	26,4	26,2	24,5	11,3	
0,05M HCl-huuhtelu	62,6	58,1	54,1	45,8	47,5	47,6	43,6	17,2	
0,1M HCl-huuhtelu	71,8	67,0	62,8	53,9	56,1	56,5	51,7	19,9	
0,5M HCl-huuhtelu	82,5	77,9	74,3	65,9	68,7	69,7	65,2	26,3	
1M HCl-huuhtelu	90,0	85,9	83,1	75,8	78,8	80,3	76,7	33,5	
2M HCl-huuhtelu	94,9	91,9	89,9	84,4	87,3	89,2	87,0	44,1	
loppuhuuhtelu	95,2	92,2	90,2	84,7	87,5	89,4	87,2	44,2	
sieppariin jäänyttä	4,8	7,8	9,8	15,3	12,5	10,6	12,8	55,8	

Taulukosta 14 nähdään, että 2M HCl-huuhtelulla ei saada uutettua puoliakaan lutetiumista, kun taas lantaanilla uuttoaanto on noin 95 %. Takaisin uutettavuus, eli alkuainekohtaiset erot siepparin pidätyskyvyssä huuhtelun aikana tarjoaa mahdollisuuden lantanoidien erottamiseksi toisistaan tai tiettyjen lantanoidien rikastamiseen useita lantanoideja sisältävästä matriisista.

### 7.3. Kumulatiivinen vaikutus

Kahdeksannessa kokeessa testattiin peräkkäisten uuttojen kumulatiivista vaikutusta uutosten lantanoidijakaumaan. Tämä tehtiin suorittamalla viisi peräkkäistä uuttoa käyttäen ensin 0,1 M ja toiset viisi uuttoa käyttäen 2,5 M HCl. Uutot suoritettiin siten, että eluentti pipetoitiin suoraan 3D-tulostetulla siepparilla varustettuun ruiskuun, jonka läpi eluentti puristettiin nopeudelle 1 pisara (= 0,05 mL) per sekunti. Koska eluentti ei läpäissyt siepparia ilman ulkoista painetta, voitiin näyte pipetoida suoraan vastaanottavasta ruiskusta ennen sylinterin liittämistä ruiskuun. Näytteen pipetoimisen jälkeen eluenttia lisättiin sama tilavuus kuin näytettä poistettiin (2 mL). Näin näyte laimeni jokaisella pipetoinnilla.



Kuva 20. Kaavio lantanoidijakaumasta eri uuttovaiheissa

Taulukosta ja kaaviosta (kuva 20) nähdään, että eri lantanoidien, erityisesti sarjan ääripäiden väliset liukoisuuserot kumuloituvat käytettäessä eluenttina 0,1 M HCl. Sen sijaan 2,5 M HCl käytettäessä lutetiumin konsentraatio nousee ensimmäisen suodattimen suodoksessa korkeimmaksi, johtuen kevyempien lantanoidien kumuloitumisesta myöhempisiin suodattimiin. Kolmannessa, neljännessä ja viidennessä suodoksessa lutetiumin konsentraatio on jo sarjan pienin, johtuen sarjan voimakkammasta kelaatista Lewatit TP260:n fosfonihapporyhmään.

Kumulatiivista erotuskykyä voisi hyödyntää tehokkaasti käyttämällä pitkiä siepparikolonjeja, joista harvinaisia maametalleja uutetaan laimeilla happoliuoksilla. 3D-tulostetun siepparin etuna jauhemaisiin ja granuloituihin sieppareihin on sen runkomateriaalin tarjoama huokoinen, jäykkä ja verrattain kestävä rakenne, jotka mahdollistavat suurempia virtausnopeuksia perinteisiin pylväskolonjeihin verrattuna. Laimealla vetykloridihapolla kolonnin voi käyttää rikastamiseen myös kierrättämällä liuosta kolonnin läpi useita kertoja. Tällöin lantanoidisarjan alkupään alkuaineet rikastuvat nestefaasiin ja loppupään alkuaineet kiinteään faasiin.

## 7.4 Glukonihappo

Yhdeksännessä vaiheessa uuttoeluenttina kokeiltiin myös glukonihappoa. Samalla nostettiin viimeisessä huuhtelussa käytettävän hapon väkevyyttä 5 M asti, koska seitsemännessä kokeessa havaittiin, että 2M HCl pystyy huuhtelemaan vain 44,2 % lutetiumista. Taulukossa ensin sieppausteho kullekin lantanoidille ja niille yhteensä, minkä jälkeen uuttoteho, eli kuinka monta prosenttia siepatuista alkuaineista on liennut kyseisessä uuttovaiheessa.

Taulukko 15. Sieppausteho, uuttoteho ja jäännös prosentteina

vaihe	La	Ce	Nd	Sm	Tb	Dy	Er	Lu	yhteensä	yksikkö
sieppausteho	98,2	98,2	98,3	98,3	98,4	98,4	98,4	98,7	98,4	%
ELGA	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	1,5	1,9	
GluA	1,7	1,7	1,7	1,8	1,9	1,9	1,9	1,7	1,8	
0,1 M HCl	58,0	51,5	46,7	39,9	42,5	43,5	41,3	19,2	43,0	
2,5 M HCl	25,0	27,1	28,9	30,3	30,8	31,5	33,1	18,4	28,2	
5M HCl	4,5	5,6	6,4	8,0	7,6	7,6	8,5	12,0	7,5	
ELGA loppu	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1	0,9	
uuttosaanto	93,6	90,5	88,2	84,7	87,3	89,1	89,3	55,2	84,9	
jäännös	7,4	11,5	13,6	17,1	14,5	13,0	12,7	44,7	16,7	

Glukonihappo oli heikko eluentti. Sen tehokkuus takaisinuurossa oli samaa luokkaa kuin sitä edeltäneellä ELGA-huuhtelulla, vain alle 2 %. Uuttosaanto oli lutetiumia lukuunottamatta noin 90%. Lutetiumin saanto oli vain 55,2 % huolimatta siitä, että uutossa käytettiin 5 M HCl-liuosta. Tämä tuottaa todellisia haasteita siepparin regeneroimiselle, sillä lutetiumin kertyminen pienentää käytössä olevaa latauskapasiteettia.

Kymmenennessä kokeessa menetelmää muutettiin siten, että glukonihappouuttoja tehtiin kolme peräkkäin, sekä ennen ja jälkeen glukonihapon käytettiin kahta peräkkäistä ELGA-huuhtelua. Samalla jätettiin pois 0,1 M ja 2,5 M HCl-uutot pois ja käytettiin kahta perättäistä 5 M HCl-uuttoa, jotta saataisiin lisää dataa lutetiumin käyttäytymisestä.

