

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Harvinaisten maametallien talteenotto
sähkö- ja elektroniikkajätteestä**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

3.1.2024

Jimi Siljanto



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tämän tutkielman kirjallinen osa toimii yleisenä katsauksena harvinaisiin maametalleihin, niiden rooliin modernissa yhteiskunnassa sekä niiden talteenotto- ja erotusmenetelmiin. Lisäksi tutkielmassa perehdytään aina kasvavaan sähkö- ja elektroniikkajäteongelmaan, sillä sähkö- ja elektroniikkajäte soveltuu hyvin harvinaisten maametallien vaihtoehtoiseksi lähteeksi. Tutkielma tarjoaa yleiskäsityksen harvinaisten maametallien käytetyimpien talteenotto- menetelmien karakteristisista piirteistä ja haasteista. Liuotus, saostus, ioninvaihto sekä neste- nesteutto nostetaan yksityiskohtaisempaan tarkasteluun. Tässä tarkastellaan menetelmien toimivuutta ja mahdollisuuksia harvinaisten maametallien talteenotossa nostamalla viime- aikaisimpia tutkimuksia esimerkeiksi.

Tutkimusprojektissa kehitettiin menetelmä harvinaisten maametallien talteen ottamiseksi piirilevyjätenäytteestä hyödyntäen ioninvaihtotekniikkaa. Talteenottoa tutkittiin näytteen uuttoliuksesta kahdella kaupallisella ioninvaihtohartsilla, Puromet MTS9570 sekä Amberlyst 15. Uuttoliuksesta pelkistettiin kupari ja saostettiin perusmetallit häiritsemästä harvinaisten maametallien talteenottoa. Näyteliuksesta saatiin REE-adsorptioiksi korkeat $97,17 \pm 0,05$ % (Puromet MTS9570) sekä $94,79 \pm 0,08$ % (Amberlyst 15). Ioninvaihdon kinetiikkaa tutkittiin ja adsorption kannalta riittävä kontaktiaika oli noin tunti ja adsorptioalue noudattaa pseudo-toisen asteen kinetiikkamallia kummallakin hartsilla. Hartsien adsorptiomekanismi karakterisoitiin Langmuirin isotermillä, jolla määritettiin hartsin Puromet MTS9570 maksimikapasiteetiksi 69 ± 2 mg g⁻¹ ja 150 ± 3 mg g⁻¹ hartsille Amberlyst 15. Selektiivinen ja peräkkäinen eluointi saavutettiin käyttämällä 1 M NH₄Cl poistamaan suurin osa perusmetalleista vähäisellä REE-hävikillä. 3 M (Puromet MTS9570) tai 5 M (Amberlyst 15) H₂SO₄ käytettiin eluoimaan käytännössä kaikki REE-metallit melko puhtaiksi tuotteiksi. Hartsien uudelleenkäytettävyyttä tutkittiin toistamalla neljä adsorptio-desorptiosykliä, missä adsorptioissa ei havaittu heikkenemistä ja REE-desorption heikkeneminen oli melko vähäistä. Desorptio laski syklien lopussa 3 %-yksikköä hartsille Puromet MTS9570 ja 21 %-yksikköä Amberlyst 15 -hartsin tapauksessa.

Esipuhe

Tässä pro gradu -tutkielmassa keskitytään harvinaisten maametallien talteenottoon sähkö- ja elektroniikkajätteestä. Työ toteutettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen analyttisen kemian ja kiertotalouden osastolla. Projekti sai alkunsa kesän 2023 lopussa osastolla tutkimus-assistentin töiden ohessa ja tutkielma tuli valmiiksi vuoden 2024 alussa. Tutkielman ohjaajana toimi professori Ari Väisänen, jonka kanssa myös väitöskirjatutkijalla Jutta Koskisella oli merkittävä rooli työnkulun ohjauksessa.

Tiedonhakuun käytettiin aiheisiin liittyvää kirjallisuutta ja tieteellisiä julkaisuja, jotka haettiin pääasiassa Google Scholarin avulla käyttäen avainsanoja, kuten *selective, rare earth metal recovery, extraction, enrichment, separation, ion exchange, waste electrical and electronic equipment, e-waste*, ja niin edelleen.

Massiivinen kiitos Jutalle ja Arille tästä upeasta mahdollisuudesta työskennellä mielekkään ja merkityksellisen projektin parissa. Lopuksi lämpimät kiitokset muille analyttisen kemian ja kiertotalouden tutkimusryhmän jäsenille mukavasta ilmapiiristä, seurasta ja keskusteluista.

Jyväskylässä 3.1.2024

Jimi Siljanto

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet	vii
KIRJALLINEN OSA.....	1
1 Johdanto.....	1
2 Harvinaiset maametallit	2
2.1 Kemialliset ominaisuudet.....	5
2.2 Sovellukset	8
2.3 Yhteiskunnallinen merkitys.....	11
2.3.1 Kriittiset raaka-aineet	11
2.3.2 Louhostoiminta.....	14
2.3.3 Vaihtoehtoiset lähteet.....	16
3 Sähkö- ja elektroniikkajäte	17
3.1 Ympäristö- ja terveysvaikutukset.....	18
3.2 Lainsäädäntö.....	19
3.3 Kierrätys	21
4 Talteenotto- ja erotusmenetelmiä	23
4.1 Liuotus.....	24
4.1.1 Harvinaisten maametallien liuotus	26
4.2 Saostus.....	29
4.2.1 Harvinaisten maametallien talteenotto saostamalla	30
4.2.2 Epäpuhtauksien saostus harvinaisten maametallien liuoksista	32
4.3 Ioninvaihto	34
4.3.1 Perusteet	34
4.3.1.1 Kapasiteetti.....	37
4.3.2 Ioninvaihdon sovelluksia.....	38
4.3.3 Epäorgaaniset ioninvaihtomateriaalit.....	38
4.3.4 Orgaaniset ioninvaihtomateriaalit	40
4.3.5 Harvinaisten maametallien talteenotto ioninvaihtotekniikalla	42
4.4 Neste-nesteuutto	45
4.3.1 Harvinaisten maametallien talteenotto neste-nesteuutolla	47
4.5 Muita menetelmiä.....	49

KOKEELLINEN OSA.....	51
6 Työn tarkoitus	51
7 Käytetyt laitteet ja reagenssit.....	51
8 ICP-OES mittaukset	53
9 Tulosten käsittely.....	54
10 Työn suoritus	56
10.1 Näytteen liuotus.....	56
10.1.1 Elektrolyysi	57
10.1.2 Epäpuhtauksien saostus.....	58
10.2 Adsorptio.....	59
10.2.1 Adsorptiokinetiikka.....	61
10.2.2 Adsorptiokapasiteetti.....	63
10.3 Desorptio	66
10.3.1 Eluenttijakeet.....	66
10.3.2 Eluentin tilavuuden vaikutus	68
10.3.3 Eluointiajan vaikutus.....	71
10.4. Epäpuhtauksien saostus eluentista	75
10.5 Uudelleenkäytettävyys	76
11 Yhteenveto.....	79
Kirjallisuusluettelo	81
Liitteet	88

Käytetyt lyhenteet

D2EHPA	<i>Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid</i> Di-2-etyyliheksyylifosforihappo
DVB	Divinylibentseeni
E-jäte	Sähkö- ja elektroniikkajäte
EU	Euroopan unioni
HREE	<i>Heavy rare earth element</i> Raskas harvinainen maametalli
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy,</i> Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektrometria
LOD	<i>Limit of detection,</i> Toteamisraja
LOQ	<i>Limit of quantification,</i> Määrittämisraja
LREE	<i>Light rare earth element</i> Kevyt harvinainen maametalli
NiMH	Nikkelimetallihydridi
PS	Polystyreeni
REE (-metalli)	<i>Rare earth element,</i> Harvinainen maametalli
REO	<i>Rare earth oxide</i> Harvinaisen maametallin oksidi
RoHS	<i>The Restriction of the use of certain Hazardous Substances</i> Tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittaminen
UHQ	Ultrapuhdas vesi
WEEE	<i>Waste Electrical and Electronic Equipment</i> Sähkö- ja elektroniikkajäte

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Lisääntyvien korkeateknologisten sovellusten myötä harvinaisten maametallien (REE-metallit, *rare earth elements*) kysyntä on nopeassa kasvussa. Niiden hallitsevana tuotantomaana Kiinan geopoliittinen asema työntää aloitetta näiden kriittisten raaka-aineiden kiertotalouden suunnitteluun sekä vaihtoehtoisten raaka-ainelähteiden hyödyntämiseen.

REE-metallit ovat oleellisia raaka-aineita laajalle valikoimalle tuotteita älypuhelimista tuuliturbiineihin, sähköajoneuvoihin ja kehittyneisiin lääketieteellisiin laitteisiin. Niiden ainutlaatuiset ominaisuudet tekevät niistä korvaamattomia ja välttämättömiä huipputeknologiassa sekä teollisuudessa.¹ Hajaantuneiden malmiesiintymien vuoksi niiden louhinta on kuitenkin monin paikoin epätaloudellista.² Koska tarjonta ja prosessointi on pääosin keskittynyt Kiinaan, voi toimitusketjujen haavoittuvuus ääritilanteessa häiritä maailmantaloutta ja teknologioiden kehittymistä muualla maailmalla.

Saatavuuteen ja tuontiin liittyviä ongelmia voidaan lieventää hyödyntämällä vaihtoehtoisia raaka-ainelähteitä, kuten sivu- ja jätevirtoja. Sähkö- ja elektroniikkajätteen (e-jäte) kierrätys ja uudelleenkäyttö on tärkeä osa ratkaisua. E-jäte sisältää merkittävän määrän REE-metalleja sekä muita arvokkaita raaka-aineita, kuten kultaa, kuparia ja platinaryhmän metalleja, joita on taloudellisesti kannattavaa pyrkiä erottamaan.³ Kierrättämällä kriittisiä materiaaleja vaihtoehtoisista lähteistä, Euroopan unioni (EU) voi vähentää niiden louhintatarvetta sekä riippuvuutta ulkopuoliselta tuonnilta. Samalla kierrätys auttaa hallitsemaan kasvavaa e-jäteongelmaa ja jätteen hyödyntäminen minimoi ympäristövaikutuksia sekä edistää kiertotaloutta. On ratkaisevan tärkeää kehittää menettelyjä REE-metallien tehokkaaksi kierrättämiseksi vaihtoehtoisista lähteistä, jotta voidaan vastata kasvavaan maailmanlaajuiseen kysyntään sekä ympäristömääräyksiin.⁴⁻⁶

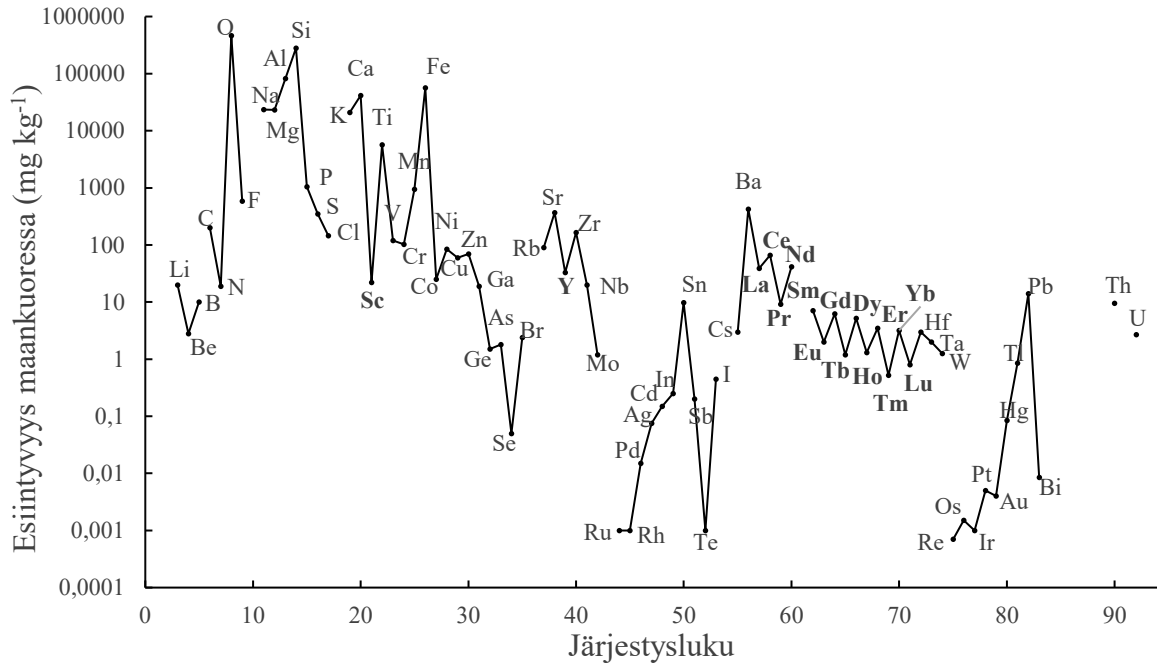
REE-talteenottomenetelmien toimivuutta ja kannattavuutta tulee harkita kustannusten, ympäristöjalanjäljen sekä käsiteltävän materiaalin kemiallisen koostumuksen mukaan.⁵ Nestenesteuttoa on käytetty rutiinimenetelmänä REE-talteenotossa, mutta tekniikka kuluttaa paljon myrkyllisiä ja helposti syttyviä liuottimia, jotka ovat terveydelle ja ympäristölle haitallisia.⁷ Ioninvaihtotekniikalla on potentiaalia kehittyä kestäväksi ja tehokkaammaksi vaihtoehdoksi, koska ioninvaihto ei kuluta paljon energiaa tai haitallisia reagensseja. Ioninvaihtomateriaalit ovat lisäksi usein selektiivisiä, kineettisesti nopeita sekä uudelleenkäytettäviä.⁸

2 Harvinaiset maametallit

REE-metallit ovat 17 samankaltaisen alkuaineen ryhmä, johon kuuluvat jaksollisen järjestelmän skandium, yttrium, sekä kaikki lantanoidit, lantaanista lutetiumiin. Puhtaina metalleina ne ovat kiiltäviä, pehmeitä ja melko reaktiivisia, joiden väri vaihtelee harmaasta hopeiseen. Useimmilla REE-metalleilla on ainutlaatuisen epätavallisia sähköisiä, magneettisia tai optisia ominaisuuksia, jotka tekevät niistä arvokkaita raaka-aineita teollisissa sovelluksissa ja tuotteissa.¹

REE-metallit voidaan jakaa kahteen alaryhmään. Keveiksi harvinaisiksi maametalleiksi (LREE, *light rare earth elements*) luokitellaan lantanoidit lantaanista gadoliniumiin ja raskaiksi harvinaisiksi maametalleiksi (HREE, *heavy rare earth elements*) luokitellaan metallit terbiumista lutetiumiin, sekä yttrium. Skandiumia ei luokitella kumpaakaan ryhmään sen eriävien ominaisuuksiensa vuoksi. Skandium ja yttriumia pidetään REE-metalleina lantanoidien joukossa, koska ne esiintyvät usein samoissa malmiesiintymissä ja niillä on samanlaisia kemiallisia ominaisuuksia.^{2,9}