Taulukko 16. Sieppausteho, uuttosaanto ja jäännös prosentteina

vaihe	La	Ce	Nd	Sm	Tb	Dy	Er	Lu	yhteensä	yksikkö
sieppaus	93,0	93,2	93,6	93,6	93,7	93,7	93,6	94,4	93,6	%
ELGA1	3,0	3,2	3,3	3,5	3,7	3,8	3,8	4,1	3,5	
ELGA2	1,8	1,8	1,9	2,0	2,1	2,1	2,2	2,3	2,0	
GluA1	1,9	2,0	2,1	2,3	2,4	2,5	2,5	2,8	2,3	
GluA2	1,7	1,8	1,8	2,0	2,1	2,1	2,1	2,4	2,0	
GluA3	1,5	1,5	1,6	1,8	1,9	1,9	1,9	2,2	1,8	
ELGA3	1,1	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3	
ELGA4	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	
5M HCl 1	70,6	67,8	65,9	63,1	64,9	65,9	67,2	51,1	64,6	
5M HCl 2	3,9	4,9	5,2	6,4	6,0	5,7	5,3	7,1	5,6	
ELGA 5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	
ELGA 6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	
uuttosaanto	86,8	85,8	84,5	84,0	86,1	87,0	88,0	75,2	84,7	
jäännös	6,2	7,4	9,0	9,6	7,6	6,7	5,6	19,2	8,9	

Taulukosta 16 nähdään, että lutetiumin jäännös pieneni edellisestä, mutta on edelleen varsin korkea. Vaikka glukonihapon uuttoteho on varsin keho, sillä saatiin yllättävän tasaista noin 2 % poistuma kolmella peräkkäisellä uutolla. Se myös toimi tehokkaammin raskaampien kuin kevyiden REE-ionien uuttajana. Sarjan korkeimmat uuttoprosentit saavutettiin systemaattisesti lutetiumilla.

## 8 Harvinaisten maametallien erottelu

Yksi työn päätarkoituksista oli tutkia sitä, miten eri alkuaineet saadaan erottumaan toisistaan. Käytettyjen sieppareiden selektiivisyyksissä on eroja, minkä lisäksi pH-arvolla on merkitystä. Alhaisenkin selektiivisyyden sieppareilla voidaan vaikuttaa alkuainejakaumaan, kuten kasvattaa tuotteen dysprosium : neodyymi –suhdelukua. Siten voidaan jalostaa matalamman jalostusasteen raaka-aineista (kuten edullisista magneeteista) huomattavasti arvokkaampia raaka-aineita nykyaikaisten tuotteiden valmistukseen.

Aiemmissä kappaleissa on keskitytty tarkastelemaan mittaustuloksia sieppaus- ja uuttotehokkuuden näkökulmasta. Samaa mittausdataa voidaan soveltaa myös alkuaineiden suhteellisten osuuksien tarkasteluun, jolloin selektiivisyydestä saa paremman käsityksen. Koska sieppareista voidaan rakentaa pitkiä, pylväsmäisiä suodattimia tai kolonneja, on huomioitava erotuskyvyn kumulatiivinen luonne. Erotuskykyyn liittyvät tulokset voivat siten olla ekstrapoloitavissa, mikä voi johtaa tuotantotaloudellisesti houkuttelevien sovellusten kehittämiseen.

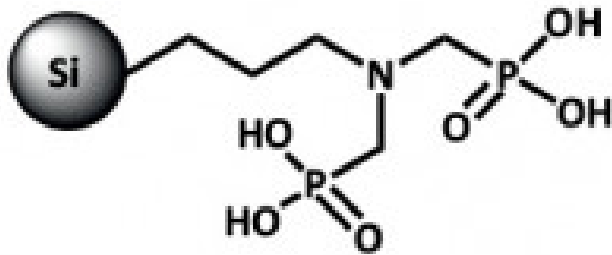
### 8.1 Siepparin erottelukyky talteenotossa

Sieppaustehoa mitattaessa saatua dataa voidaan soveltaa erottelukyvyn tarkasteluun. Kun tarkastellaan siepattujen REE-ionien osuuksia, saadaan tietoa myös siitä, minkälainen potentiaali kyseisellä siepparilla on erotella REE-ioneja toisistaan vaikutuksen kumuloituessa. Jauhemaisen siepparin ja REE-liuoksen seoksessa (batch-menetelmä) ja pitkässä kolonnimaisessa siepparissa erotuskyky on erilainen. Kunkin REE-ionin ja siepparin funktionaalisen ryhmän välisen affiniteettieron aiheuttama REE-ionin viipymäaika kiinteässä faasissa kasvaa. Kuten kuvasta 20 nähdään, laimealla hapolla huuhdeltaessa REE-ionien osuudet suodoksessa kasvavat kumulatiivisesti.

Tutkimuksen alussa haettiin optimaalista pH:ta sieppaustehon näkökulmasta batch-menetelmällä. Sen sijaan erotuskyvyn kannalta epäoptimaalisen sieppaustehon tuottavat olosuhteet voisivat tuoda paremmin esiin REE-ionien affiniteettieroja. Tutkituilla sieppareilla esimerkiksi pH:n laskeminen lyhentäisi REE-ionien viipymäaikoja erityisesti niillä REE-ioneilla, joiden affiniteetti sieppariin on alhaisempi.

### 8.1.1 SiliaMets AMPA

SiliaMetS AMPA on SiliCyclen valmistama funktionalisoitu silikaattirunkoinen sieppari, jonka ligandinmuodostaja on aminometyylifosfonihappo. Sitä markkinoidaan alumiinin, antimonin, nikkelin, lantanoidien, koboltin, raudan, mangaanin ja sinkin sieppaukseen.<sup>84</sup>



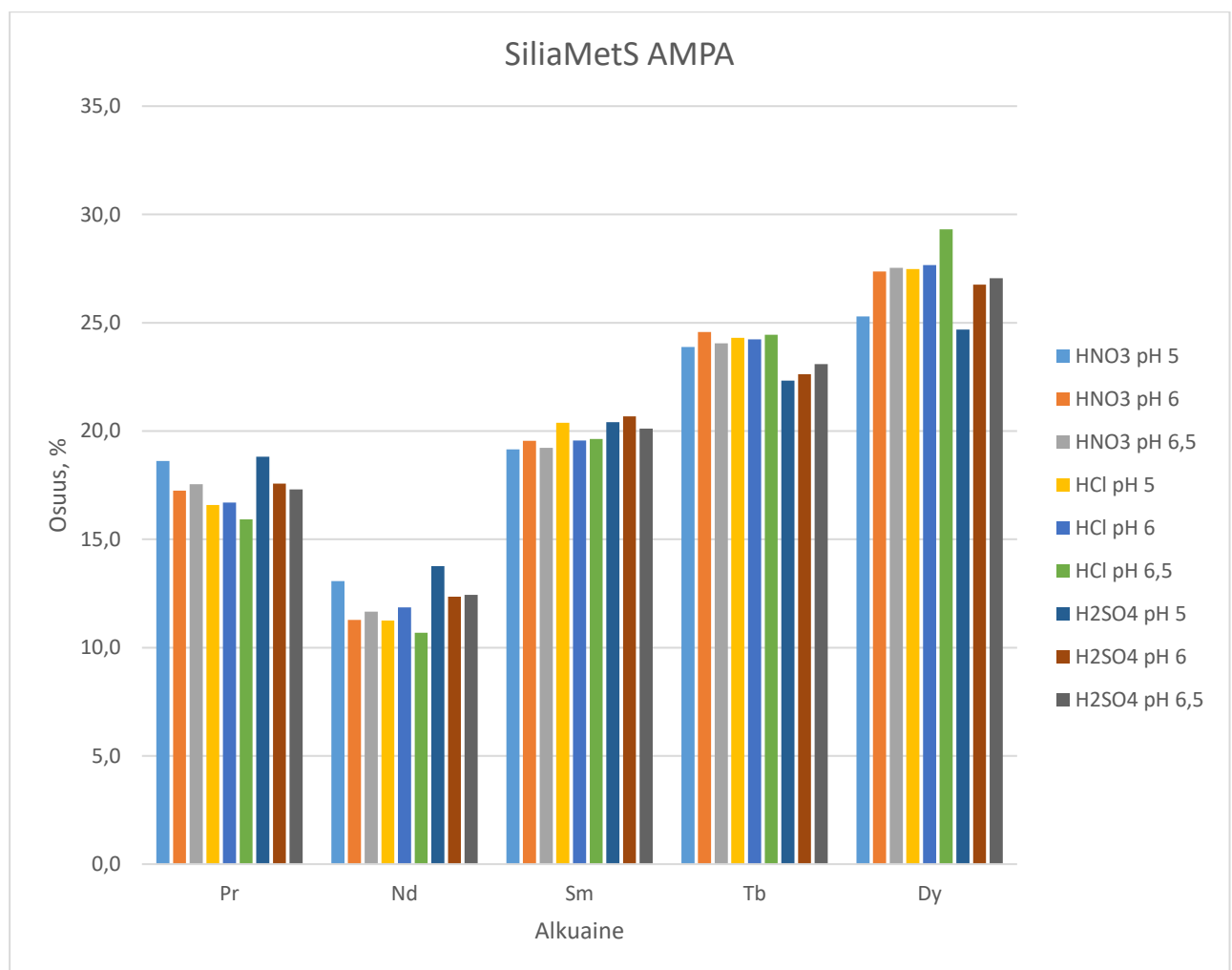
Kuva 21. SiliaMetS AMPA:n rakenne<sup>84</sup>

Sieppauskokeissa SiliaMetS AMPA osoittautui suhteellisen tehokkaaksi lantanoidisieppariksi, mutta sen mielenkiintoisin ominaisuus on ehdottomasti korkea Dy/Nd –suhde: neodyymin osuus oli kaikissa olosuhteissa alin ja dysprosiumin osuus korkein. Sillä voi olla suurta käyttöarvoa magneettijäteperäisen REE-liuoksen terbiumin ja dysprosiumin rikastamisessa korkeamman jalostusarvon magneettien materiaaliksi.

Mittaustuloksista (taulukko 17) nähdään, että SiliaMetS AMPA on erityisen hyvä terbiumin ja dysprosiumin rikastaja kun olosuhteina käytetään vetykloridihappotaustaa ja pH-arvoa 6,5. Tällöin neodyymin osuus siepatuista viidestä alkuaineesta on vain 10,7 %, kun taas terbiumin osuus on 24,4 % ja dysprosiumin jopa 29,3 %. Tämä on yksi työn merkittävimmistä löydöksistä. Batch-menetelmällä saavutettu lähes kolminkertainen ero magneeteissa yleisesti käytettyjen harvinaisten maametallien talteenottokyvyssä on erittäin lupaava tulos.

Taulukko 17. SiliaMetS AMPA:an sitoutuneiden lantanoidien osuus eri happotaustoilla ja pH-arvoilla

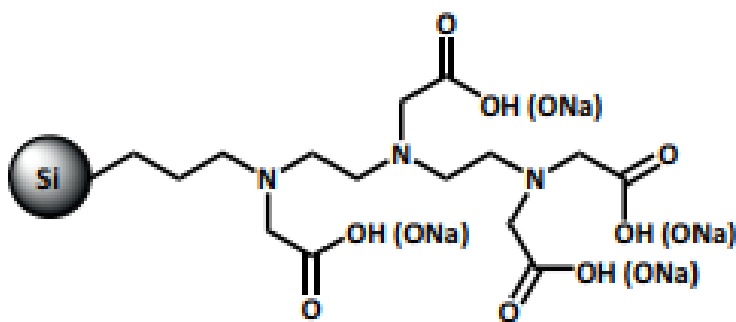
Sieppari	happo	pH-arvo	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	yhteensä	yksikkö
AMPA	HNO <sub>3</sub>	pH 5	18,6	13,1	19,2	23,9	25,3	100	%
AMPA	HNO <sub>3</sub>	pH 6	17,2	11,3	19,5	24,6	27,4	100	
AMPA	HNO <sub>3</sub>	pH 6,5	17,5	11,7	19,2	24,0	27,5	100	
AMPA	HCl	pH 5	16,6	11,3	20,4	24,3	27,5	100	
AMPA	HCl	pH 6	16,7	11,9	19,6	24,2	27,7	100	
AMPA	HCl	pH 6,5	15,9	10,7	19,6	24,4	29,3	100	
AMPA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 5	18,8	13,8	20,4	22,3	24,7	100	
AMPA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 6	17,6	12,4	20,7	22,6	26,8	100	
AMPA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 6,5	17,3	12,4	20,1	23,1	27,1	100	



Kuva 22. SiliaMetS AMPA:an sitoutuneiden lantanoidien osuus eri happotaustoilla ja pH-arvoilla