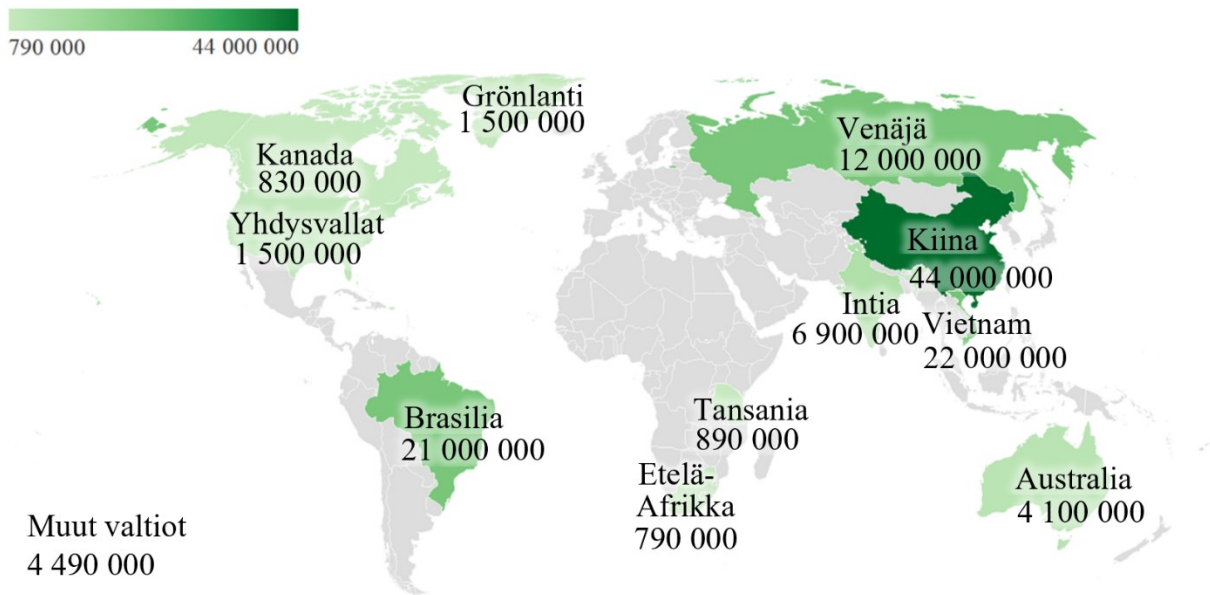
Nimestään huolimatta, harvinaiset maametallit eivät ole erityisen harvinaisia. Maankuoren keskimääräisen runsauden kannalta REE-metallien yhteismäärä (220 mg kg^{-1}) on jopa suurempi kuin hiilen (200 mg kg^{-1}) ja useita yksittäisiä REE-metalleja esiintyy runsaammin kuin monia perusmetalleja² (kuva 1). Poikkeuksena tähän on radioaktiivinen prometium, jota ei esiinny luonnossa.⁹ LREE-ryhmän metalleilla on suurempi ionisäde, jonka vuoksi ne eivät sovi yhteen muiden kiviä muodostavien mineraalien kiderakenteeseen. Tämä johtaa edelleen siihen, että niiden esiintyminen maankuoressa on konsentroituneempaa, kuin niiden raskailla vastineilla.² REE-metallit esiintyvät luonnossa toistensa seurassa, mutta usein laajalle hajaantuneena, joten taloudellisesti hyödynnettäviä malmiesiintymiä on harvassa. REE-erotusprosessit vastaavista malmeista ovat lisäksi monimutkaisia ja vaativat yleensä korkeita kustannuksia.^{2,5}



Kuva 1. Alkuaineiden esiintymät maankuorella.¹⁰ Kuvasta näkee Oddo-Harkinsin säännön⁹ käytännössä. Parillisen järjestysluvun omaavia alkuaineita esiintyy enemmän, kuin niiden viereisiä parittoman järjestysluvun alkuaineita.

REE-metallit eivät esiinny luonnossa metallisessa muodossaan, vaan oksideina, karbonaateina, silikaatteina, fosfaatteina tai halideina erilaisissa mineraaleissa. Yhteisnimityksenä näitä kutsutaan monesti harvinaisten maametallien oksideiksi (REO, *rare earth oxides*), mutta konteksti voi viitata erityisesti REE-metallien oksideihin.¹ Maailmassa tunnetaan noin 250 eri REE-pitoista mineraalia, joista pääasiassa vain neljää louhitaan aktiivisesti: bastnäsiittiä, monatsiittiä, lopariittiä ja lateriittiä eli erästä ioniansorptiosavien lajia. Bastnäsiitti [(Ce,La)CO₃(F,OH)] esiintymät Kiinassa ja Yhdysvalloissa kattavat suurimman osan maailman REE-varannoista. Monatsiitti [(Ce,La,Nd,Th)PO₄] esiintymät muun muassa Australiassa, Brasiliassa, Kiinassa ja Intiassa koostaa maailmanlaajuisten varantojen toiseksi suurimman osan.¹¹ Pääsääntöisiä HREE-lähteitä ovat mm. apatiitti ja ioniansorptiosavet. REE-metalleja saadaan yleensä myös sivu- tai kansatuotteina tavoiteltaessa louhoksista muita metalleja.¹²

Yhdysvaltain geologisen tutkimuskeskuksen arvion mukaan¹³ maailman REE-varannot ovat yhteensä noin 120 miljoonaa tonnia, joista merkittävä osa sijoittuu Kiinan alueelle (kuva 2), minne erityisesti HREE-metallit ovat voimakkaasti keskittyneet.⁸ Lisäksi radioaktiivista toriumia, uraania ja radiumia esiintyy yleensä luonnollisesti käsittelemättömän REE-malmin yhteydessä.¹¹



Kuva 2. Maailman REO-varannot tonneina.¹³

REE-metallien louhinta ei ole monin paikoin taloudellisesti kannattavaa. Toisin kuin tavalliset metallit, kuten kupari ja lyijy, jotka esiintyvät luonnossa varsin konsentroituneina malmeina, REE-metalleja esiintyy laajasti, mutta pieninä pitoisuuksina.¹⁴ REE-malmien saatavuus louhinnalla ja prosessin monimutkaisuus saada metalli sen jälkeen talteen malmista vaikuttavat sen louhinnan kannattavuuteen.² Nämä seikat oikeuttavat nimityksen ”harvinainen” harvinaisille maametalleille, vaikka maankuoren runsauteen vedoten, ne eivät ole kovin harvinaisia.

Koska REE-metalleja ei löydy geologisesti puhtaana alkuainemuodossa, erotus- ja puhdistusvaiheet ovat välttämättömiä. Käsittely suoritetaan tyypillisesti REO-malmeille monivaiheisella ja resurssi- sekä energiaintensiivisellä prosessoinnilla, joka vaihtelee riippuen louhintamenetelmästä. Louhostoiminta voi tapahtua maanalais- tai pintalouhintana, tai malmista voidaan liuottaa REE-metallit paikan päällä. Malmin käsittely voi koostua mekaanisista käsittelyistä, kuten murskaamisesta ja jauhamisesta, lämpökäsittelystä sekä kemiallisista vaiheista, kuten vaahdotuksesta. REE-malmin jalostus vaatii useita kemiallisia vaiheita. Malmi jalostetaan yleensä REO-rikasteeksi ja monesti kaupataan sellaisenaan.¹⁴

2.1 Kemialliset ominaisuudet

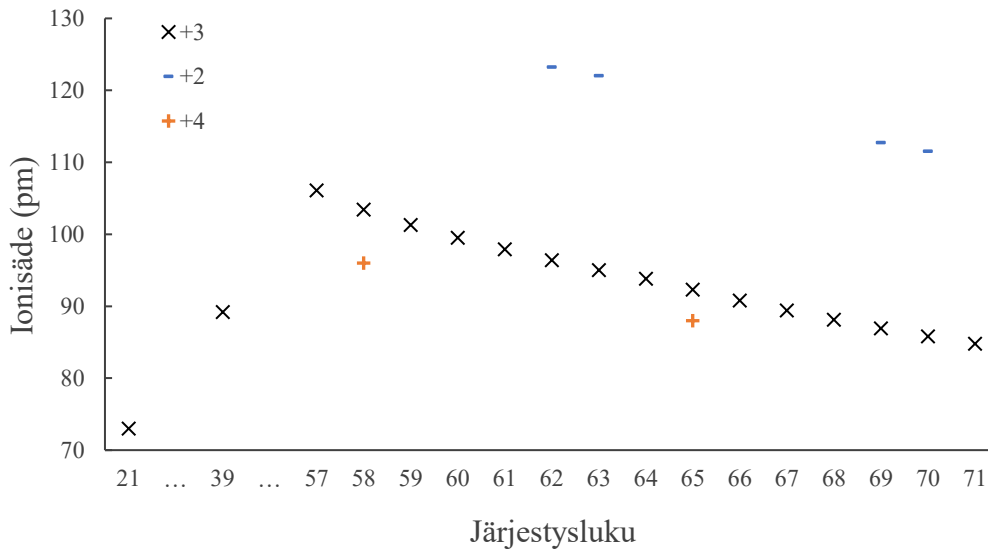
LREE- ja HREE-metallien kemiallinen luokittelu perustuu niiden elektronikonfiguraatioihin. LREE-metalleilla on järjestysluvun mukaisesti kasvava määrä parittomia elektroneja, kun taas HREE-metalleilla on kasvava määrä parillisia elektroneja (myötä- ja vastapäivään pyörivät elektronit). Yttriumin kemiallinen reaktiivisuus ja fysikaaliset ominaisuudet ovat samankaltaisia kuin HREE-metallien ominaisuudet, joten se luokitellaan HREE-ryhmään.² Toisaalta eri konteksteissa voi olla käytössä eri tapoja luokitella REE-metallit keveisiin ja raskaisiin ryhmiin.

REE-metallien kemialliset ja fysikaaliset samankaltaisuudet johtuvat pitkälti niiden samanlaisista elektronirakenteista (taulukko 1). Poikkeuksena skandiumin kemiallinen käyttäytyminen muistuttaa siirtymämetalleja.⁸ Kaikilla REE-metalleilla on täysin tai osittain miehittämätön d -orbitaali. Lantanoidien valenssikuoret koostuvat $4f$ -orbitaaleista. Koska $4f$ -orbitaalit ovat niin syväälle juurtuneet, näiden orbitaalien elektronit eivät ole käytettävissä kovalenttiseen sitoutumiseen. Yleensä lantanoidimetallin Ln ionisaatio Ln^{3+} -ionia korkeammaksi ei ole energeettisesti mahdollista. Tämän johdosta lantanoidit esiintyvät tyypillisesti karakteristisella +3 hapetusasteella.¹⁵ Jotkin lantanoidit esiintyvät myös stabiileilla +2 ja +4 hapetusasteilla. Esimerkiksi Ce^{4+} on stabiili täysin miehittämättömän, Tb^{4+} ja Eu^{2+} puolimiehitettyjen, ja Yb^{2+} täysin miehitetyn f -orbitaalin elektronikonfiguraation vuoksi.¹⁵

Taulukko 1. REE-metallien kemialliset merkit, järjestysluvut sekä perustilaisten että kolmenarvoisten REE-ionien elektronikonfiguraatiot¹⁵

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

Varjostusilmiö johtaa elektronipilven tehokkaan ydinvarauksen heikkenemiseen, mikä johtuu elektronien vetovoimien keskinäisistä eroista. Mitä leveämmällä elektronikuoret ovat avaruudessa atomin ympärillä, sitä heikompi on elektronin ja ytimen välinen sähköinen vuorovaikutus. Lantanoidilla tapahtuu elektronin epätäydellistä varjostusta toisen samalla alikuorella olevan elektronin takia. Ilmiö on samankaltainen kuin *d*-lohkon metalleilla, mutta 4*f*-elektronin varjostus on heikompi kuin *d*-orbitaalin elektronin varjostus. Kun ytimen varaus kasvaa järjestysluvun noustessa, havaitaan hyvin tasainen lasku 4*f*^{*n*}-alikuoren koossa.¹⁵ Ilmiötä kutsutaan siksi lantanoidikontraktioksi, mikä ilmenee lantanoidien koon tasaisena pienenemisenä lantaanista lutetiumiin (kuva 3).



Kuva 3. REE-ionien koot.¹⁶

Lantanoidikontraktion aiheuttama ionisäteen pieneneminen johtaa alkuaineiden emäksisyyden eroihin. Emäksellä on taipumus luovuttaa anioneja tai elektroneja, joten heikosti anioniin sitoutunut kationi on vahvempi emäs kuin sellaiseen lujasti sitoutunut kationi. REE-metallien emäksisyyden heikkeneminen järjestysluvun noustessa on perusta erilaisille erotusmenetelmille.^{2,17} Viereisten lantanoidien erottaminen toisistaan on kuitenkin tavallisesti paljon vaikeampaa kuin kahden kauempana toisistaan sijaitsevan lantanoidin erottaminen, koska viereisten lantanoidien emäksisyydet ovat samaa tasoa.

Koordinaatiokemia on oleellinen osa REE-talteenottoa. Ionisäteiden hiljattainen kutistuminen johtaa suurempaan varaustiheyteen, mikä taas johtaa kationi-anioni-, ioni-dipoli- ja ioni-indusoitujen dipolivuorovaikutusten vahvenemiseen.¹⁸ HREE-metallit muodostavat siis vahvempia komplekseja LREE-metalleihin verrattuna, mikä mahdollistaa näiden erottamisen. Lantanoidisarjan osittain miehittämättömät elektronikonfiguraatiot johtavat vallitseviin sähköstaattisiin vuorovaikutuksiin ligandien kanssa.¹⁹ REE-metallien kompleksinmuodostus johtuu pääasiassa ionisista vuorovaikutuksista anionisen ligandin kanssa reaktioyhtälön (R1) mukaisesti.



missä L^{n-} on ligandi ja γ on koordinaatioluku. Kompleksoitumisasteeseen vaikuttaa stabiilisuusvakio $\log \beta$, joka on riippuvainen muun muassa liuoksen lämpötilasta, pH:sta, luovuttajaligandin vahvuudesta ja kelatoivan aineen konformaatiosta. Ligandit, jotka vetävät puoleensa pieniä kationeja, muodostavat stabiileja veteen liukenevia komplekseja.⁸

Ominaisuutta voidaan hyödyntää REE-metallien talteenotossa. Esimerkiksi fosfonihapporyhmä kelatoi hyvin REE-metalleja happamissa olosuhteissa.²⁰ Kelaatteina suuremmat kolmivalenttiset LREE-kationit esiintyvät tavallisesti koordinaatioluvuin 8–10 ja pienemmät HREE-kationit luvuin 6–8.²¹ Vähempihampaisilla ligandeilla on taipumus vähemmän stabiileihin komplekseihin, kun taas monihampaiset ligandit muodostavat pysyvämpiä komplekseja.¹⁹ Kompleksin muodostuminen riippuu pH:sta, kun taas kelaatin stabiilisuus liittyy REE-ionien hydraatiokuoreen.⁸

Yleisesti pieni varaustiheys johtaa stabiileihin, kun taas suuri varaustiheys johtaa inertteihin komplekseihin. Luovuttaja-atomin voimakkaampi polarisoituvuus suosii LREE-metalleja ja heikompi polarisoituvuus HREE-metalleja. Muita kompleksinmuodostukseen vaikuttavia tekijöitä voivat olla muun muassa steerinen este, ionikonsentraatio, vastaionien läsnäolo, ligandien purentakulma ja niiden sisäiset vuorovaikutukset.¹⁹

2.2 Sovellukset

Edellä mainittujen uniikkien sähköisten, magneettisten tai optisten ominaisuuksiensa ansiosta REE-metalleilla voidaan saavuttaa monia teknologisia etuja. Näitä ovat muun muassa parempi suorituskyky pienemmällä energiankulutuksella, laitekokojen minimalisointi, tehokkuus ja nopeus, sekä mekaaninen että lämmön kestävyys.¹² Näin ollen REE-metalleilla on laaja kirjo kehittyneen teknologian sovelluksia. Nd, Dy ja Sm tunnetaan niiden erityisten magneettisten ominaisuuksiensa ansiosta, Eu, Y, Er ja Nd taas luminesenssiominaisuuksistaan ja Ce, La, Nd ja Pr sähköisistä ominaisuuksistaan.¹⁵ Nämä ominaisuudet määräävät käyttökohteensa. Esimerkiksi europium fluoresoi UV-valon alla, joten sitä käytetään euron seteleissä, jotta voidaan tunnistaa väärennöksiä ja estää niiden tuotantoa.¹²

Kuvaan 4 on koottu REE-metallien käyttökohteita ja kunkin käyttökohteen oleellisimpia REE-metalleja. Keskellä kuvaa on avainteknologioita hyödyntävät kolme strategista sektoria; uusiutuva energia, puolustus ja ilmavoimat, sekä sähköinen liikkuvuus.

Kestomagneetit

Energiantuotanto
 Tuuliturbiinit
 Moottorit
 Magneettinen tallennus
 Kovalevyt
 Toimilaitteet
 Kommunikaatiojärjestelmät
 Mikrofonit ja kaiuttimet
 Kitkattomat laakerit
 Mikroaaltouunien
 magnetronit

Pr Nd Sm Tb Dy

Metalliseokset

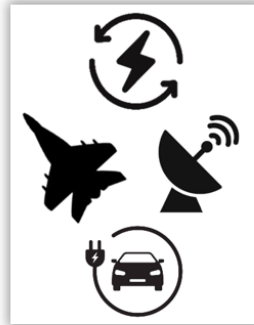
NiMH-paristot
 Polttoainekennot
 Superlejeeringit
 Teräs

Sc Y La Ce Pr

Keramiikka

Kondensaattorit
 Sensorit
 Tuikeaineet

Y La Ce Pr Nd Eu Gd Dy Lu

**Katalyytit**

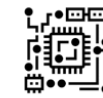
Kemiallinen
 prosessointi
 Öljynjalostus
 Katalysaattorit
 Dieselin lisäaineet

La Ce Pr Nd

**Optiikka**

Optinen lasi
 UV-kestävä lasi
 Väriaineet
 Kiillotusaineet

La Ce Pr Nd Gd Ho Er

**Elektroniikka**

Monitorit
 CRT, LPD, LCD
 Loisteputket
 Laserit
 Kuituoptiikka
 Lääketieteellinen
 kuvantaminen

Y Ce Pr Nd Eu Gd Tb Er

Kuva 4. REE-metallien sovelluksia ja niissä käytetyimpiä REE-metalleja.

Kuvassa 4 esiintymättömällä prometiumilla, ytterbiumilla ja tuliumilla on myös omat käyttökohteensa. Prometiumin radioaktiivinen luonne on hyödynnettävissä esimerkiksi ydinparistona sydäntahdistimissa ja satelliiteissa. Ytterbiumia voidaan käyttää tiedontallennuslaitteissa, lasereissa tai katalyyttinä. Kaikista harvinaisimpana REE-metallina tuliumille löytyy käyttöä röntgenlaitteissa.²²

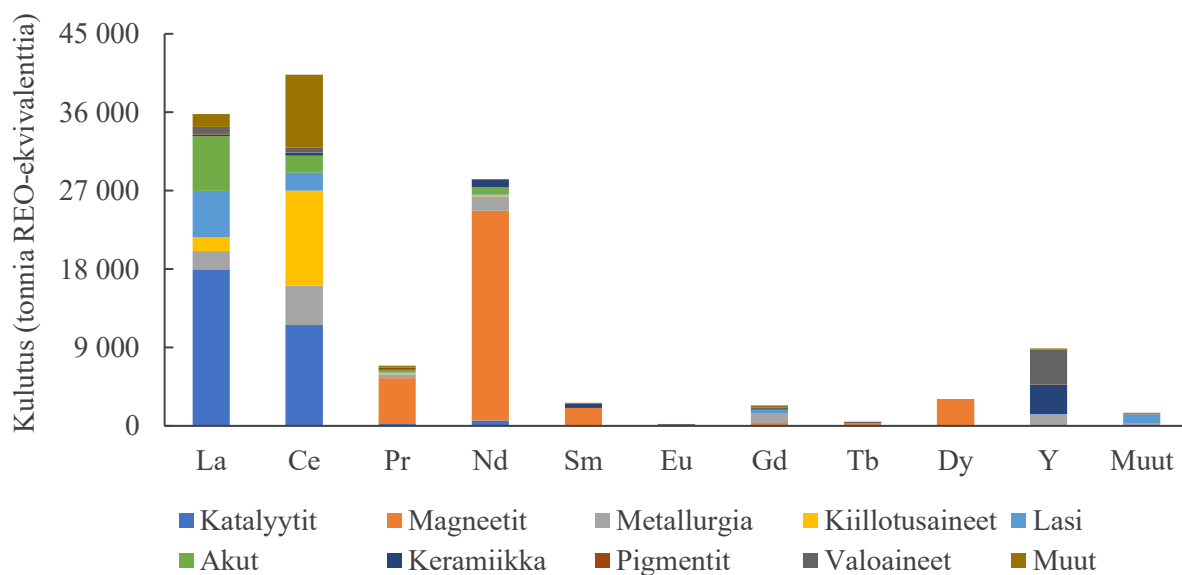
REE-metallien sovellusten pitkään listaan luetaan mainittavimmin mukaan älypuhelimet, kannettavat tietokoneet, tuuliturbiinit, MRI-laitteet, kovalevyt, sähkömoottorit, aurinkopaneelit ja energiansäästövalaistukset. Esimerkiksi hybridautoista löytyy tyypillisesti noin kilogramma useaa eri REE-metallia ja puolestaan taulu-tv:n kokoamiseen tarvitaan lähes jokaista REE-metallia.¹² Taulukossa 2 on esitetty erilaisissa käyttökohteissa kulutettujen REE-metallien kokonaisuudet.

Taulukko 2. Eri tuotteiden valmistuksessa kulutettujen REE-metallien määrä^{23,24}

Tuote	Tuotannossa käytetty REE
Kännykkä	0,5 g
Ilmastointilaite	0,12 kg
Toyota Prius	15 kg
Tuuliturbiini, joka tuottaa 3,5 MW sähköä	600 kg
F-35 hävittäjä	416 kg
Laivaston alus	1818 kg
Laivaston sukellusvene	3636 kg

Kuvan 5 pylväskaaviossa esitetään REE-metallien kulutuksen jakaamaa. Kuvasta on lisäksi havaittavissa yleisimpien käyttökohteiden REE-kulutus alkuaineittain. Kaavion tiedot ovat vuodelta 2015, jolloin REE-metallien kokonaiskulutus oli noin 130 kt. Ce ja La ovat kulutetuimpia REE-metalleja, joiden yleisin käyttökohde on katalyyteissä. La ja Ce vastaavat lähes 60 %, ja käyttökohteena katalyytit noin 24 % kaikesta REE-kulutuksesta. Magneeteissa laajasti hyödynnetyt Nd, Pr, Dy ja Sm puolestaan kattavat noin 31 % kaikesta REE-kulutuksesta ja REE-metallien johtavana käyttökohteena magneetit noin 27 %.²⁵

Kestomagneettituotannon arvoketjun mukaan magneetit ovat ylivoimaisesti merkittävin REE-metallien kysyntätekijä, koska niillä laaja ratkaisevien sovellusten valikoima. Lisäksi La ja Ce esiintyvät malmeissa paljon yleisemmin kuin magneeteissa hyödynnetyt REE-metallit, minkä vuoksi ne eivät ole yhtä arvokkaita.²⁶

Kuva 5. REE-metallien kulutuksen jakauma käyttökohteittain (2015).²⁵

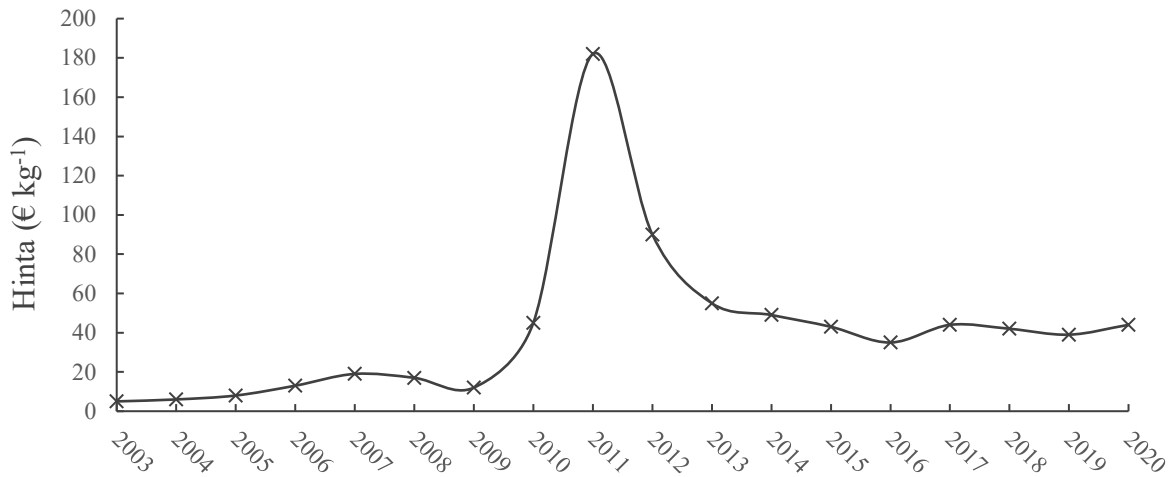
2.3 Yhteiskunnallinen merkitys

REE-metalleilla on ratkaiseva rooli vihreän ja digitaalisen siirtymän kannalta. Vihreä energiasiirtymä on materiaallinen siirtymä. Puhdas energiajärjestelmä vaatii paljon enemmän metalleja kuin perinteinen fossiilisten polttoaineiden energiajärjestelmä. Esimerkiksi tuulipuisto vaatii yhdeksän kertaa enemmän mineraaliresursseja kuin kaasuvoimala. Tyypillinen sähköauto käyttää kuusi kertaa enemmän materiaalia kuin perinteinen auto. Mutta toisin kuin fossiilisilla polttoaineilla, jotka kuluvat käytössä, puhtaan energiajärjestelmän materiaalit jäävät ja ne voidaan käyttää uudelleen käyttöelinkaarensa lopussa.²⁷ Puhtaan energian lisäksi REE-metallit ovat oleellisia raaka-aineita puolustusteknologioissa ja sähköisen liikunnan sektorilla.

2.3.1 Kriittiset raaka-aineet

Kiina on vakiinnuttanut asemansa viimeisen kahden vuosikymmenen aikana REE-metallien suurimman louhinta- ja käsittelykapasiteetin omaavaksi valtioksi ja samalla niiden merkittäväksi kuluttajaksi teollisuudessa. Kiinan hallitseva asema REE-markkinoilla vaikuttaa voimakkaasti maailmanlaajuisiin toimitusketjuihin, mikä herättää huolenaihetta mahdollisista alttiuksista geopoliittisille jännitteille Kiinan ollessa monelle valtiolle ensisijainen tuontimaa.²⁸

Hallinnolliset päätökset ja vakaus voivat merkittävästi vaikuttaa materiaalin saatavuuteen. Varoittavana esimerkkinä tästä on, kun vuonna 2010 Kiina käytti REE-monopoliensa hyväkseen diplomaattisena työkaluna, estäen REE-metallien viennin Japaniin poliittisen kiistan vuoksi. Kiina tiukensi edelleen rajoituksia maailmanlaajuiselle REE-viennille vedoten pyrkimykseen rajoittaa saastuttamista ja säästää luonnonvaroja. Tilanteen vaikutus on huomattavissa kuvassa 6, kuinka esimerkiksi neodyymioksidin hinnat nousivat siihen aikaan. Maailman kauppajärjestö paheksui Kiinan oikeudettomia vientikiintiöitä, mikä myöhemmin palautti REE-hintoja takaisin normaaliin.²⁹



Kuva 6. Neodyymioksidin (Nd₂O₃) vuotuinen hintakehitys 2003–2020.²⁹ (mukautettu)

EU on täysin riippuvainen REE-metallien tuonnista. Euroopan komissio esitti syksyllä 2020 kriittisiä raaka-aineita koskevan toimintasuunnitelman. Raaka-aineet luokitellaan kriittisiksi, jos niillä on ratkaiseva taloudellinen merkitys ja suuri toimitushäiriöiden riski, eikä niitä saada luotettavasti hankittua EU:n sisäpuolelta. Kriittisyyden taustalla olevia syitä voivat olla muun muassa saatavuusriskin ja taloudellisen merkittävyyden lisäksi alhainen kierrätystaso ja jos materiaali ei ole korvattavissa muilla materiaaleilla. Toimitushäiriöihin vaikuttavia tekijöitä ovat materiaalin saatavuus ja markkinat, sota ja poliittinen tila, logistiikka, kriisit ja pandemia sekä ilmastonmuutos. Myöhemmin maaliskuussa 2023 komissio ehdotti kattavia toimia, joilla varmistetaan kriittisten raaka-aineiden turvattu, monipuolinen, kohtuuhintainen ja kestävä saanti EU:ssa. Asetus tunnetaan kriittisiä raaka-aineita koskevana säädöksenä. Siinä asetettiin tavoitteeksi, että vuoteen 2030 mennessä:³⁰

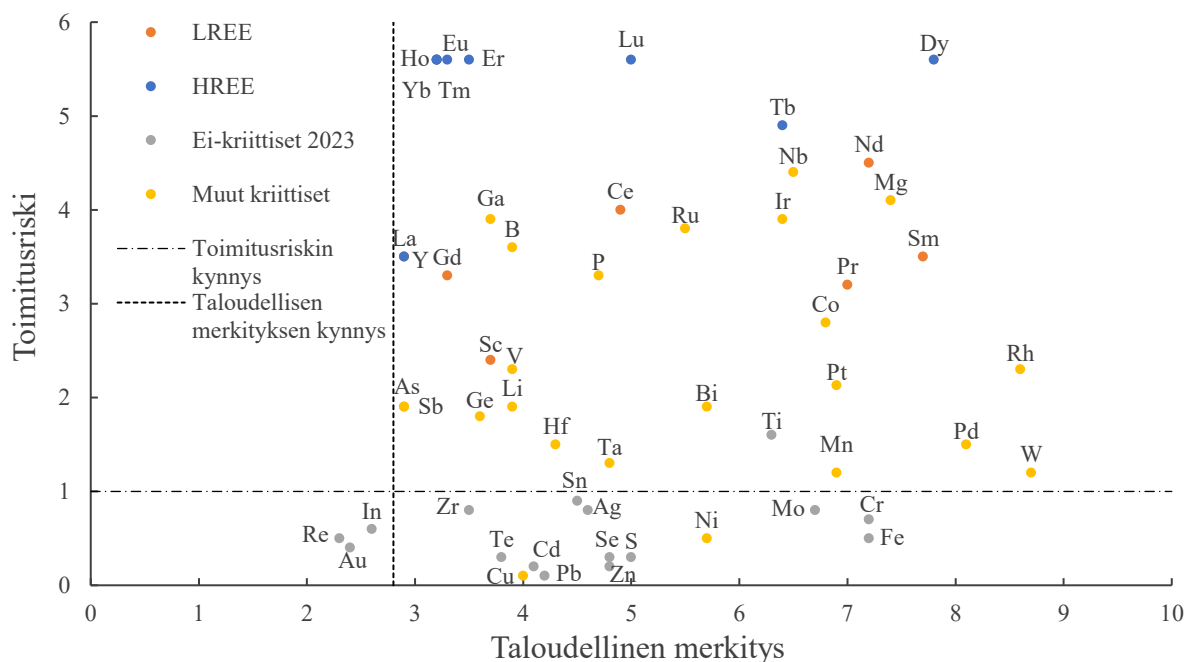
- Vähintään 10 % EU:n vuotuisesta kulutuksesta on peräisin EU:n sisäisestä louhinnasta
- Vähintään 40 % EU:n vuotuisesta kulutuksesta on peräisin jalostuksesta EU:ssa
- Vähintään 15 % EU:n vuotuisesta kulutuksesta on peräisin EU:n kierrätyksestä
- Enintään 65 % kunkin strategisen raaka-aineen vuotuisesta kulutuksesta EU:ssa missä tahansa jalostusvaiheessa voi perustua tuontiin yhdestä kolmannelta maasta.

Asetuksella pyritään monipuolistamaan kriittisten raaka-aineiden tuontia luomalla turvatut ja häiriönsietokykyiset kriittisten raaka-aineiden toimitusketjut sekä varmistamaan, että EU voi lieventää niiden toimitusriskiä. Lisäksi asetuksen tavoitteena on parantaa kriittisten raaka-aineiden kiertoa ja kestävyttä investoimalla tutkimukseen, innovaatioihin ja taitoihin sekä ympäristönsuojeluun.³⁰ Strategisilla raaka-aineilla tarkoitetaan materiaaleja, joiden nykyistä tuotantoa on vaikea lisätä ja joiden kysynnän odotetaan kasvavan merkittävästi vihreiden ja

digitaalisten siirtymien sekä puolustus- ja avaruussovellusten vuoksi. Strategisiin raaka-aineisiin kuuluvat REE-metallit ovat erityisesti kestoprojektteissa käytetyt metallit ja kriittisiin raaka-aineisiin kuuluvat kaikki REE-metallit.