### 8.1.2 SiliaMetS TAAcOH

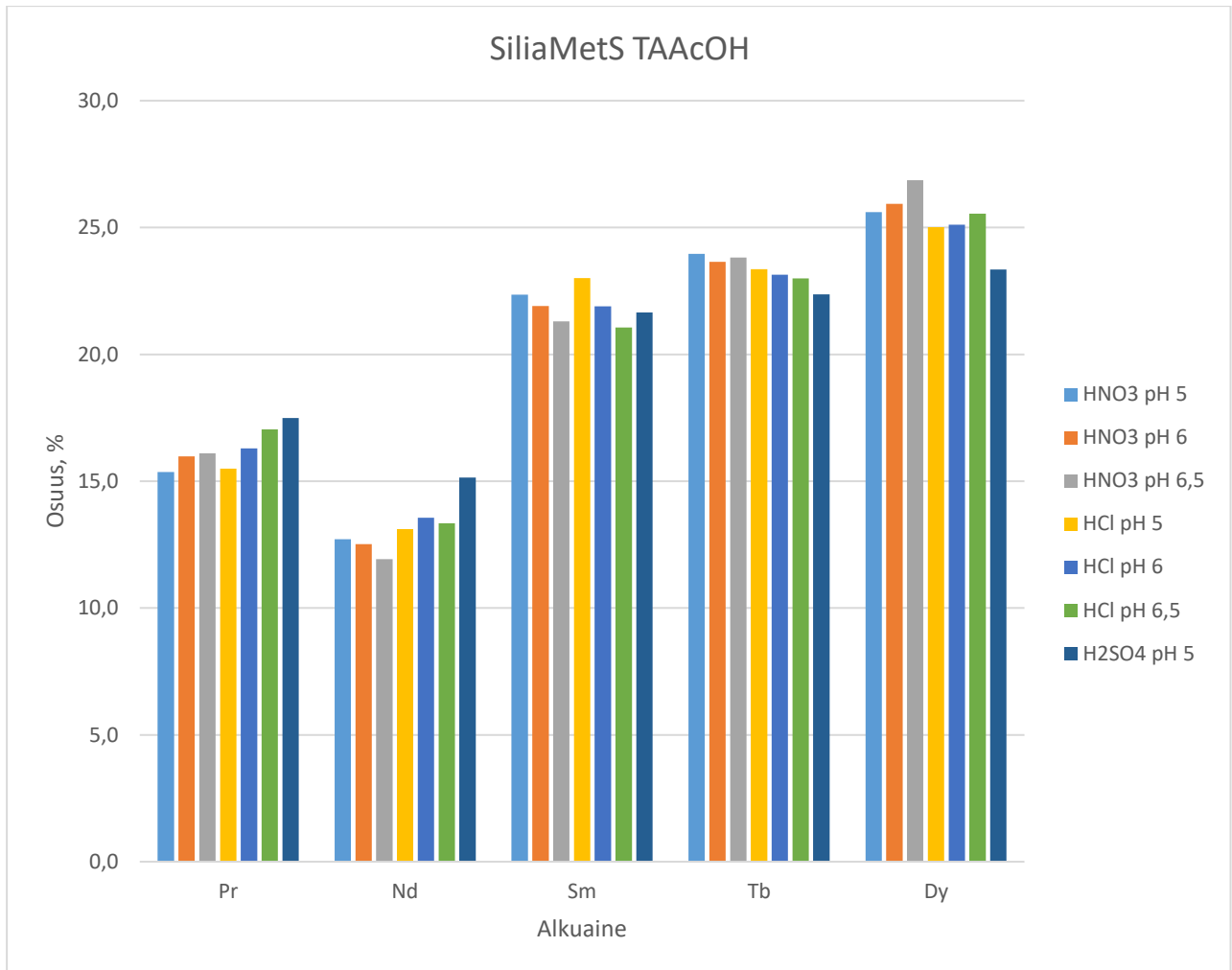
SiliaMetS TAAcOH on silikarunkoon sidottu sieppari, jonka funktionaalisena ryhmänä toimii triamiinitetraetikkahappo, eli sillä on EDTA:n kanssa yhteneviä kompleksinmuodostusominaisuuksia. Sitä markkinoidaan kalsiumin, magnesiumin, litiumin, iridiumin, cesiumin, tinan, palladiumin, nikkelin ja kuparin siepparina.<sup>85</sup>



Kuva 23. TAAcOH ja TAAcONa rakenne<sup>85</sup>

Sieppauskokeissa SiliaMetS TAAcONa ja TAAcOH osoittautuivat kohtuullisiksi sieppareiksi, mutta sekä sieppausteho että erottelukyky ovat heikompia kuin SiliaMetS AMPA:lla. Samoin kuin AMPA, myös TAAcOH:n sieppaamista REE-ioneista suurin osuus oli dysprosiumilla ja pienin osuus neodyymillä. Se jäi kapasiteetiltaan kuitenkin selvästi Lewatit TP 260:sta, eikä sen erottelukyky yltänyt AMPA:n tasolle, joten TAAcOH ja TAAcONa eivät ole erityisen kiinnostavia materiaaleja jatkotutkimuksia ajatellen. Silläkin merkittävin potentiaali vaikuttaisi olevan terbiumin ja dysprosiumin rikastaminen magneettijätteestä ja misch-metalleista.





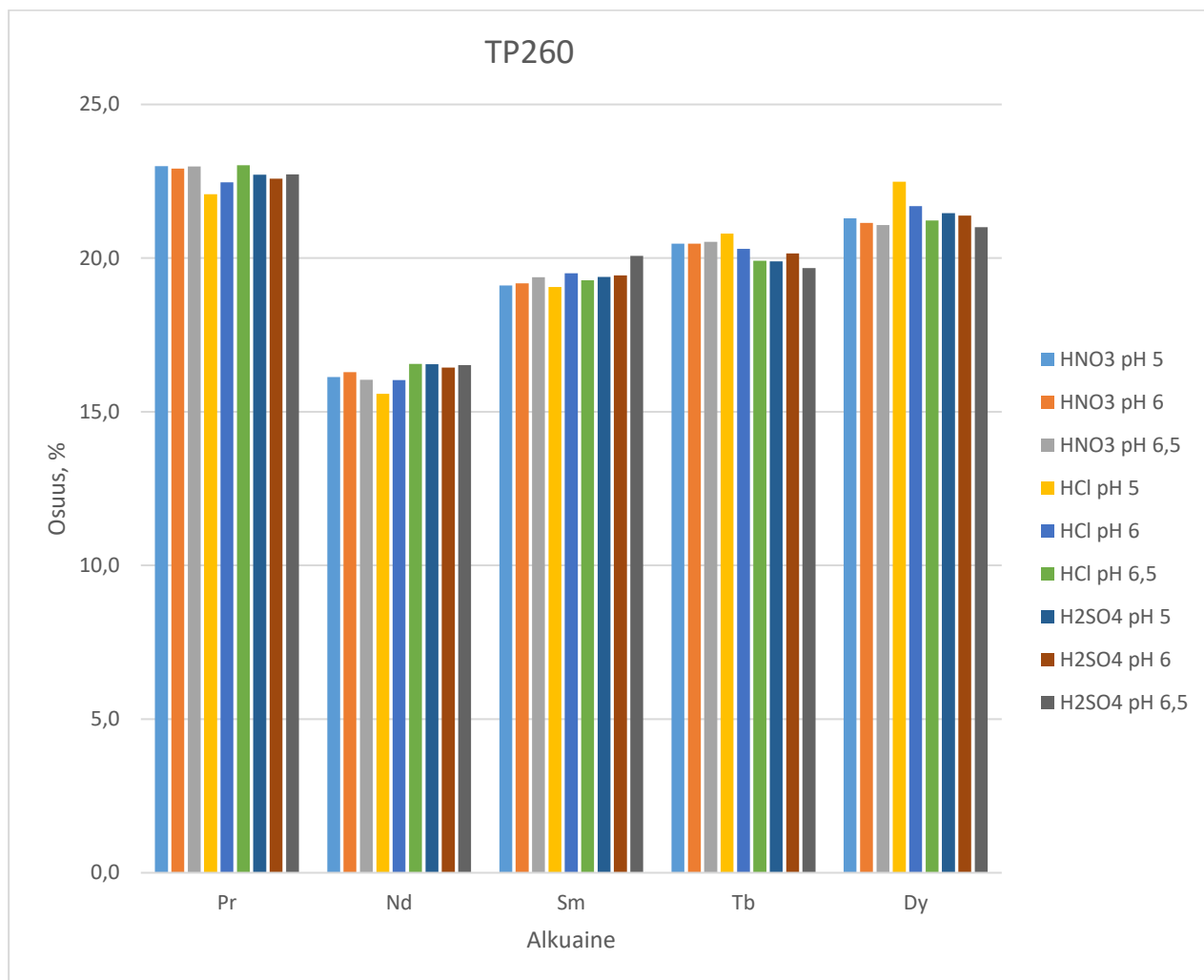
Kuva 24. SiliaMetS TAAcOH sitoutuneiden lantanoidien osuus eri happotaustoilla ja pH-arvoilla

Taulukko 18. SiliaMetS TAAcOH sitoutuneiden lantanoidien osuus eri happotaustoilla ja pH-arvoilla

Sieppari	happo	pH-arvo	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	yhteensä	yksikkö
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	pH 5	15,4	12,7	22,4	24,0	25,6	100	%
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	pH 6	16,0	12,5	21,9	23,7	25,9	100	
TAAcOH	HNO <sub>3</sub>	pH 6,5	16,1	11,9	21,3	23,8	26,9	100	
TAAcOH	HCl	pH 5	15,5	13,1	23,0	23,4	25,0	100	
TAAcOH	HCl	pH 6	16,3	13,6	21,9	23,1	25,1	100	
TAAcOH	HCl	pH 6,5	17,0	13,3	21,1	23,0	25,6	100	
TAAcOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 5	17,5	15,1	21,7	22,4	23,3	100	

### 8.1.3 Lewatit TP 260

Lewatit TP 260 on heikosti hapan kationinvaihtoharts, jonka huokoskoko on suuri ja kelatoiva funktionaalinen ryhmä on aminometyylifosfonihappo.<sup>83</sup>



Kuva 25. Lewatit TP 260 sitoutuneiden lantanoidien osuus eri happotaustoilla ja pH-arvoilla

Taulukko 19. Lewatit TP 260 sitoutuneiden lantanoidien osuus eri happotaustoilla ja pH-arvoilla

Sieppari	happo	pH-arvo	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	yhteensä	yksikkö
TP260	HNO <sub>3</sub>	pH 5	23,0	16,1	19,1	20,5	21,3	100	%
TP260	HNO <sub>3</sub>	pH 6	22,9	16,3	19,2	20,5	21,1	100	
TP260	HNO <sub>3</sub>	pH 6,5	23,0	16,0	19,4	20,5	21,1	100	
TP260	HCl	pH 5	22,1	15,6	19,1	20,8	22,5	100	
TP260	HCl	pH 6	22,5	16,0	19,5	20,3	21,7	100	
TP260	HCl	pH 6,5	23,0	16,6	19,3	19,9	21,2	100	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 5	22,7	16,5	19,4	19,9	21,5	100	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 6	22,6	16,4	19,4	20,2	21,4	100	
TP260	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 6,5	22,7	16,5	20,1	19,7	21,0	100	

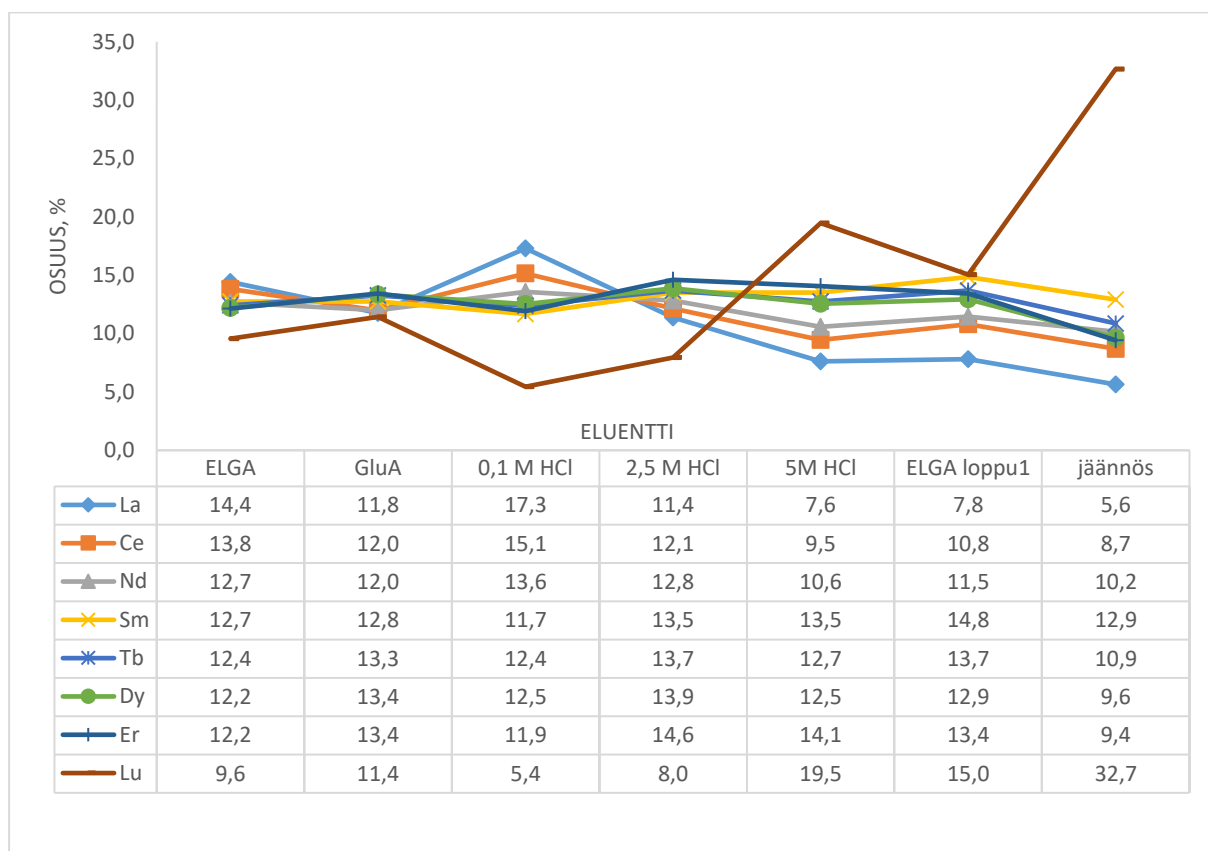
## 8.2 Erottelu takaisinuutossa

Siepparin ja ionin väliset vuorovaikutukset määrittävät sen, kuinka tehokkaasti kyseinen ioni siirtyy nestefaasista kiinteään faasiin. Samalla tavalla se määrittää sen, kuinka helposti se uuttuu eli eluoituu kiinteästä faasista nestefaasiin. Mitä voimakkaampi vuorovaikutus, sitä tehokkaammin ioni pidättyy kiinteään faasiin ja sitä vaikeampi se on uuttaa siitä pois. Siksi varsinainen metallin sieppaus on vain yksi tekijä metallisiepparin erottelukyvyyssä, toinen on uuttuminen.

Takaisinuuttokokeet tehtiin vain Lewatit TP 260 –sieppailla, koska se soveltui parhaiten 3D-printtaukseen ja oli tutkimuksen tehokkain sieppari.