Taloudellinen merkitys on laskennallinen suure, joka ottaa huomioon eri sektorien osuudet raaka-aineiden lopullisista käyttökohteista, vastaavien sektorien materiaalille lisätyn arvon sekä materiaalin korvattavuuden. Vastaavasti toimitusriski on laskettavissa ja se määräytyy viimeisen viiden vuoden geopoliittisen tilanteen sekä muiden toimitusketjuun vaikuttavien tekijöiden mukaan. Toimitusriskin laskennallinen arvo ottaa huomioon toimitusketjuun vaikuttavia tekijöitä, kuten maailmanlaajuisen tarjonnan, EU:n sisäisen tuotannon ja maahantuonnin, pullonkaulat tuotannossa, materiaalista valmistettujen tuotteiden kierrätysasteen, maahantuontiriippuvuuden sekä maahantuojan korvattavuuden.³¹

Toimitusriskin ollessa yli yhden, asteikolla nolasta teoreettiseen kymmeneen, raaka-aineen toimitus EU-alueelle voi olla uhattuna. Jos sen lisäksi raaka-aineen taloudellinen merkitys (0–10) ylittää arvon 2,8, luokitellaan raaka-aine kriittiseksi. Kuvaan 7 on kerättyä eri raaka-aineiden kriittisyystuloksia. EU:lla on kipeä tarve erityisesti dysprosiumille, samariumille, neodyymille, praseodyymille, sekä terbiiumille, koska näiden metallien taloudellinen merkitys ylittää arvon viisi. Yleisesti HREE-metalleilla on korkeampi toimitusriski kuin keveillä, koska niistä valtaosa prosessoidaan ja tuodaan Kiinasta. LREE-metalleilla taas on yleisesti suurempi taloudellinen merkitys, mutta silti melko korkea toimitusriski.³²



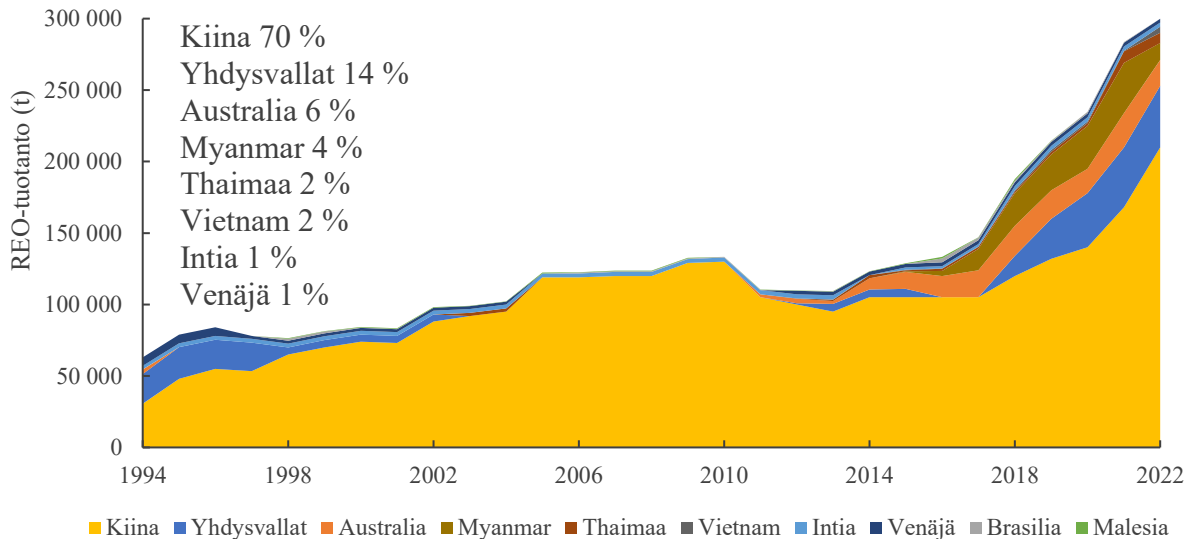
Kuva 7. Alkuaineiden kriittisyyden tulokset 2023.³²

REE-metallien toimitusriski on kuitenkin laskenut merkittävästi viimeisen kolmen vuoden aikana. Tämä johtuu pääosin maailmanlaajuisen tarjonnan monipuolistumisesta sekä louhinta-että jalostusvaiheessa. HREE-metallien toimitusriskien arvot laskivat yleisesti vähemmän (esim. Dy 6,2–5,6) kuin LREE-metallien (esim. Nd 6,1–3,2) toimitusriskit Kiinan prosessointimonopolin vuoksi.³² REE-metallien taloudellinen merkitys taas on noussut niiden kasvaneesta kulutuksesta teknologiassa ja teollisuudessa.

Teknologioiden ja teollisuuden kiihtyvän kehityksen myötä erityisesti neodyymin ja dysprosiumin maailmanlaajuisen kysynnän odotetaan kasvavan, koska ne ovat tärkeimpiä raaka-aineita kestomagneeteissa. Kysynnän odotetaan kasvavan nykyiseen kysyntään verrattuna 4–5 kertaiseksi vuoteen 2030 mennessä ja 11–13 kertaiseksi vuoteen 2050 mennessä.²⁷ REE-kysynnän kasvu on huomattavissa erityisesti sähköajoneuvoteollisuudessa, tämän alan olevan vielä pääosin varhaisessa vaiheessa. REE-tarjonnalla saattaa olla tulevaisuudessa vaikeuksia pysyä kysynnän perässä. Toisen arvion mukaan NdFeB-magneettien maailmanlaajuisen kysynnän odotetaan kasvavan 8,6 % kertyvällä vuotuisella korolla vuoteen 2035 asti, mutta kestomagneettien tuotanto kasvaisi vastaavasti vain 5,4 %.²⁹

2.3.2 Louhostoiminta

REE-tuotanto on ollut jyrkässä nousussa viimeisten vuosien aikana (kuva 8). Vuonna 2022 louhittiin maailmanlaajuisesti 2,8 miljardia tonnia metallia, tai noin 200 miljoonaa tonnia kun rautaa ei huomioida. Tästä REO-osuus oli 300 000 tonnia.¹³ Euroopassa ei louhita REE-metalleja, mutta niiden esiintymiä löytyy muun muassa Grönlannista, Ruotsista (Per Geijer), Suomesta (Sokli), Kreikasta ja Espanjasta. Ottamalla nämä esiintymät louhoskäyttöön, EU-maat voisivat lieventää REE-maahantuonnin riippuvuutta. Esimerkiksi Soklin malmion REE-varannot voisivat riittää valmistamaan 10 % EU:n tarvitsemista kestomagneeteista. Samalla se kattaisi 20 % fosfaatista Euroopan tarvitsemiin lannoitteisiin.²⁷



Kuva 8. Maailmanlaajuinen REO-louhostuotanto.¹³

Kaivostoiminta (poraus, räjäytys, käsittely, kuljetus ja varastointi) vapauttaa myrkyllisiä raskaita metalleja ja muita kemikaaleja sisältävää pölyä ilmaan ja ympäröiviin vesistöihin, mikä voi vaikuttaa haitallisesti ihmisten lisäksi paikalliseen maaperään, kasvillisuuteen ja eläimiin.¹² Arvioiden mukaan yhden tonnin REE-tuotannossa syntyy 2000 tonnia ongelmajätettä, 1000 tonnia muun muassa ammoniumsulfaattilla ja raskasmetalleilla saastunutta jätevettä sekä 13 kg pölyä. Tonni kalsinoitua (jatkoprosessointivaihe) malmia tuottaa noin tonnin radioaktiivista jätevettä ja 9600–12000 kuutiometriä pölyrikasta jätekaasua, joka sisältää vetyfluoridia, rikkihappoa ja rikkidioksidia.^{11,18}

Radioaktiivisesta säteilystä koituvat haitat tulee myös huomioida. Erityisesti torium ja uraani lisäävät myös louhintatoimiin ylimääräisiä käsittely- ja varastointikustannuksia. REE-tuotannon vaiheet, kuten louhinta, liuotus, esikonsentroidi sekä useiden erotus- ja puhdistusvaiheiden tarve saavuttaa vaadittuja puhtaustasoja, tuottavat suuria määriä REE-pitoisia jätevirtoja.¹⁸ Lisäksi REE-metallien louhintakustannukset ovat mittavia ja koska runsaita varantoja on lokalisoitunut vain tiettyihin maihin, niiden tarjonta ja hinta voivat kohdata taktisen monopolin. Näin ollen on kasvava tarve turvata REE-metallien jatkuva saanti, jotta voidaan vastata maailmanlaajuisesti kiihtyvään kysyntään.¹¹

2.3.3 Vaihtoehtoiset lähteet

Uusiutumattomien luonnonvarojen täysimittainen kulutus ja REE-metallien saatavuus tulevaisuudessa ovat nostaneet maailmanlaajuisista huolenaihetta. REE-louhintaan ja saatavuuteen liittyviä haittoja tai esteitä voidaan ehkäistä ja lieventää korvaamalla primääriset lähteet vaihtoehtoisilla lähteillä.

Kun REE-metalleja sisältävät materiaalit eivät enää ole taloudellisesti arvokkaita teollisuustuotteina, ne nähdään jättemateriaaleina, mutta niistä voi myöhemmin tulla vaihtoehtoisia REE-lähteitä. Hyödynnettäviä vaihtoehtoisia lähteitä ovat muun muassa elinikänsä lopussa olevat REE-pohjaiset tuotteet, e-jäte, teollisten prosessien sivuvirrat, kaivos-teollisuuden sivukivet sekä jätevedet. Fosfokipsi, kivihiilituhka ja alumiinin valmistuksessa syntyvä punaliete erottuvat lupaaviksi hyödynnettäviksi ehdokkaiksi REE-pitoisuuksiensa ansiosta. REE-määrät näissä materiaaleissa voivat vastata globaalia kysyntää, vaikka talteenottomenetelmän tehokkuus olisikin heikkoa.^{1,4}

REE-metallien kierrätys vaihtoehtoisista lähteistä hydrometallurgisilla menetelmillä voi osoittautua olevan kestävä lähestymistapa, joka tuottaa vähän jätettä ja päästöjä, on energiankulutukseltaan alhainen, taloudellisesti kannattavaa sekä ympäristöystävällistä.⁶ Käytäntö hyödyttää lisäksi ihmisten, teknologian ja ympäristön kestävyyttä luomalla työpaikkoja, kehittämällä uusia teknologioita vanhentuneiden menetelmien tilalle ja vähentämällä romun kasaantumista kaatopaikoilla, luonnossa ja merissä.¹⁹

REE-metalleja ei kuitenkaan juuri kierrätetä teollisella tasolla. Niiden talteenotto vaihtoehtoisista lähteistä on pääosin vielä kehitysvaiheissa, eikä ole selvää, mikä on kannattavaa teollisessa mittakaavassa ja millä voidaan minimoida ympäristövaikutuksia.⁴ Nykyään käyttöikänsä lopussa olevista tuotteista vain noin 3 % keveistä ja 4 % raskaista REE-metalleista saadaan kierrätettyä.³² REE-metallien riittävydestä ja saatavuudesta voi tulla todellinen haaste, jota voidaan keventää esimerkiksi hyödyntämällä sähkö- ja elektroniikkajäte vaihtoehtoisena lähteenä.

3 Sähkö- ja elektroniikkajäte

E-jätteellä tarkoitetaan käyttöiän lopussa olevia, käytöstä poistuneita, hylättyjä tai rikkinäisiä sähkö- ja elektroniikkatuotteita. Ne voidaan yleistäen jakaa kuuteen laajempaan kategoriaan: pienet laitteet, suuret laitteet, lämpötilanvaihtolaitteet, näytöt ja monitorit, valaistuslaitteet sekä IT- ja tietoliikennelaitteet.³³ Kunkin e-jätetyypin vuotuinen määrä on esitetty taulukossa 3.

Hylättyjen ja rikkinäisten sähkö- ja elektroniikkalaitteiden määrä on nopeassa kasvussa sähköisten laitteiden yleistyessä. Se on tällä hetkellä yksi nopeimmin kasvavista jätevirroista.^{3,33} Viimeisen viiden vuoden aikana e-jätteen määrä on kasvanut kolme kertaa nopeammin kuin maailmanväestö ja 13 % nopeammin kuin koko maailman bruttokansantuote. Nykyään 62 miljoonaa tonnia e-jätettä päätyy kaatopaikoille vuodessa, josta massaltaan noin 2/3 on metallia. Kulutus vastaa lähes 7,7 kg vuodessa jokaista asukasta kohden. E-jätteen vuotuisen määrän odotetaan kasvavan lähes 75 miljoonaan tonniin vuoteen 2030 mennessä.³³ Pääsyyt nopeaan kasvuun ovat elektroniikkalaitteiden kasvava kulutus, usein lyhyt käyttöikä ja resurssien puute korjata rikkinäisiä laitteita.

Taulukko 3. Sähkö- ja elektroniikkalaitteet kategorioittain⁵

Kategoria	Esimerkkejä	Vuotuinen e-jättemäärä
Pienet laitteet	Mikroaaltouunit, kamerat, imurit, kaiuttimet	17,4 Mt (32,5 %)
Suuret laitteet	Pyykin- ja astianpesukoneet, aurinkopaneelit	13,1 Mt (24,4 %)
Lämpötilanvaihtolaitteet	Jääkaapit, pakastimet, ilmastointilaitteet	10,8 Mt (20,1 %)
Näytöt ja monitorit	Katodiputkinäytöt, taulu-TV:t	6,7 Mt (12,5 %)
Valaisimet	Loisteputki- ja energiansäästölamput LED-valot	0,9 Mt (1,7 %)
IT- ja tietoliikennelaitteet	Tietokoneet, tulostimet, kännykät, konsolit	4,7 Mt (8,8 %)

3.1 Ympäristö- ja terveysvaikutukset

Hävitetyn elektroniikkalaitteen kemiallinen koostumus riippuu sen tyypistä ja iästä. Se koostuu tyypillisesti eri metallien yhdistelmistä, etenkin kuparista, alumiinista ja raudasta, johon on liitetty, kiinnitetty tai sekoitettu muoveja, keraameja, lasia ja puuta. E-jäte sisältää arvokkaita metalleja, kuten kuparia, platinaryhmän metalleja sekä REE-metalleja, mutta myös ympäristöä saastuttavia tai myrkyllisiä aineita, kuten lyijyä, arseenia, elohopeaa, kadmiumia, polybromattuja difenyylieettereitä ja polykloorattuja bifenyylejä, jotka voivat aiheuttaa ympäristö- ja terveysongelmia, jos niitä ei käsitellä asianmukaisesti. Pääosa e-jätteestä päätyy kaatopaikoille, koska kotitalouksien sähkö- ja elektroniikkalaitteita ei kierrätetä, vaan ne heitetään pois kotitalousjätteen mukana.³⁴

E-jätevirtojen sisältämät saastuttavat aineet päätyvät suurelta osin kaatopaikoille tai kierrätyskeskuksiin, joissa ne vaikuttavat paikalliseen ympäristöön ja kansanterveyteen. Yleinen käytäntö puristaa tai polttaa hylätty e-jäte saattaa lisätä suotovesien määrää ja myrkyllisten aineiden liikkuvuutta ympäristöön.³⁵ Merkittävä osa e-jätteestä viedään (laittomasti Baselin sopimuksen vastaisesti) köyhiin kolmansiin maihin, joissa kierrätysteknikoihin luetaan mukaan yleisesti polttamista ja liuottamista vahvoilla hapoilla, ilman asianmukaisia toimenpiteitä terveyden ja ympäristön suojelemiseksi. Tällainen käsittely johtaa äärimmäiseen paikalliseen kontaminaatioon, jota seuraa kontaminanttien kulkeutuminen edelleen vesiin, maaperään ja ravintoketjuihin.³⁴

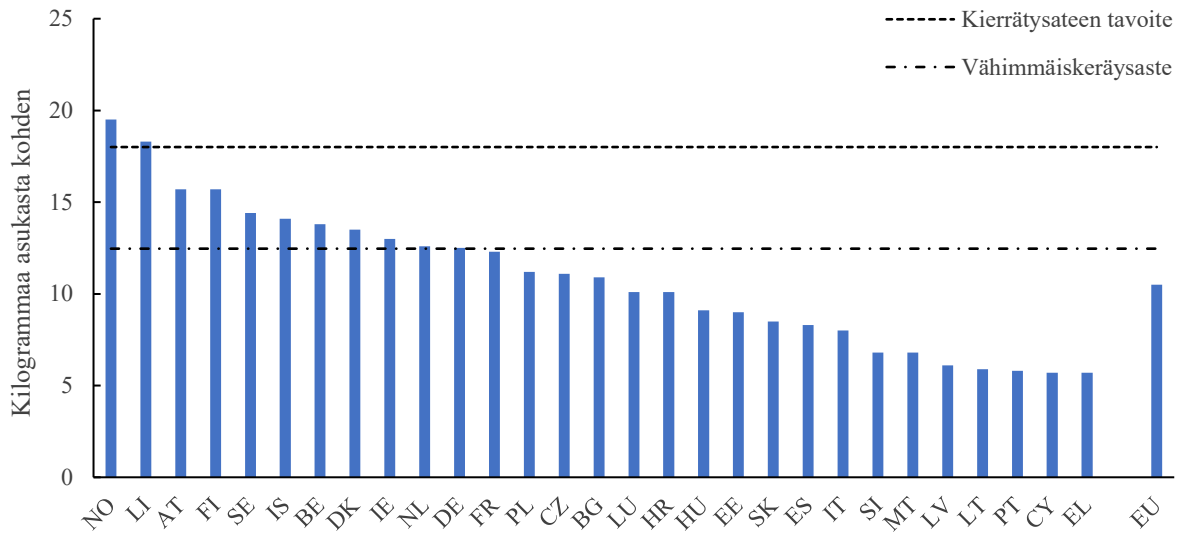
E-jätettä käsittelevät työntekijät kärsivät terveysvaikutuksista ihokosketuksen ja hengityksen kautta, kun taas laajempi yhteisö altistuu saasteille savun, pölyn, juomaveden ja ruoan kautta. Muovisia osia sisältävät elektroniikkalaitteet saattavat sisältää polybromattuja difenyylieettereitä, jotka ovat tulenestoaineita. Nämä voivat bioakkumuloitua eläviin organismeihin. Vanhanaikaiset jääkaapit ja ilmastointilaitteet sisältävät kloorifluorihilivetyjä, jotka pakenevat ajan myötä ilmastoon ja tuhoavat otsonikerrosta. E-jätteen poltto voi myös vapauttaa vaarallisia dioksiineja, furaaneja ja polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä.^{34,35}

3.2 Lainsäädäntö

Kierrätystä ja kiertotaloutta pyritään ohjaamaan lainsäädännön ja asetusten avulla. Lainsäädäntö on keskeinen osa ympäristönsuojelua ja kestävästä kehityksestä. WEEE-direktiivin (*Waste Electrical and Electronic Equipment*, 2012/19/EU) tarkoituksena on ennaltaehkäistä e-jätteen syntymistä sekä edistää resurssien tehokasta käyttöä ja uusioraaka-aineiden talteenottoa e-jätteen uudelleenkäytön, kierrätyksen ja muiden hyödyntämisuotojen avulla.²⁷ Sen tavoitteena on myös parantaa kaikkien elektroniikkalaitteiden elinkaaresta vastaavien osapuolten ympäristönsuojelun tasoa. WEEE-direktiivi tuli eurooppalaiseksi laiksi vuonna 2003 ja se on uudelleenlaadittu sen jälkeen useampaan otteeseen muuttuvan maailmantilanteen vuoksi.