Kuvassa 26 glukonihapon vaikutus erottelukykyyn takaisinuuttovaiheessa. Ääripäiden erot korostuvat jäännöksessä, mikä johtuu kelaattien stabiilisuuserojen kumulatiivisesta vaikutuksesta. Vaikka siepparin ja HREE-ionien välinen sidos vaikuttaisi olevan voimakkaampi kuin siepparin ja LREE-ionien välinen sidos, ovat glukonihapon uutto-osuudet

varsin tasaisia. Tämä johtunee siitä, että glukonihapon HREE-kompleksit ovat stabiilimpia kuin glukonihapon LREE-kompleksit.



Kuva 26. Lantanoidien osuuksia suodoksessa ja jäännöksessä kullakin käytetyllä eluentilla.

Kuvasta 26 nähdään myös, että 0,1 M vetykloridihappo on varsin hyvä eluentti silloin, kun halutaan erotella harvinaisia maametalleja toisistaan. Tämä ilmiö näkyy erityisesti erotuskyvyn kumuloituessa, kun käytetään pitempää sieppauskolonnia tai useita peräkkäisiä sieppareita (kuva 20).

## 9 Yhteenveto

Harvinaiset maametallit ovat avainasemassa uusiutuvan energian ja sähköautojen tuotannossa. Markkinaehtoisen kysynnän lisäksi päästöttömään energiantuotantoon ja liikenteeseen poliittista tahtoa, mikä ennestään kasvattaa harvinaisten maametallien kysyntää. Kiinan dominanssista harvinaisten maametallien maailmanmarkkinoilla johtuen niiden toimitusriski on suuri ja harvinaisia maametalleja pidetään kriittisimpinä raaka-aineina. Harvinaisten maametallien luonnonesiintymien pienten pitoisuuksien, sekä kaivosteollisuuden ja ympäristöarvojen välisten ristiriitojen vuoksi harvinaisten maametallien kierrätysmenetelmät ovat vähintäänkin relevantti tutkimusaihe 2020-luvulla.

Monissa käyttökohteissa harvinaiset maametallit esiintyvät seoksena, jonka ominaisuudet ovat seoksen heikommasta laadusta johtuen epäoptimaalisia, mutta varsinkin kuluttajamarkkinoille riittäviä ja ennen kaikkea kustannustehokkaita. Käytöstä poistuttuaan nämä tuotteet ovat erinomainen raaka-aine kierrätykselle. Kierrätyksessä tulisi pyrkiä parantamaan raaka-aineen laatua, sekä konsentroida ominaisuuksiltaan kaikkein arvokkaimpia alkuaineita, kuten terbiumia ja dysprosiumia.

Metallisiepparit ovat houkutteleva menetelmä harvinaisten maametallien talteenottoon. Sieppareista voidaan valmistaa eräänlaisia huokoisia suodattimia, joiden kiinteään faasiin harvinaiset maametallit selektiivisesti adsorpoituvat. Tällaista menetelmää voidaan soveltaa esimerkiksi harvinaisten maametallien talteenottoon kaivosvesistä. Vaikka harvinaiset maametallit ovat vaikeasti erotettavia, pientenkin affiniteettierojen ansiosta sieppareilla voidaan konsentroida haluttuja alkuaineita esimerkiksi heikkolaatuisista kierrätysmateriaaleista.

TALSPEAK-prosessissa käytetään hyväksi kilpailevaa kompleksinmuodostusta, jossa harvinaisten maametallien eri kompleksien stabiilisuuserot korostuvat. Myös monissa sieppareissa on useita erilaisia funktionaalisia ryhmiä, joiden kanssa eri REE-ioneilla on hieman erilaiset vuorovaikutukset.

Kokeellisessa osassa haarukoitiin harvinaisten maametallien talteenottoon soveltuvia sieppareita, sopivaa pH:ta, sekä takaisinuuftoa 3D-tulostetusta siepparista. Saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että tavoitteessa onnistuttiin. Lewatit TP 260 soveltui talteenottoon granuloina, minkä lisäksi se osoittautui erittäin sopivaksi raaka-aineeksi myös 3D-tulostettuun

sieppariin. Takaisinuurossa tutkittu kumulatiivinen vaikutus tarjoaa mahdollisuuksia erotella harvinaisia maametalleja toisistaan.

Kuten esimerkiksi pylväskromatografiassa, pienetkin affiniteettierot kumuloituessaan johtavat yhä selkeämpään uuttosekvenssiin. Tästä johtuen ihanteellinen sieppari on kolonnimainen: pitkä ja suhteellisen kapea. 3D-tulostuksessa laser ikään kuin hitsaa jauhemassan huokoiseksi rakenteeksi, joka tarjoaa useita etuja suhteessa perinteisiin jauheesta pakattuihin kolonneihin.

Tutkimuksessa havaittua kumulatiivista erotuskykyä voisi hyödyntää jatkotutkimuksissa. Hyviä tuloksia voisi odottaa käyttämällä jatkuvaa läpivirtausta pitkän kolonnimaisen 3D-tulostetun siepparin läpi. Jatkotutkimuksissa voisi esimerkiksi kierrättää REE-liuosta edellä kuvatun siepparin läpi ja tarkastella erotuskykyä eri pH-arvoilla ja aikaväleillä. Eri vaiheissa voitaisiin myös käyttää eri sieppareita. TP260 on sieppaustehonsa puolesta houkuttelevin valinta REE-ionien epäselektiiviseen talteenottoon, mutta esimerkiksi sen takaisinuurossuodoksesta voitaisiin erotella terbiumia ja dysprosiumia käyttämällä AMPAsta valmistettua kolonnimaista siepparia.