WEEE-direktiivin tavoitteiden saavuttamiseksi säädös edellyttää e-jätteen erillistä keräystä ja asianmukaista käsittelyä, asettamalla tavoitteet sen keräämiselle, hyödyntämiselle ja kierrätykselle. Jäsenvaltioiden tulee myös valvoa tehostetummin e-jätteen virheellistä hävittämistä muun muassa luontoon tai jäännösjätevirtoihin sekä puuttua laittomaan vientiin. Direktiivin ohessa asetettiin myös direktiivi tiettyjen vaarallisten aineiden, kuten lyijyn, kadmiumin, elohopean, muovien pehmentimien ja palonestoaineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa (RoHS, *The Restriction of the use of certain Hazardous Substances*). RoHS -lainsäädännön tarkoituksena on suojella ihmisten terveyttä ja ympäristöä sekä vähentää e-jätteiden haitallisuutta. RoHS-direktiivi asettaa tuotevaatimusten lisäksi velvollisuuksia tuotteen valmistajalle, maahantuojalle ja myyjälle.

Vuonna 2018 WEEE-direktiivin uudelleenlaadituksi tavoitteeksi asetettiin, että 65 % Euroopan tuottamasta markkinoille tulleesta sähkö- ja elektroniikkalaitteiden massasta tulisi kierrättää. Vähimmäiskeräysaste on 45 %. Vuonna 2020 tämä massa oli 12,4 miljoonaa tonnia.³⁶ Euroopan väestöluku oli 448 miljoonaa. Näin ollen laitteita tuotettiin noin 27,7 kg asukasta kohden vuodessa, josta tavoiteltiin kierrättämään 18 kg. Kuvan 9 mukaan ainoastaan Norja ja Liechtenstein saavuttivat tämän tavoitteen ja kumulatiivisesti Eurooppa ei saavuttanut edes vähimmäiskeräysasteen tavoitetta. Seurauksena lähes 7,7 miljoonaa tonnia e-jätettä hävitetään virheellisesti vuosittain.



Kuva 9. Vuotuinen kerätty e-jätteen määrä asukasta kohden EU:ssa.³⁶

Tuottajan velvollisuus on suunnitella tuote niin, että jätettä syntyy mahdollisimman vähän ja osa tuotteesta päätyy uusiokäyttöön elinikänsä lopussa. Tuotteen tulee myös olla kestävä ja kierrätettävä, eikä siitä saa aiheutua vaaraa tai haittaa. Tuottajavastuu perustuu WEEE-direktiiviin. Vastuu sähkölaitteiden jätehuollosta on säädetty valmistajille, maahantuojille, etämyyjille ja pakkaajille. Valmistajan ja maahantuojan velvollisuus on edistää käytöstä poistettujen sähkö- ja elektroniikkalaitteiden uudelleenkäyttöä ja järjestää toimenpiteet e-jätteen keräystä, esikäsittelyä, jatkohyödyntämistä tai muuta jätehuoltoa varten sekä vastata niistä aiheutuvista kustannuksista.

Yksi konkreettinen kiertotaloutta edistävä toiminta on kannustaa yhteistyötä sekä toimenpiteitä, joilla edistetään laitteiden suunnittelua ja valmistusta, elinkaaren lopussa olevien tuotteiden sekä niiden osien ja materiaalien uudelleenkäyttöä, purkamista ja hyödyntämistä. Tämän tarkoituksena on pidentää laitteiden käyttöikää tekemällä niistä yhteensopivia siten, että esimerkiksi laitteen rikkinäinen komponentti on helposti korvattavissa vastaavanlaisilla komponenteilla. Näin koko tuotetta ei tarvitse hävittää yhden rikkinäisen komponentin vuoksi. Esimerkiksi älypuhelimien ja kannettavien tietokoneiden yhteisen laturin käyttöönotto³⁷ vuoden 2024 lopussa tulee ehkäisemään yhteensopimattomien laturien päättymisen elektroniikkajätteenä.

Jätelaki 646/2011 56 § edesauttaa e-jätteen järjestelmällistä keräämistä velvoittamalla kauppoja ottamaan vastaan vanhoja sähkö- ja elektroniikkalaitteita kotitalouksilta. Jos laitteen ulkokoitoista mikään ei ylitä 25 cm, sen saa palauttaa ilman uuden tuotteen ostovelvoitetta joko

vähintään 1000 m² kokoiseen sähkö- ja elektroniikkalaitteita myyvään päivittäistavara-kauppaan tai vähintään 200 m² kokoiseen niitä myyvään erikoiskauppaan.

Kansan tietoisuutta elektroniikkajätteen tuomista ongelmasta tulee korostaa, sillä kansalaisten oma-aloitteinen jätteen lajittelu on tehokas tapa keskittää käyttönsä lopussa olevat sähkö- ja elektroniikkalaitteet suoraan kierrätyskeskuksille. Valtioneuvoston asetuksessa 852/2004 asetettiin säädos erilliskeräyksestä. Erilliskeräysmerkintää (kuva 10) käytetään akuissa, paristoissa sekä sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. Merkinnällä osoitetaan, että sähkö- ja elektroniikkalaitteet tulee kerätä erillään muista jätteistä.



Kuva 10. Erilliskeräysmerkintä.

3.3 Kierrätys

E-jäte on yksi lupaavimpia esimerkkejä vaihtoehtoisesta REE-lähteestä. Laitteesta tai tuotteesta riippuen REE-pitoisuus voi olla suurempi kuin luonnollisissa esiintymissä, joissa se harvoin ylittää 5 %.¹⁸ Kierrätys lieventää myös louhinnasta aiheutuvia negatiivisia vaikutuksia ympäristöön. Se on vähäpäästöisempää ja louhinnan yhteydessä tulee sivuvirtana paljon raskasmetalli- ja radioaktiivista jätettä käsiteltäväksi.³⁸

E-jätteen sisältämien raaka-aineiden talteenottoa, jota kutsutaan urbaaniksi kaivostoiminnaksi, pidetään tärkeänä askeleena kestävän kiertotalousyhteiskunnan saavuttamisessa.¹⁸ E-jäte voisi teoriassa kattaa merkittävän osuuden kiihtyvistä REE-kysynnästä, sillä se sisältää merkittävän määrän REE- sekä muita arvokkaita metalleja, kuten kultaa, hopeaa, platinaa, palladiumia ja rodiumia.^{3,12} Maailman kaatopaikoille päätyvän vuosittaisen 62 miljoonan tonnin e-jättemäärän sisältämistä metalleista vain noin 12,5 % päätyy nykyään uusiokäyttöön.¹² Euroopassa e-jätteestä huolehditaan keskimääräistä paremmin, sillä siitä 42,5 % kerätään ja käsitellään.³³

Käyttöään loppuun kulunut elektroniikkalaite täytyy usein manuaalisesti purkaa komponenteikseen, koska kierrätettävät laitteet vaihtelevat rakenteiltaan todella paljon eikä automatisoitu purkaminen ole realistista.³⁹ Alustavan purun aikana elektroniikkalaite puretaan valikoivasti uudelleenkäytettävien osien ja vaarallisten komponenttien erottamiseksi toisistaan. Metallit saadaan erotettua epämetalleista (muovit, lasit) eri tekniikoilla, kuten silppuamalla, magneetti-, pyörrevirta- ja tiheyserotuksella. Kierrätysketjun mekaaniset käsittelyvaiheet ovat ratkaisevassa asemassa, sillä e-jätteen erottelutehokkuus varmistaa materiaalin etenemisen seuraaviin talteenottokeijun vaiheisiin.⁴⁰

E-jätteen mekaanisen esikäsittelyn vaikutusta arvokkaiden ja kriittisten metallien erotustehokkuuteen on tutkittu. Mekaanisen prosessoinnin tiedetään ottavan tehokkaasti talteen perusmetalleja, mutta käsittelyssä saatetaan menettää arvokkaampia metalleja. Näiden materiaalien kierrättäminen on tällä hetkellä joko teknisesti haastavaa tai taloudellisesti kannattamatonta, mikä heijastuu alhaisissa kierrätysasteissa.²⁸ Niin kutsutulla mekaanisella aktivoinnilla (jauhatus, silppuaminen, jysintä yms.) pyritään pienentämään materiaalin partikkelikokoa ja saamaan metallit helpommin liuotettavaksi,⁵ mutta käsittely vapauttaa myös paljon pölyä. Marra *et al.*⁴⁰ tutkivat erään teollisen e-jätteen käsittelylaitoksen silppurin erottelutehoa. Muodostuva pöly vastasi massaltaan 5–8 % käsiteltävästä jätteestä, mutta noin 80 % materiaalin REE-metallista päätyi tähän pölyfraktioon. Tavallisesti pölyfraktio päätyy kaatopaikalle, kun metallifraktio puolestaan etenee talteenottoprosesseihin.⁴⁰

Kiertotalouden täysmittainen käynnistäminen vaatii materiaalien tehokkaita ja toimivia erotus- ja talteenottomenetelmiä. Jättemäärä ei välttämättä vastaa yhtä suurta määrää uusioraaka-aineita, koska tuotettujen uusioraaka-aineiden laatu ja määrä riippuvat kierrätysprosessin tehokkuudesta. Kierrätystehokkuuteen voivat vaikuttaa kierrätystekniikoiden käytettävyys, tuotteen suunnittelu ja huolellinen purkaminen käsittelylaitoksissa.²⁸ E-jätteen pitoisuudet vaihtelevat paljon jätelaadun ja -tyypin mukaan. Useissa tutkimuksissa on yritetty erottaa arvometallien lisäksi REE-metalleja erityyppisistä elektroniikkajätteistä. Korkeimpia REE-pitoisuuksia esiintyy tyypillisesti NdFeB-magneeteissa, katodisädeputkien ja loisteputkilamppujen valaistusaineissa sekä nikkelimetallihydridiakuissa (NiMH), joten tutkimus on usein painottunut REE-metallien talteenottoon näistä tuotteista. Talteenottoa on myös tutkittu e-jätteistä, joissa niitä esiintyy pienemmissä pitoisuuksissa kuten LED-valaisimissa ja -siruisa, tietokoneiden ja kannettavien piirilevyissä sekä yleisen e-jätteen seoksissa.⁴¹ Taulukossa 4 on mainittujen kohteiden tyypillisiä REE-massaprosentteja.

Taulukko 4. E-jätetyypeissä esiintyviä REE-massaprosentteja⁴¹

	Yhteensä REE-metalleja (m-%, min.)	Yhteensä REE-metalleja (m-%, max.)
LED-valot	0,003729	-
LED-sirut	0,00017	0,0124
Katodisädeputkien valoaine	14,35227	-
Tietokoneiden ja kannettavien piirilevyt	0,004231	0,112658
NdFeB-magneetit	11,39	36,92
NiMH-akut	11,28	34,45
Loisteputkilamput	3,0103	12,5
E-jäteseokset	0,0783	1,75131

4 Talteenotto- ja erotusmenetelmiä

REE-talteenotto vaatii kehittyneitä tekniikoita korkean saannon ja puhtausasteen saavuttamiseksi.⁸ Talteenottomenetelmät voidaan jakaa neljään yleiseen tyyppiin: hydrometallurgiset (liuoskäsittely), pyrometallurgiset (lämpökäsittely), biometallurgiset (mikrobi- ja biokäsittely) ja sähkökemialliset prosessit. Menetelmiin liittyy usein hyöty- ja haittapuolia, joita käyttäjät voivat harkita resurssien ja tilanteen mukaan. Kierrätysmenetelmän valinta riippuu käsiteltävästä materiaalista, sen REE-sisällöstä ja kemiallisesta koostumuksesta, kokonaiskustannuksista sekä ympäristöjalanjäljestä.⁵ Monet hydrometallurgiset prosessit, joilla REE-metallit otetaan talteen e-jätteestä, hyödyntävät yleisiä malminkäsittelyssä ja metallurgisissa toiminnoissa käytettyjä teknologioita.¹⁸ Tässä kappaleessa tarkastellaan nykyaikaisia menetelmiä REE-talteenottoon primääri- tai vaihtoehtoisista lähteistä. Kustakin menetelmästä nostetaan esille vastaavia tutkimuksia esimerkeiksi, joista nähdään menetelmien toiminnallisuus ja mahdollisuudet. Selkeämmin korostetaan ja syvennyttään ioninvaihtotekniikkaan, sen viimeaikaisten edistysten ansiosta. Ioninvaihto on lisäksi keskeisessä roolissa tutkielman kokeellisessa osassa.

Epäpuhtaudet vaikuttavat sekä REE-metallien käsittelyyn talteenottovaiheissa, että niistä valmistettujen tuotteiden ominaisuuksiin. Esimerkiksi alumiini ja rauta kertyvät neste-nesteuuttosykliin muodostaen emulsioita, vähentävät REE-oksalaattien saostustehokkuutta ja alumiini estää REE-karbonaattien muodostumista. NdFeB-magneeteissa alumiini vähentää magnetointia sekä anisotrooppista kenttää ja epäpuhtausrauta voi aiheuttaa ei-toivottua värjäntymistä REE-metalleilla värjättyihin laseihin.⁴² Alhaiset REE-pitoisuudet ja suuret ylimäärät muita kilpailevia metalleja, kuten Al^{3+} tai Fe^{3+} , on yleinen tapaus vaihtoehtoisissa

lähteissä, mikä vaikeuttaa puhdasta REE-talteenottoa.⁴³ Lisäksi metallit ovat yleensä upotettuna tai laminoituna elektroniikkalaitteiden materiaalin matriiseihin, mikä saattaa vaikeuttaa tai hidastaa REE-erotusta erityisesti liuotusvaiheessa.⁴⁴

Pohjimmiltaan menetelmät ovat samanlaisia siinä mielessä, että ne pyrkivät olemaan selektiivisiä. Prosessien on oltava joko selektiivisiä REE-metalleja kohtaan, tai selektiivisiä muita epäpuhtauksia kohtaan, mutta ei molempia. Erilaiset tekniikat ja selektiivisyystyypit sopivat paremmin tapauksiin, joissa epäpuhtaudet muodostavat suuremman osan liuoksen sisällöstä kuin REE-metallit, tai päinvastoin.⁴²

4.1 Liuotus

Liuotus on lähtökohta kaikissa hydrometallurgisissa tekniikoissa. Metallit esiintyvät monesti kiinteinä seoksina tai yhdisteinä ja niiden saattaminen liuosmuotoon vaatii liuotusta. Happoliuotuksia suositaan yleisesti, kun tavoitteena on liuottaa mahdollisimman paljon metalleja kerralla. Tällöin voidaan samalla määrittää kiinteiden näytteiden kokonaispitoisuudet ja koostumukset. Liuotukseen voidaan käyttää myös emästä tai suolaliuosta. Liuotusprosessi on kuitenkin harvoin täydellinen. Liukenematon kiintoaine jää yleensä hävitettäväksi ja uuttoliuokseen liukenee paljon materiaalin muitakin komponentteja. Prosessi on kuitenkin optimoitavissa tilanteen mukaan tiettyyn rajaan asti.⁴⁵ Liuotusolosuhteet vaihtelevat käytetyn liuotusagenssin ja -ajan, kiintoaine-nestesuhteen, hiukkaskoon, lämpötilan ja sekoitusnopeuden mukaan, joiden avulla voidaan optimoida kohdemetallin liukenemisnopeus, -aste ja -selektiivisyys.⁶ Lisäksi liuotusta voidaan edistää esimerkiksi ultraääni- ja mikroaaltoavusteisesti tai sähkökemiallisin keinoin.³ Liuotusreaktio tapahtuu useissa alkeisvaiheissa, joista hitain on liukenemisnopeuden määräävä vaihe.⁴⁶

- Liuottavan aineen diffuusio nestemäisen rajakerroksen läpi
- Liuottavan aineen diffuusio kiinteän kerroksen läpi
- Liukenevan aineen adsorptio kiinteän partikkelin pinnalle
- Partikkelin pinnalla tapahtuva reaktio ja reaktiotuotteen muodostus
- Desorptio kiinteän hiukkasen pinnalta
- Reaktiotuotteen diffuusio kiinteän kerroksen läpi
- Reaktiotuotteen diffuusio nestemäisen rajakerroksen läpi

Matemaattisia malleja ja erilaisia mekanismeja on laadittu liukenemiskinetiikalle.^{46,47} Mallintamisella pyritään ymmärtämään liukenemisprosessia, mikä edelleen auttaa liukenemisolosuhteiden valinnassa. Niillä ennustetaan liukenemisnopeutta- ja astetta, systeemin termodynamiikkaa sekä kulutettavan liuottimen määrää.⁴⁷ Diffuusio-ohjatuissa malleissa jotkin yllä olevista diffuusiovaiheista ovat nopeuden määrääviä vaiheita. Esimerkiksi tuotekerroksen diffuusion ohjatun mallin mukaan liukenemiskinetiikka on nopeaa kiinteän partikkelin pinnalla, mutta kasvava partikkelin koko estää liuottavan aineen tunkeutumista partikkelin ytimeen. Kemiallisen reaktion ohjatun mallin mukaan puolestaan reaktiotuotteen muodostus on hitaampaa, kuin diffuusio. Liukenemisreaktio on siten mekanismin mukaan liukenemisnopeuden määräävä vaihe. Yleisesti diffuusio tapahtuu nopeammin korkeammilla uuttoaineen konsentraatioilla, mikä tekee reaktiosta liuotuksen hitaimman vaiheen, kun taas diffuusio on hitainta matalammilla konsentraatioilla.⁴⁶ Jos liuotusprosessia määrää diffuusio nestemäisen kerroksen läpi, sen nopeuden määrittää yhtälö (1). Jos kemiallinen reaktio ohjaa liuotusta, se noudattaa yhtälöä (2). Tuotekerroksen diffuusion ohjattu mallin mukainen liukenemisnopeus taas määräytyy yhtälöllä (3).⁴⁸

$$x = k_l t, \quad (1)$$

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k_c t, \quad (2)$$

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}} = k_d t, \quad (3)$$

joissa x on analyytin liukenemisaste ja kokeellisesti määritetyt k_l , k_c ja k_d ovat nopeusvakioita, kun liuotuksen aika on t .

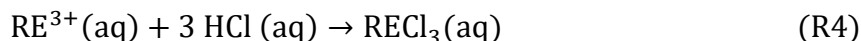
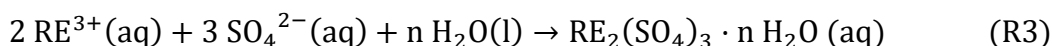
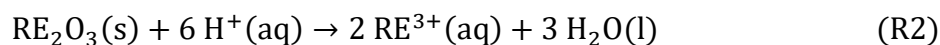
Liuotuskinetiikkaan vaikuttavat erilaiset fysikaaliset ja kemialliset tekijät, kuten lämpötila, liuottavan aineen konsentraatio, sekoitusnopeus ja liuotettavan materiaalin mikrorakenne.⁴⁶ Huokoinen, karhea ja helposti läpäistävä materiaali liukenee nopeasti, koska sillä on paljon reaktiopinta-alaa. Kiinteä materiaali esikäsitellään monesti murskaamalla, jauhamalla ja tuhkimalla korkean pinta-alan saavuttamiseksi. Liuotuskinetiikan riippuvuus liuotusreagenssin konsentraatiosta perustuu törmäysteoriaan. Sen mukaan liuotukseen liittyvien molekyylien lukumäärän kasvu kasvattaa törmäysten todennäköisyyttä ja siten myös liuotusnopeutta.⁴⁶ Liuotusreaktio on yleisesti kiihdytettävissä kasvattamalla lämpötilaa Arrheniuksen yhtälön (4) nopeusvakion k riippuvuuden nojalla.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (4)$$

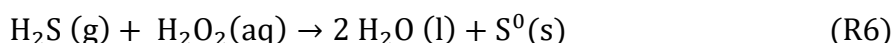
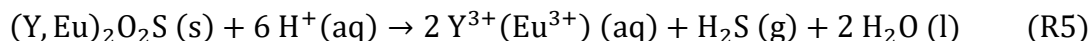
missä A on frekvenssitekijä, joka kuvaa reaktioon johtavien törmäysten yleisyyttä. R on yleinen kaasuvakio ja T on lämpötila. Yhtälön logaritmuodon kuvaaja antaa suoran, jonka avulla voidaan määrittää liukenemisen aktivoitumisenergia E_a .⁴⁶

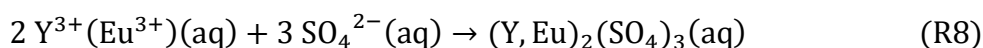
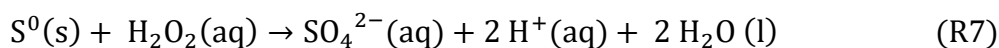
4.1.1 Harvinaisten maametallien liuotus

Yksi liuotusprosessin päähaasteista on kaikkien REE-yhdisteiden täydellinen liukeneminen.⁴⁹ Useita tutkimuksia on tehty liittyen REE-liuotukseen erilaisista vaihtoehtoisista lähteistä eri hapoilla ja emäksillä. Viime aikoina ioniset nesteet ovat saaneet huomiota liuotusreagensseina. Ioniset nesteet eli suolasulat ovat ionisia yhdisteitä, joilla on alhainen (<100 °C) sulamispiste. Ne antavat yleisesti alhaisemman liuotustehokkuuden, mutta korkeamman selektiivisyyden kohdemetallia kohtaan.⁷ Emäksiset liuotusreagenssit (NaOH, NH₃) eivät ole käyttökelpoisia, kun liuotettavat REE-metallit esiintyvät oksideina.⁵⁰ Jotkin vaikeasti liuotettavat REE-yhdisteet, kuten fluoridit ja fosfaatit voidaan kuitenkin muuttaa emäksellä liuotettavampaan hydroksidimuotoon ja menettelyä käytetäänkin toisinaan malmiliuotuksen yhtenä vaiheena.⁴⁵ Haitallisten kaasujen ja nitrattujen jätevesien muodostuminen taas tekevät typpihaposta epäsuotuisan, vaikkakin tehokkaan liuotusreagenssin. Yleisimmin REE-liuotukseen käytetään siis rikkihappoa tai vetykloridihappoa.⁵⁰ Yleistä REO:n happoliuotusta voidaan kuvata reaktioyhtälöllä (R2). Rikkihapolla REE-metallit liukenevat hyvin sulfaateiksi reaktioyhtälön (R3) mukaisesti. Liiallista kuumennusta on vältettävä rikkihappoliuotuksissa, koska REE-sulfaattien liukoisuus heikkenee lämpötilan noustessa, mikä johtaa niiden saostumiseen.¹⁸ HCl-liuotuksessa (R4) muodostuu hyvin liukenevia kloridikomplekseja.⁶



Vetyperoksidi on vahva hapetin ja ympäristöystävällinen reagenssi.⁴⁸ Vetyperoksidin käyttö lisähapettimena voi edesauttaa metallien liukenemistä. Esimerkiksi katodisädeputkien valoaineissa yttrium ja europium esiintyvät dioksidisulfideina. Vetyperoksidin hapetuskyky näille yhdisteille on havaittavissa reaktiosarjassa (R5)–(R8):⁴⁶

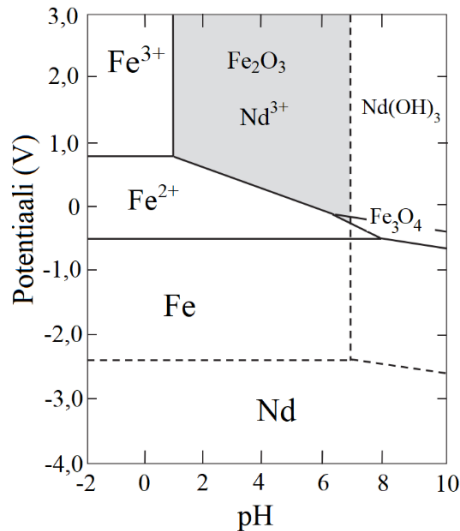




Yttrium ja europium liukenevat alussa vapaiksi kationeiksi (R5), jotka voivat olla alttiita uudelleensaostumiselle. Vetyperoksidi hapettaa muodostuneen vetysulfidin sulfaatiksi (R6 ja R7), mikä muodostaa hyvin liukenevia yttrium- ja europiumsulfatteja (R8). Rikkihapoliuotuksissa vetyperoksidi estää lisäksi myrkyllisen vetysulfidikaasun muodostumisen hapettamalla bivalenttisen rikin kiinteäksi alkuainerikiksi.⁴⁸

REE-liuotukseen vaikuttavien parametrien vaikutusta on tutkittu systemaattisesti. Ni'am *et al.*⁵¹ tutkivat kestromagneettijätteen Nd-, Pr-, ja Dy-liukenemistehokkuutta eri hapoilla (HCl, HNO₃, H₂SO₄) ja niiden konsentraatioilla (5–9 M), hapon ja kiinteän materiaalin määrän suhteilla (1–3 %), eri liuotusaajoilla (6–24 h), eri lämpötiloissa (30–100 °C), sekoitusnopeuksilla (600–1000 rpm) ja hiukkaskoilla (0,075–0,25 mm). Lisäksi kemiallisen modifikaation vaikutusta liukenemiseen tutkittiin. Optimiolosuhteet REE-liuotukseen olivat 5 M HCl, 95 °C, 24-tuntinen liuotusaika, 2 % kiinteä-nestesuhde, 800 rpm sekoitusnopeus ja modifioimaton 0,25 mm hiukkaskoko. Kokeessaan he saivat enintään 83 % liuotuksen ja määrittivät happotyypin olevan merkittävin tekijä liuotustehokkuuteen. HCl ja HNO₃ liuottivat magneettijauhetta lähes yhtä hyvin, rikkihapon liuotettaessa REE-metalleja heikommin. Käänteisesti Resende *et al.*⁵² havaitsivat rikkihapon olevan hapoista tehokkain, ja hapon määrän suhteen näytteen määrään todettiin olevan vaikuttavin tekijä tietokonemonitoreiden Eu sekä Y liuottamiseen, jossa päästiin 97 % saantoon.

Liuotus voidaan tehdä useammassa vaiheessa, joista kullakin uutetaan vain tietynlaisia metalleja materiaalista. Esimerkiksi Koyama *et al.* ovat tutkineet NdFeB-magneettijätteen selektiivistä liuottamista. Kuvan 11 diagrammissa näkyy kiinteän rautaoksidin ja liunneen neodyymin yhteinen stabiilisuusalue pH-välillä 1–7. Tätä aluetta hyödyntämällä voidaan saavuttaa neodyymin selektiivinen liukeneminen Fe- ja Nd-valtaisesta materiaalista. Magneettijätettä paahdettiin hapettavasti ensin 6 tuntia 900 °C lämpötilassa, jota seuraavalla 0,02 M HCl-liuotuksella saatiin 99 % Nd-uutto ja alle 0,5 % Fe-uutto. Sama liuotus ilman paahtoa liuotti mukana yli 50 % raudasta.⁵³ Önal *et al.*⁵⁴ puolestaan suorittivat täydellisen NdFeB-magneettijauheen liuotuksen 1 M rikkihapolla (24 h, huoneenlämmössä), mutta tällöin liuoksen REE-puhtausprosentti oli vain 29,48 %.



Kuva 11. Raudan ja neodyymin vesiliuoksen Pourbaix -diagrammi.⁵³

$$25\text{ }^{\circ}\text{C}, a(\text{Fe}^{2+}) = a(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-4}, a(\text{Nd}^{3+}) = 1.$$

Toinen monivaiheinen esimerkki liuotuksesta on, kun Tunsu *et al.*⁴⁹ kehittivät selektiivisen liuotusmenetelmän loisteputkilamppujätteelle. Prosessissa hyödynnettiin erilaisia liuotuskinetiikan malleja liuottamaan eri metallit omiin fraktioihin, maksimoiden REE-uuton ja samalla minimoiden epäpuhtauksien liukenemisen. Materiaalista saatiin ensin liuotettua elohopea I₂/KI -liuoksella. Sen jälkeen he saivat liuotettua muut epäpuhtaudet laimealla (1 M) typpihapolla ja lyhyellä (10–15 min) liuotusajalla. Tämän jälkeen materiaaliin jääneet (pääosin) REE-metallit saatiin liuotettua väkevämmällä (2 M) typpihapolla ja pidemmällä liuotusajalla. Liuotukset eivät kuitenkaan olleet täysin selektiivisiä, joten monivaiheisessa liuotuksessa menetettiin pieni määrä REE-metalleja sillä edulla, että saatiin melko puhdas REE-liuos. Yksivaiheisessa liuotuksessa ei menetettäisi REE-metalleja mutta liuos ei olisi yhtä puhdas.⁴⁹

Materiaalin esikäsittelyllä, kuten mekaanisella aktivoinnilla voi olla ratkaiseva rooli talteenoton kannalta. Deng *et al.*⁴⁴ raportoivat sähkötermisestä prosessista, joka perustuu ultranopeaan välähdys-joule-lämmitykseen. Käsiteltävä materiaali, kuten e-jäte, aktivoidaan nopealla sähkövirran purkauksella REE-liuotettavuuden parantamiseksi. Prosessi termisesti hajottaa tai pelkistää vaikeasti liuotettavat REE-yhdisteet, kuten REE-fosfaatit, mikä tekee niistä liukoisempia. Kokeessaan he korottivat liukenevien REE-metallien määrää 106 prosentilla hiilen lentotuhkasta ja piirilevyjätteestä korotus oli 56 %. Talteenottoa tutkittiin liuottamalla prosessoitu jäte 0,1 M vetykloridihapolla. Tekniikka on toteutettavissa erilaisille jätteille ja se on energiatehokas, kuluttaen 600 kW tonnilta käsiteltyä materiaalia. Menetelmä ei siis itsessään toimi talteenotto- tai liuotusmenetelmänä, mutta se on vähintään maininnan arvoinen samassa kontekstissa, sillä se voi tehostaa käsittelyä seuraavaa vaihetta, jossa REE-metallit otetaan

talteen liuottamalla. Vastaavasti mekaaninen esikäsittely partikkelikoon pienentämiseksi, esimerkiksi kuulamylyllä, voi kasvattaa liukenevan REE-metallien määrää merkittävästi.⁵⁰

Koska uuttoliuokseen liukenee aina muitakin metalleja, liuotuksen jälkeen REE-metalleja sisältävän liuoksen rikastaminen, puhdistaminen, talteenotto tai erottaminen vaatii muita hydrometallurgisia menetelmiä, kuten seuraavaksi käsiteltäviä tekniikoita.