## Kirjallisuusuusluettelo

1. Alonso, E. *et al.* Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 3406–3414 (2012).
2. Group, A. W. Defining critical raw materials Critical raw materials for the EU. 1–84 (2010).
3. Chapman, A. *et al.* Study on Critical Raw Materials at EU level Final Report. *Oakdene Hollins Res. Consult. Fraunhofer ISI* 148–151 (2013).
4. Riesgo García, M. V., Krzemień, A., Manzanedo del Campo, M. Á., Menéndez Álvarez, M. & Gent, M. R. Rare earth elements mining investment: It is not all about China. *Resour. Policy* **53**, 66–76 (2017).
5. Critical materials strategy. *Crit. Mater. Strateg. Clean Energy Technol.* (2011).
6. Dukov, I. L. *Nomenclature of inorganic chemistry - IUPAC recommendations 2005. Chemistry* **16**, (RSC Publishing, 2007).
7. Petrosino, P. *et al.* REE contents in solid sample media and stream water from different geological contexts: Comparison between Italy and Sweden. *J. Geochemical Explor.* **133**, 176–201 (2013).
8. Massari, S. & Ruberti, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resour. Policy* **38**, 36–43 (2013).
9. Chen, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *J. Rare Earths* **29**, 1–6 (2011).
10. Aubert, D. *et al.* Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2815–2826 (2006).
11. Blissett, R. S., Smalley, N. & Rowson, N. A. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. *Fuel* **119**, 236–239 (2014).
12. Gupta, G. K. & Krishnamurthy, N. *Extractive metallurgy of rare earths. International Materials Reviews* **37**, (CRC Press, 1992).
13. Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. & Cordier, D. The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective. in *Non-Renewable Resource Issues: Geoscientific and Societal Challenges* 131–155 (2012).
14. Abaka-Wood, G. B., Zanin, M., Addai-Mensah, J. & Skinner, W. Recovery of rare earth elements minerals from iron oxide–silicate rich tailings – Part 1: Magnetic separation. *Miner. Eng.* **136**, 50–61 (2019).
15. Jha, M. K. *et al.* Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* **165**, 2–26 (2016).
16. Sarapää, O. *et al.* Rare earth exploration potential in Finland. *J. Geochemical Explor.* **133**, 25–41 (2013).
17. Arbuzov, S. I. *et al.* Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia. *Journal of Geochemical Exploration* **184**, 40–48 (2018).
18. Yliruokanen, I. & Lehto, S. The occurrence of rare earth elements in some Finnish mires. *Bull. Geol. Soc. Finl.* **67**, 27–38 (1995).
19. Perämäki, S. E., Tiihonen, A. J. & Väisänen, A. O. Occurrence and recovery potential of rare earth elements in Finnish peat and biomass combustion fly ash. *J. Geochemical Explor.* **201**, 71–78 (2019).
20. Raub, C. J. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, volume 21. *Journal of Alloys and Compounds* **255**, 266 (1997).
21. Stagg, W. R. & Powell, J. E. Complexes of the Trivalent Rare Earths with Isobutyrate,

- $\alpha$ -Hydroxyisobutyrate, and  $\alpha,\beta,\beta'$ -Trihydroxyisobutyrate Ligands. *Inorg. Chem.* **3**, 242–245 (1964).
22. Nash, K. L. The Chemistry of TALSPEAK: A Review of the Science. *Solvent Extr. Ion Exch.* **33**, 1–55 (2015).
  23. Lazo, D. E., Dyer, L. G., Alorro, R. D. & Browner, R. Treatment of monazite by organic acids II: Rare earth dissolution and recovery. *Hydrometallurgy* **179**, 94–99 (2018).
  24. Koppikar, D.K., Soundararajan, S. Complexes of rare-earth metals with meconic acid. *Monatshefte für Chemie* **112**, 167–173 (1981).
  25. Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F. & Lyons, W. B. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **139**, 305–319 (1996).
  26. Yang, Y. *et al.* REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. *J. Sustain. Metall.* **3**, 122–149 (2017).
  27. Guo, F. S. *et al.* A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 11445–11449 (2017).
  28. Rare Earths Report, <https://resourceworld.com/rare-earths-report/>. (24.1.2021).
  29. Binnemans, K. *et al.* Recycling of rare earths: A critical review. *J. Clean. Prod.* **51**, 1–22 (2013).
  30. Peittoon kierrätyspuisto – Peittoon recycling park, peittoon-kierratyspuisto-peittoon-recycling-park <https://www.prizz.fi/kehittamisteemat/bio-ja-kiertotalous/peittoon-kierratyspuisto-peittoon-recycling-park> (15.3.2021).
  31. Zhang, W., Groppo, J. & Honaker, R. Ash Beneficiation for REE Recovery. *2015 World Coal Ash* 11 (2015).
  32. Jordens, A. *et al.* Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 1: Gravity and magnetic separation. *Miner. Eng.* **99**, 111–122 (2016).
  33. Hugo Royen and Uwe Fortkamp, I. *Rare Earth Elements - Purification, Separation and Recycling*. (2016).
  34. Sun, X., Bell, J. R., Luo, H. & Dai, S. Extraction separation of rare-earth ions via competitive ligand complexations between aqueous and ionic-liquid phases. *Dalt. Trans.* **40**, 8019–8023 (2011).
  35. Bünzli, J. C. G. & McGill, I. Rare Earth Elements. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2018). doi:10.1201/noe0849338304.ch302
  36. Page, M. J., Soldenhoff, K. & Ogden, M. D. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery. *Hydrometallurgy* **169**, 275–281 (2017).
  37. Tompkins, E. R. & Mayer, S. W. Ion Exchange as a Separations Method. III. Equilibrium Studies of the Reactions of Rare Earth Complexes with Synthetic Ion Exchange Resins. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2859–2865 (1947).
  38. Konishi, Y., Shimaoka, J. I. & Asai, S. Sorption of rare-earth ions on biopolymer gel beads of alginic acid. *React. Funct. Polym.* **36**, 197–206 (1998).
  39. Jordens, A., Sheridan, R. S., Rowson, N. A. & Waters, K. E. Processing a rare earth mineral deposit using gravity and magnetic separation. *Miner. Eng.* **62**, 9–18 (2014).
  40. Anastopoulos, I., Bhatnagar, A. & Lima, E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *J. Mol. Liq.* **221**, 954–962 (2016).
  41. Callura, J. C. *et al.* Selective adsorption of rare earth elements onto functionalized silica particles. *Green Chem.* **20**, 1515–1526 (2018).
  42. Iftekhhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B. & Sillanpää, M. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. *Chemosphere* **204**, 413–430 (2018).
  43. Wu, D., Zhao, J., Zhang, L., Wu, Q. & Yang, Y. Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads. *Hydrometallurgy* **101**, 76–83 (2010).
  44. Iftekhhar, S., Srivastava, V. & Sillanpää, M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite. *Chem. Eng. J.* **320**, 151–159 (2017).