4.2 Saostus

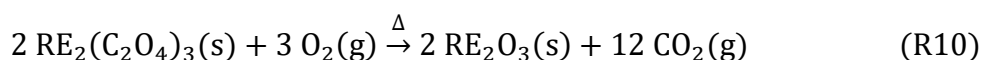
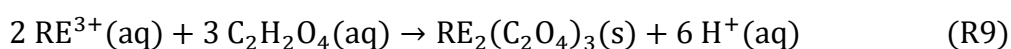
Liuoksen metalli-ionit saadaan saostuksella erotettua kiintoaineeksi eli saostumaksi. Saostus perustuu yhdisteiden eri liukoisuuksiin, mikä sallii eri metallien selektiivisen saostamisen. Saostuksella pyritään erottamaan analyytti tai poistamaan epäpuhtaudet. Liuoksen ionien saostus kiinteäksi tuotteeksi helpottaa myyntiä, kuljettamista tai käyttöä myöhemmässä vaiheessa tuotteiden valmistuksessa tai jatkojalostamisessa.⁴²

Saostus on yksinkertainen, nopea ja melko tehokas tapa erottaa erityisesti epäpuhtaudet REE-liuoksesta. Optimoituna menetelmä voi tuottaa erittäin puhtaita tuotteita. Saostuksella on kuitenkin rajoittunut selektiivisyys, koska kemiallisesti samanlaiset metallit saostuvat toistensa kanssa hyvin herkästi. Menetelmä tuottaa myös jätettä ja jotkin saostusreagenssit voivat olla hyvin kalliita.⁴¹

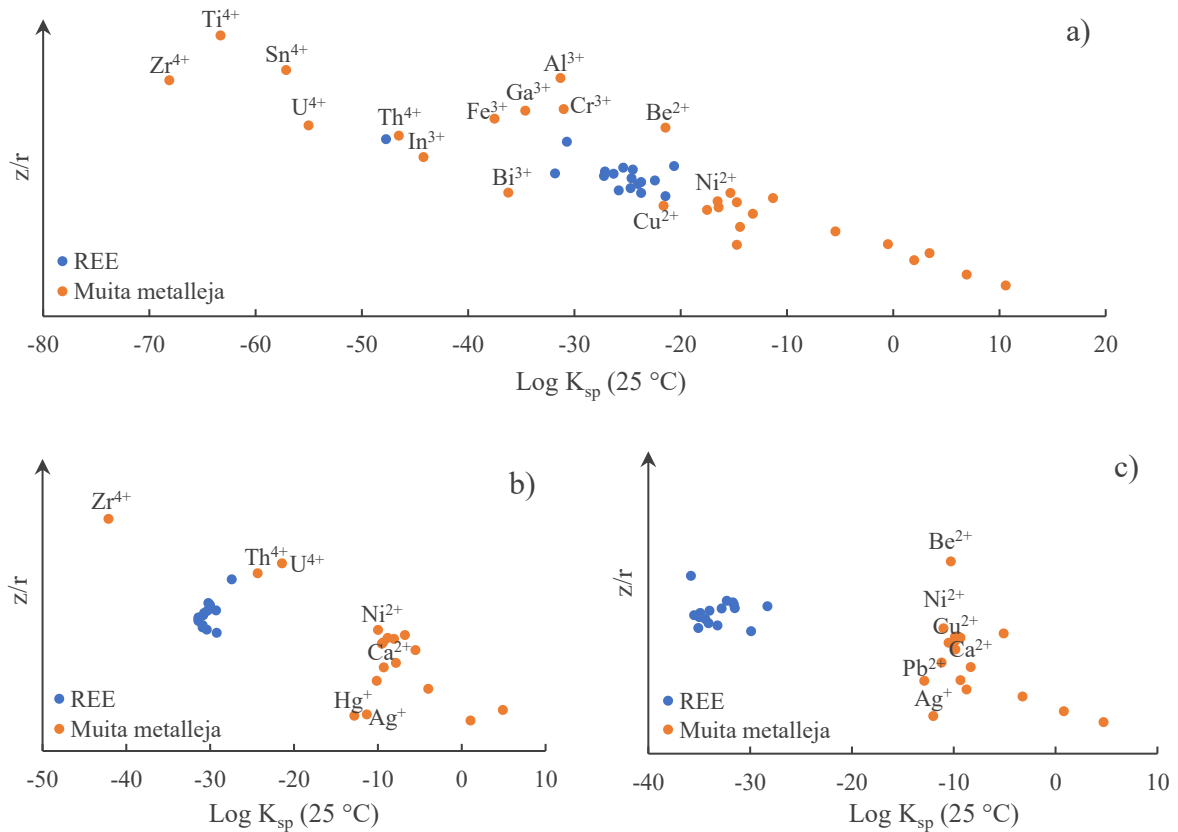
Fraktiosaostuksessa saostettava aine poistetaan liuoksesta, kun se muodostaa vähemmän liukenevan yhdisteen saostavan aineen kanssa. Fraktiokiteytyksessä liuoksesta puolestaan saostuu ioniyhdiste lämpötilan muutoksella tai haihduttamalla kylläistä liuosta. Eri liukoisuustulot johtavat siihen, että muodostuvan kiteen koostumus on erilainen kuin alkuperäisessä liuoksessa. Alhaisemman liukoisuustulon ioniyhdisteet kiteytyvät rikkaammaksi kiteeksi samalla, kun korkeamman liukoisuustulon ioniyhdisteet rikastavat liuosta.² Tilanteen mukaan liuoksesta voidaan joko saostaa epäpuhtaudet pois, tehden liuoksesta puhtaampaa, tai saostaa selektiivisesti toivottu analyytti tai analyytit pois, jonka jälkeen saostuma voi tarvittaessa edetä jatkokäsittelyyn.

4.2.1 Harvinaisten maametallien talteenotto saostamalla

REE-metallit voidaan saostaa puhtaana ryhmänä korkean REE-pitoisuuden liuoksesta, jossa on vähän epäpuhtauksia. REE-talteenotossa yleisimpänä saostavana aineena käytetään oksaali-happoa ($C_2H_2O_4$), joka saostaa REE-metallit oksalaatteina reaktioyhtälön (R9) mukaisesti. REE-oksalaatit voidaan edelleen kalsinoida (R10) oksideiksi kuumentamalla. REE-talteenotto oksalaattisaostuksella on vahvasti riippuvainen liuoksen taustasta (ts. edeltävästä liuotus-vaiheesta). Liuotuksesta seuranneet epäpuhtaudet voivat johtaa saostuman alhaiseen puhtauteen epäpuhtauksien keraosaostuessa REE-metallien mukana.¹⁸



Hydratoituneet REE-kationit luokitellaan koviksi hapoiksi ja ne vuorovaikuttavat vahvasti ainoastaan kovien emästen kanssa (karboksylaatti, karbonaatti, fluoridi, sulfaatti, fosfaatti, hydroksyyli). Muodostuneet kompleksit voivat olla niukkaliukoisia ja niitä voidaan hyödyntää esimerkiksi REE-oksalaattien, -kaksoissulfaattien, -hydroksidien ja -karbonaattien selektiivisessä saostuksessa.⁸ Kuvasta 12 nähdään REE-ioniyhdisteiden liukoisuustulojen arvoja verrattuna muiden metallien suolojen liukoisuustuloihin. Pystyakselien varaustiheys antaa myös suuntaa ionien kemiallisista samankaltaisuuksista. pH-arvoa nostamalla, eli hydroksidi-ionien konsentraatiota kasvattamalla, metalliset ionit saostuvat vähitellen hydroksideiksi. REE-hydroksidien liukoisuustulot ovat pienempiä tai samankaltaisia monen muun metallihydroksidin kanssa, eli saostus hydroksidina ei ole kovin selektiivistä. REE-oksalaatit ja -karbonaatit puolestaan ovat selkeästi niukkaliukoisempia kuin muiden metallien suolavastineet, joten liukoisuuserot ovat hyödynnettävissä saostusmenetelmissä.



Kuva 12. Ioniyhdisteiden liukoisuustuloja⁴² a) hydroksidit, b) oksalaatit ja c) karbonaatit.

Taulukossa 5 esitetyjen tutkimusten saostuskokeet on suoritettu erilaisille näytteille erilaisilla saostusreagensseilla. Saantoprosenteista nähdään, että näissä tapauksissa REE-metallit on saatu saostettua liuoksista hyvin tehokkaasti. Jokaisen esitetyn tutkimuksen näytteissä on ollut merkittävä määrä epäpuhtauksia, mutta REE-saostuma saatiin hyvin puhtaana, yhtä tapauksista lukuun ottamatta. Perämäen⁵⁵ tutkimuksessa saatu alle 1 % puhtaus johtuu lentotuhkan luonteenomaisen korkeasta kalsiumpitoisuudesta, koska suuri ylimäärä kalsiumia saostuu REE-metallien tapaan helposti oksalaatiksi. Saostuksen tavoitteena olikin erottaa REE-metallit erityisesti raudasta ja muista perusmetalleista, koska rauta olisi häirinnyt tutkimuksen seuraavaa neste-nesteuuttoa.

Taulukko 5. Tutkimuksia REE-talteenotosta saostamalla

Saostava aine	Liuksen tausta	Kulutus	Saanto-%	Tuotteen puhtaus	Lähde
CaO	0,8 g l ⁻¹ REE, 1 g l ⁻¹ Mg	pH-arvoon 9,18 asti	99,72 %	82,21 %	56
C ₂ H ₂ O ₄	NdFeB-liuos (25,84 g l ⁻¹ REE, 45,4 g l ⁻¹ Fe)	Stoikiometrinen ekvivalentti	93,02 %	95,28 %	57
C ₂ H ₂ O ₄	Lentotuhkaliuos	1,5–5 Stoikiometristä ekvivalenttia	87–94 %	<1 %	55
Mg(HCO ₃) ₂	32,3 g l ⁻¹ REE-liuos 13,5 g l ⁻¹ muita	3,15 Stoikiometristä ekvivalenttia	>99,85 %	~99	58
NaOH +2 M SO ₄ ²⁻	NiMH-liuos (6,5 g l ⁻¹ REE, 26,7 g l ⁻¹ muita)	pH-arvoon 1,2 saakka	98,09 %	92,22 %	59

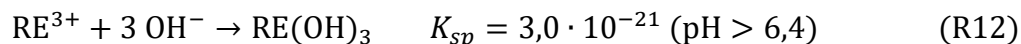
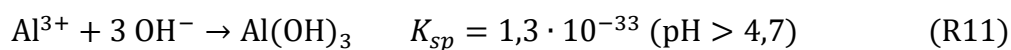
Taulukon 5 NiMH-akku (Bertuol *et al.*⁵⁹) liuotettiin 2 M rikkihappoon, jonka jälkeen REE-metallit saostettiin kaksoissulfaatteina nostaessa liuksen pH-arvoa natriumhydroksidilla. NiMH-uuttoliuksen ionikoostumuksesta alle 10 % oli REE-metalleja sekä lopullisen saostuman REE-osuus oli yli 92 %. Vastaavasti taulukon NdFeB-uuttoliuos rikastettiin 33,67 prosenttisesta 95,28 prosenttiseen oksalaattisaostumaan. Taulukon Mg(HCO₃)₂ -saostus (Yu *et al.*⁵⁸) vaikuttaa saanto- ja puhtausasteiden mukaan ideaaliselta, mutta tutkimuksen saostettava liuos koostui pääosin REO:ista ja epäpuhtaudet valtaosin (99,6 %) maa-alkalioksidoista, joten liuksessa ei ollut paljon kilpailevia helposti saostuvia metalleja. Saostusreagenssi tarjoaa kuitenkin vähemmän saastuttavan ja halvemmän vaihtoehdon ammoniumvetykarbonaatin ja natriumkarbonaatin tilalle.⁵⁸

4.2.2 Epäpuhtauksien saostus harvinaisten maametallien liuoksista

Etenkin vaihtoehtoisissa lähteissä REE-metallien osuus on yleensä vähäinen, joten liuotteista on kannattavampaa saostaa valtametallit REE-metallien sijaan. Tavallisesti REE-metallit keraaostuvat osittain, mikä merkitsee menetettyä tuotetta. E-jätteen tapauksessa metallisisältö koostuu pääosin kuparista, alumiinista, raudasta, sinkistä ja muista perusmetalleista. Muiden metallien selektiivinen saostaminen tosin muodostaa lietettä tai saostumaa, joka päättyy joko jätteeksi tai jatkokäsittelyn kohteeksi kyseisten metallien talteenottoa varten.

Neutralointi on yleisimmin käytetty menetelmä alumiinin poistoon. Neutraloinnissa happaman liuksen pH nostetaan lisäämällä siihen emästä. Saostumiseen johtavien terminaalisten

pH-arvojen (R11 ja R12) mukaan alumiini voidaan selektiivisesti saostaa hydroksidina ennen REE-metalleja.⁶⁰

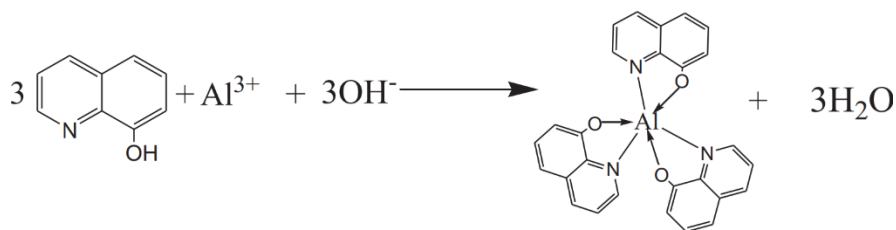


Taulukkoon 6 on koottu tutkimustuloksia epäpuhtauksien saostamiseen REE-liuoksista. IO_3^{-} -saostus vaikuttaa alkuun erittäin lupaavalta REE-hävikin ollessa mitätön. Tutkimuksessaan El Afifi *et al.*⁶¹ pyrkivät poistamaan erityisesti louhinnasta peräisin olevia radionuklideja ja kolmenarvoista rautaa. Itse IO_3^{-} ei kuluttanut REE-metalleja, mutta käsittelyä varten välttämätön pH:n nosto ammoniakilla kolmeen saosti 14 % lantanoideista. Samaisessa tutkimuksessa $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ -seoksen todettiin toimivan lähes yhtä hyvin näiden epäpuhtauksien poistoon ilman menetettyä REE-metallia. Menetelmä voi olla hyödyllinen heti louhintapaikalla, sillä mineraaleista tuleva radioaktiivinen sivutuote täytyy käsitellä joka tapauksessa ja samalla rikastetaan syntyvää REE-jäteliuosta.

Taulukko 6. Tutkimuksia epäpuhtauksien saostamisesta REE-liuoksista

Saostava aine	Liuoksen tausta	Kulutus	Poisto-%	REE-hävikki	Lähde
8-hydroksikinoliini	REE-malmin uuttoliuos (75 g l ⁻¹ REE, 0,6 g l ⁻¹ Al)	1,25 stoikiometristä ekvivalenttia	94,39 % Al	8,21 %	62
(NH ₄)HCO ₃	REE-malmin uuttoliuos	pH-arvoon 5,4 asti	90,21 % Al 91,03 % Fe	25,41 %	63
NaOH +Aluminoni	(961 mg l ⁻¹ REE, 901 mg l ⁻¹ muita)	pH-arvoon 5 asti NaOH +0,18 ml aluminoni	97,84 % Al 94,56 % Fe	4,92 %	
IO_3^{-}	Monatsiitin prosessoinnissa muodostunut RECl ₃ -liuos	0,155 mol l ⁻¹	~99 %	~0 %	61

Wang *et al.*⁶² hyödynsivät 8-hydroksikinoliinia kelatoivana aineena alumiinin saostamiseen (kuva 13) liuoksesta, jossa REE-metalleja oli selkeä valtaosa. Yhdiste pystyy muodostamaan stabiileja komplekseja kolmenarvoisten metallien kanssa (ml. REE-metallit), mutta sen kelatointiominaisuuksia voidaan helposti räätälöidä pH-arvoa, lämpötilaa tai ainemäärää säätämällä. Annostamalla 1,25 moolia yhtä moolia alumiinia kohden, pH-arvossa 4,5 ja 60 °C lämpötilassa, malmiuttoliuoksen alumiinista 94,39 % saostui; 8,21 prosentin REE-hävikillä.