45. Ramasamy, D. L., Puhakka, V., Repo, E., Ben Hammouda, S. & Sillanpää, M. Two-stage selective recovery process of scandium from the group of rare earth elements in aqueous systems using activated carbon and silica composites: Dual applications by tailoring the ligand grafting approach. *Chem. Eng. J.* **341**, 351–360 (2018).
46. Ramasamy, D. L., Khan, S., Repo, E. & Sillanpää, M. Synthesis of mesoporous and microporous amine and non-amine functionalized silica gels for the application of rare earth elements (REE) recovery from the waste water-understanding the role of pH, temperature, calcination and mechanism in Light REE and Heavy REE separation. *Chem. Eng. J.* **322**, 56–65 (2017).
47. Iftekhhar, S., Srivastava, V. & Sillanpää, M. Synthesis and application of LDH intercalated cellulose nanocomposite for separation of rare earth elements (REEs). *Chem. Eng. J.* **309**, 130–139 (2017).
48. Zhu, Y., Wang, W., Zheng, Y., Wang, F. & Wang, A. Rapid enrichment of rare-earth metals by carboxymethyl cellulose-based open-cellular hydrogel adsorbent from HIPES template. *Carbohydr. Polym.* **140**, 51–58 (2016).
49. Gasser, M. S. & Aly, M. I. Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel-metal-hydride batteries using synthetic adsorbent. *International Journal of Mineral Processing* **121**, 31–38 (2013).
50. Smith, Y. R., Bhattacharyya, D., Willhard, T. & Misra, M. Adsorption of aqueous rare earth elements using carbon black derived from recycled tires. *Chem. Eng. J.* **296**, 102–111 (2016).
51. Wu, D., Sun, Y. & Wang, Q. Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* **260**, 409–419 (2013).
52. Ramasamy, D. L., Puhakka, V., Repo, E. & Sillanpää, M. Selective separation of scandium from iron, aluminium and gold rich wastewater using various amino and non-amino functionalized silica gels – A comparative study. *J. Clean. Prod.* **170**, 890–901 (2018).
53. Ramasamy, D. L. *et al.* N- and O- ligand doped mesoporous silica-chitosan hybrid beads for the efficient, sustainable and selective recovery of rare earth elements (REE) from acid mine drainage (AMD): Understanding the significance of physical modification and conditioning of the polymer. *J. Hazard. Mater.* **348**, 84–91 (2018).
54. Ramasamy, D. L., Puhakka, V., Repo, E., Khan, S. & Sillanpää, M. Coordination and silica surface chemistry of lanthanides (III), scandium (III) and yttrium (III) sorption on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and acetylacetone (acac) immobilized gels. *Chem. Eng. J.* **324**, 104–112 (2017).
55. Das, N. & Das, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. *J. Rare Earths* **31**, 933–943 (2013).
56. Das, D., Jaya Sre Varshini, C. & Das, N. Recovery of lanthanum(III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies. *Miner. Eng.* **69**, 40–56 (2014).
57. Ogata, T. *et al.* Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands. *Sep. Purif. Technol.* **159**, 157–160 (2016).
58. Ogata, T., Narita, H. & Tanaka, M. Adsorption mechanism of rare earth elements by adsorbents with diglycolamic acid ligands. *Hydrometallurgy* **163**, 156–160 (2016).
59. Awual, M. R. *et al.* Selective lanthanide sorption and mechanism using novel hybrid Lewis base (N-methyl-N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide) ligand modified adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **252–253**, 313–320 (2013).
60. Ravi, S., Lee, Y. R., Yu, K., Ahn, J. W. & Ahn, W. S. Benzene triamido-tetraphosphonic acid immobilized on mesoporous silica for adsorption of Nd<sup>3+</sup> ions in aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater.* **258**, 62–71 (2018).

61. Zhang, S., Ravi, S., Lee, Y. R., Ahn, J. W. & Ahn, W. S. Fly ash-derived mesoporous silica foams for CO<sub>2</sub> capture and aqueous Nd<sup>3+</sup> adsorption. *J. Ind. Eng. Chem.* **72**, 241–249 (2019).
62. Wan, Y. & Liu, C. The effect of humic acid on the adsorption of REEs on kaolin. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **290**, 112–117 (2006).
63. Chen, Y. *et al.* Eu(III) adsorption using di(2-thylhexly) phosphoric acid-immobilized magnetic GMZ bentonite. *Chem. Eng. J.* **181–182**, 387–396 (2012).
64. Davranche, M. *et al.* Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chem. Geol.* **247**, 154–170 (2008).
65. Zhao, F. *et al.* An EDTA- $\beta$ -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater. *J. Colloid Interface Sci.* **465**, 215–224 (2016).
66. Giret, S. *et al.* Selective Separation and Preconcentration of Scandium with Mesoporous Silica. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 448–457 (2018).
67. Ramasamy, D. L., Puhakka, V., Doshi, B., Iftekhar, S. & Sillanpää, M. Fabrication of carbon nanotubes reinforced silica composites with improved rare earth elements adsorption performance. *Chem. Eng. J.* **365**, 291–304 (2019).
68. Shimojo, K. *et al.* Highly efficient extraction separation of lanthanides using a diglycolamic acid extractant. *Anal. Sci.* **30**, 263–269 (2014).
69. Cornejo-Ponce, L., Peralta-Zamora, P. & Bueno, M. I. M. S. Pre-concentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence. *Talanta* **46**, 1371–1378 (1998).
70. Ramasamy, D. L., Repo, E., Srivastava, V. & Sillanpää, M. Chemically immobilized and physically adsorbed PAN/acetylacetone modified mesoporous silica for the recovery of rare earth elements from the waste water-comparative and optimization study. *Water Res.* **114**, 264–276 (2017).
71. Puhakka, Ville. *Development of Novel Hybrid Adsorbents for Recovery of Rare Earth Elements From Mining Effluents*. Diplomityö, Diplomityöt ja Pro gradu -tutkielmat, Lappeenranta teknillinen yliopisto, Kemiantekniikka (2017).
72. Ogata, T., Narita, H. & Tanaka, M. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid. *Hydrometallurgy* **152**, 178–182 (2015).
73. Yuen, S. M., Ma, C. C. M., Chiang, C. L. & Teng, C. C. Morphology and properties of aminosilane grafted MWCNT/polyimide nanocomposites. *J. Nanomater.* **2008**, 1–15 (2008).
74. Ponou, J. *et al.* Recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from Vietnamese clay minerals using dried and carbonized parachlorella. *J. Environ. Chem. Eng* **2**, 1070–1081 (2014).
75. Saha, D., Akkoyunlu, S. D., Thorpe, R., Hensley, D. K. & Chen, J. Adsorptive recovery of neodymium and dysprosium in phosphorous functionalized nanoporous carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 4684–4692 (2017).
76. Zhou, Z., Wang, S., Lu, L., Zhang, Y. & Zhang, Y. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes with silane and its reinforcement on polypropylene composites. *Composites Science and Technology* **68**, 1727–1733 (2008).
77. Mehta, D., Mazumdar, S. & Singh, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. *J. Water Process Eng.* **7**, 244–265 (2015).
78. Gupta, V. K., Agarwal, S. & Saleh, T. A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Res.* **45**, 2207–2212 (2011).
79. Koochaki-Mohammadpour, S. M. A., Torab-Mostaedi, M., Talebizadeh-Rafsanjani, A. & Naderi-Behdani, F. Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic, and Desorption Studies of Lanthanum and Dysprosium on Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes. *J.*

- Dispers. Sci. Technol.* **35**, 244–254 (2014).
80. Moldoveanu, G. A. & Papangelakis, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy* **117–118**, 71–78 (2012).
  81. Moldoveanu, G. A. & Papangelakis, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. *Hydrometallurgy* **131–132**, 158–166 (2013).
  82. Galhoum, A. A. *et al.* Cysteine-Functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the recovery of light and heavy rare earth metals: Uptake kinetics and sorption isotherms. *Nanomaterials* **5**, 154–179 (2015).
  83. Lewatit. Product information LEWATIT TP 260. *Hilos Tensados* 1–4 (2011). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
  84. Application Note : Metal Scavenging with SiliaMetS AMPA <https://www.silicycle.com/media/pdf/app-note-ampa.pdf> (30.6.2020)
  85. Silicycle Scavenging Solutions, [https://www.aga-analytical.com.pl/uploads/silicycle/silicycle\\_scavenging\\_solutions.pdf](https://www.aga-analytical.com.pl/uploads/silicycle/silicycle_scavenging_solutions.pdf) (30.6.2020)