Kuva 13. 8-hydroksikinoliinin kompleksinmuodostus alumiinin kanssa.

Vähentääkseen menetetyn REE-metallin määrää epäpuhtauksien saostuksessa, Li *et al.*⁶⁴ ovat patentoineet saostusmenetelmän, jolla estetään REE-metallien yhteissaostumista. Menetelmä hyödyntää yksinkertaisista orgaanisista hapoista muodostettuja fosforia sisältäviä orgaanisia ligandeja ja niiden suojoja. Näillä kompleksinmuodostajilla voidaan suojata REE-ionit saostumasta hydroksideina. Ne muodostavat stabiilimpia komplekseja REE-ionien kanssa, kuin alumiini-ionien kanssa, joten kompleksinmuodostajat estävät tehokkaasti REE-metallien yhteissaostumisen alumiinin poiston aikana, mikä vähentää REE-hävikkiä.

4.3 Ioninvaihto

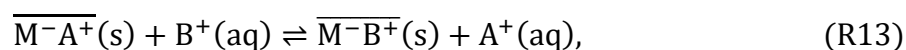
Ioninvaihto on taloudellinen ja ympäristöystävällinen talteenottotekniikka, sillä se ei kuluta suuria määriä reagensseja, eikä vaadi myrkyllisiä tai syttyviä liuottimia ja tuottaa hyvin vähän jätettä. Se on myös helppokäyttöinen ja tehokas eri metallikonsentraatioilla, mutta erityisen tehokas matalilla pitoisuuksilla. Ioninvaihtomateriaalit ovat lisäksi usein uudelleenkäytettäviä, mikä tekee ioninvaihdosta kestävä tekniikan.⁸

4.3.1 Perusteet

Ioninvaihtotekniikassa hyödynnetään kiinteitä ioninvaihtomateriaaleja, joihin liuoksen ionit voivat adsorboitua. Ioninvaihto on siis yksi kiinteäfaasiuuton alalajeista. Ioninvaihtomateriaalit voivat olla joko orgaanisia tai epäorgaanisia. Kationinvaihtoon kykenevien materiaalien runkoihin on sitoutuneina negatiivisesti varautuneita ryhmiä, joissa kationinvaihto tapahtuu. Vastaavasti anioninvaihtomateriaaleilla on positiivisesti varautuneita ryhmiä, jotka toimivat anioninvaihdossa. Amfoteeriset ioninvaihtomateriaalit voivat vaihtaa sekä kationeja että anioneja. Lisäksi kelatoivat ioninvaihtajat voivat adsorboida ionin luovuttamalla ligandiensa vapaat elektroniparit, jolloin muodostuu koordinaatiosidoksia. Koordinaatiosidosten lukumäärän mukaan ligandi luokitellaan joko mono-, bi-, tai polydentaattiseksi. Koordinaatio-

vuorovaikutukset ovat erittäin spesifejä, mikä voi tehdä kelatoivista ioninvaihtajista hyvinkin selektiivisiä.⁶⁵

Kun ioninvaihtomateriaali asetetaan kontaktiin metallipitoisen liuoksen kanssa, materiaalin kantamat ionit voivat vaihtua stoikiometrisesti samaan määrään muita samanmerkkisiä liuoksen ioneja. Ioninvaihdossa sähköneutraalisuuden täytyy siis säilyä, eli varauksellinen ylimäärä täytyy tulla kompensoiduksi vaihdettavilla ioneilla.⁶⁶ Ioninvaihto on tyypillisesti reversiibeli prosessi, eli ladattu ioninvaihtomateriaali voidaan regeneroida saattamalla vastaanotettu ioni aktiivisesta sijainnista pois ja tuomalla siihen takaisin sen alkuperäinen ioni. Tämä on merkittävä etu materiaalin uudelleenkäytettävyyden kannalta. Yleisessä muodossa kationinvaihtoa voidaan esittää reaktioyhtälöllä (R13):



missä M^- on ioninvaihtomateriaali, johon on lähtötilanteessa sitoutuneena A^+ -ioni, ioninvaihtomateriaalin kiinteässä faasissa. A^+ -ioni vaihtuu ioninvaihdossa B^+ -ioniksi. Ioninvaihtajat suosivat eräänlaista ionia toisen sijaan useammasta eri syystä:⁶⁷

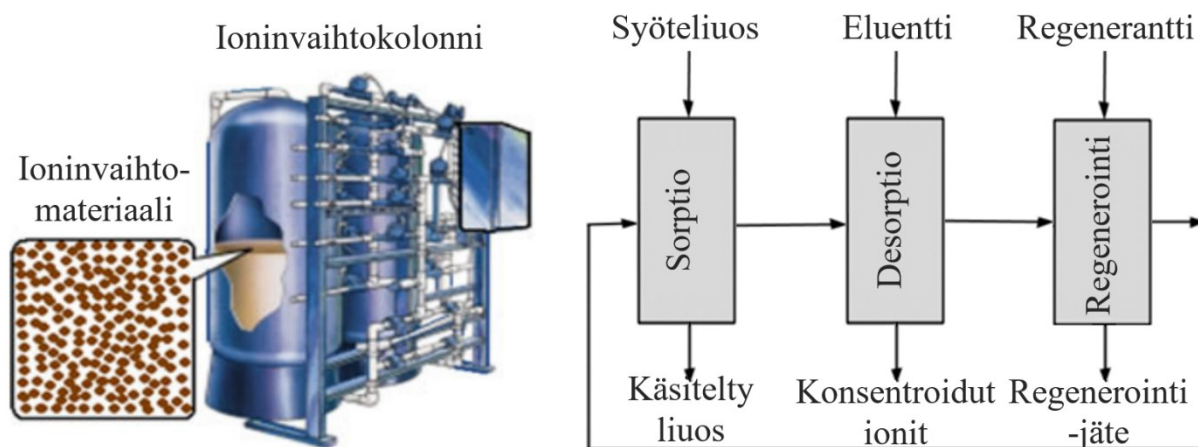
- Varautuneen rakenteen ja vastaionien väliset sähköstaattiset vuorovaikutukset riippuvat vastaionin koosta ja valenssista.
- Vuorovaikutusten polarisoituvuus ja vahvuus matriisiin ja ionisten ryhmien kanssa.
- Ioninvaihtomateriaalin huokosrakenne saattaa estää suurempia ioneja liittymästä materiaalin aktiivisiin kohtiin.
- Muut vuorovaikutukset ionien ja ympäröivän alueen välillä.

Näistä kaikki riippuvat vaihdettavan ionin luonteesta, mikä saattaa johtaa toisen ionin korkeampaan talteenottoon.⁶⁷ Mahdollisimman korkea selektiivisyys on usein toivottu ominaisuus ioninvaihtomateriaaleissa, jotta saadaan talteen vain haluttuja alkuaineita ja ettei ei-toivotut alkuaineet tuki materiaalia.

Ioninvaihtomateriaalien käyttösykli on yleensä kolmiosainen. Yllä esitettyä itse ioninvaihtoa kutsutaan sorptio-, adsorptio- tai latausvaiheeksi. Kun materiaali on latautunut vaihdossa, se voidaan eluoida desorptiovaiheessa, jolloin ladatusta ioninvaihtajasta saadaan kohdeionit talteen eluenttiin. Käytetty materiaali täytyy viimein vielä regeneroida. Regeneroinnin tarkoituksena on saattaa ioninvaihtomateriaali samaan kemialliseen tilaan, kuin se oli ennen

sorptiota. Riippuen ioninvaihtajan tyypistä, regenerointi voidaan suorittaa joko vahvalla hapolla, emäksellä tai suolaliuoksella.⁶⁷

Teollisessa mittakaavassa ioninvaihto tapahtuu suurissa ioninvaihtomateriaalilla täytetyissä kolonneissa (kuva 14). Panoskäsittelyssä (eng. *batch*) liuosta sekoitetaan jatkuvasti ioninvaihtomateriaalin kanssa, kunnes ioninvaihtoreaktion tasapaino on asettunut. Panoskokeissa ioninvaihtomateriaaleja on helppo tutkia laboratoriomittakaavalla. Operointi kiintopetikononissa (eng. *fixed-bed column*) on teollisessa sovelluksessa käytetyin menettelytapa. Siinä liuos virtaa jatkuvasti hartsipedin läpi. Syöttö voidaan suorittaa alas- tai ylös-virtauksena, joista ylös-virtauksella saavutetaan parempi virtauksen laatu ja materiaalin täydellisempi kontakti liuoksen kanssa. Ioninvaihtotoiminta lopetetaan, kun syöteliuos saavuttaa mahdollisimman alhaisen pitoisuuden, jolloin sitä ei ole enää kannattavaa kierrättää ioninvaihtosykleissä ja se on hyväksyttävää hävittää. Petikononin toimintaan vaikuttavat kemiallinen tasapaino, kinetiikka ja virtausdynamiikka. Korkean selektiivisyyden edistämiseksi voidaan käyttää multikononijärjestelmää.⁶⁷



Kuva 14. Ioninvaihtokoloni⁶⁷ ja ioninvaihtosyklin vuokaavio.

Teollisissa sovelluksissa vaadittavia ioninvaihtomateriaalin ominaisuuksia ovat muun muassa korkea selektiivisyys, nopea kinetiikka, tehokas ja kestävä ioninvaihtokapasiteetti, sekä korkea kemiallinen että fysikaalinen stabiilisuus. Lisäksi tasainen hiukkaskoko sekä kohtuullinen silloitustasaste ovat hyödyksi orgaanisilla ioninvaihtohartseilla.⁶⁷

4.3.1.1 Kapasiteetti

Kapasiteetti on ioninvaihtomateriaalille keskeinen ominaisuus, jolla voidaan arvioida sen tehokkuutta. Ioninvaihtomateriaaliin sitoutuneiden ionien määrää esitetään kapasiteetilla Q yhtälöiden (5) ja (6) mukaisesti.

$$\overline{[A]} + \overline{[B]} + \dots = Q, \quad (5)$$

$$Q = \frac{m_{\text{ioni}} Z_{\text{ioni}}}{m_{\text{ionivaihtaja}}}. \quad (6)$$

Kapasiteetille on kuitenkin useita eri määritelmiä, joiden käytön valinta voi riippua käytännöllisistä syistä tai jopa yksilöllisistä mieltymyksistä. Yhtälön (6) tekijällä m_{ioni} tarkoitetaan vastaionin määrää, joka voidaan määritellä esimerkiksi vaihdettavissa olevien vastaionien lukumääränä tai vaihtuneiden ionien määränä tasapainotilassa. $m_{\text{ionivaihtaja}}$ on ioninvaihtomateriaalin määrä. Kaupallisten materiaalien eriävyyksien vuoksi se voidaan määritellä muun muassa kuivatun tai kostean ioninvaihtomateriaalin massana tai nesteessä turvonneen materiaalin tilavuutena.⁶⁸ Z_{ioni} puolestaan on ionin varaus. Kapasiteetti voidaan siis esittää esimerkiksi vaihdetun ionilajin massana materiaalin massaa kohden (mg g^{-1}) tai milliekvivalenttia massaa (meq g^{-1}) tai tilavuutta kohden (meq l^{-1}).

Operointikapasiteetti on todellinen ionien lukumäärä ionivaihdon jälkeen ja se riippuu useammasta tekijästä, kuten syöteliuksen ionin tyypistä ja konsentraatiosta, kontaktiajasta, lämpötilasta sekä ioninvaihtomateriaalin hiukkaskoosta. Kolonnioperoinnissa virtausnopeudella ja -suunnalla sekä pedin syvyydellä on myös vaikutus kapasiteettiin. Teoreettinen kapasiteetti on ioninvaihtopaikkojen lukumäärä. Toisin sanoen se on teoreettinen enimmäismäärä, kuinka paljon ioneja materiaaliin voisi latautua. Käytännössä operointikapasiteetti ei kuitenkaan koskaan saavuta teoreettista kapasiteettia.⁶⁸

4.3.2 Ioninvaihdon sovelluksia

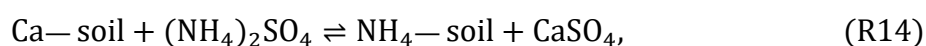
Ioninvaihtomateriaaleilla on sovelluksia monella kemianteollisuuden alalla. Yhteinen tavoite kaikilla käyttökohteilla on erottaa sovelletusti tiettyjä ionilajeja liuoksesta. Alla on lueteltuna muutamia ioninvaihtoon perustuvia sovelluksia.⁶⁸

- Vedenkäsittely; ioninvaihtohartseja käytetään yleisesti poistamaan hivenaineita tai muita saasteita vedestä. Veden pehmenys, deionisointi tai juomaveden puhdistus ovat yleisimpiä käsittelyn tavoitteita.
- Ydinvoimaloissa muodostunut radioaktiivinen jätevesi voidaan puhdistaa radioaktiivisista kontaminanteista, ennen kuin se voidaan uudelleen käyttää tai laskea vesistöihin. Ioninvaihdolla on myös tärkeä rooli ydinpolttoaineen käsittelyssä, kuten uraanin erotus plutoniumista tai radioaktiivisen jätemateriaalin uudelleenprosessointi.⁶⁹
- Elintarvike- ja juomateollisuudessa ioninvaihtohartseja käytetään toisinaan parantamaan makua ja hajua tai muuttamaan väriä poistamalla ei-toivottuja komponentteja.
- Lääketieteessä ioninvaihtajia on käytetty apuaineina aktiivisten raaka-aineiden kontrolloituun vapauttamiseen ja lääkkeiden valmistuksessa katalysoimaan reaktioita (esim. esteröinti, hydrolyysi) sekä eristämään ja puhdistamaan lääkeaineita.
- Hydrometallurgiassa erotetaan ja puhdistetaan metalleja. Prosessit kattavat alleen muun muassa jalo-, raskas- sekä REE-metallien talteenoton, puhdistamisen ja erottamisen.

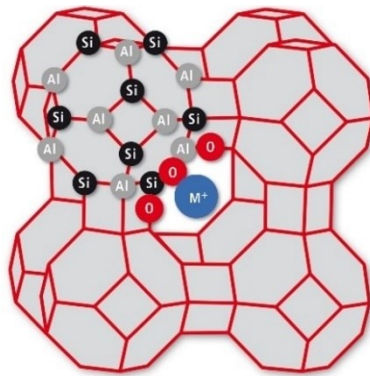
Näiden lisäksi tietysti ioninvaihtokromatografia analyttisenä menetelmänä on mahdollista ioninvaihtotekniikan ansiosta. Ioninvaihtomateriaaleja on myös sovellettu 3D-tulostetuissa metallisieppareissa, jotka tarjoavat kätevän ja tehokkaan ja usein selektiivisen tavan kerätä talteen esimerkiksi arvokkaita, myrkyllisiä, tai REE-metalleja.⁷⁰⁻⁷²

4.3.3 Epäorgaaniset ioninvaihtomateriaalit

Historiallisesti ensimmäisiä ioninvaihto-ominaisuuksia havaittiin esiintyvän esimerkiksi maaperässä, kun ammoniumsulfaattilannoitetta ei saatu pestyä maaperästä vedellä pois ja sama ainemäärä yhdisteestä oli muuttunut kalsiumsulfaatiksi.⁷³ Maaperään sitoutunut kalsium oli siis vaihtanut paikkaa lannoitteen ammoniumionin kanssa. Taustalla toimiva mekanismi voidaan yksinkertaistaen esittää reaktioyhtälönä (R14):



jossa soil tarkoittaa maaperää. Reaktioyhtälön Ca-soil kuvaa ioninvaihtomateriaalia, jonka Ca^{2+} -ionit vaihtuvat NH_4^+ -ioneiksi. Vastaavanlaisilla luonnossa esiintyvillä epäorgaanisilla materiaaleilla, kuten eräillä savilla sekä alumiinisilikaateilla, eli zeoliiteilla on havaittu ioninvaihto-ominaisuuksia.⁶⁵ Savia onkin käytetty ioninvaihto-ominaisuuksiensa vuoksi täytteenä tai puskurimateriaalina radioaktiivisen jätteen loppusijoituspaikoilla, joissa ne adsorboivat radionuklideja.⁷⁴ Zeoliiteista on puolestaan valmistettu synteettisiä vastineita. Ne ovat kolmiulotteisia häkkimäisiä rakenteita (kuva 15), joissa ioninvaihto tapahtuu keskellä rakenteen huokosta. Zeoliittien suurin käyttökohde on lisäaineina pyykinpesuaineissa, joissa ne pehmentävät veden poistamalla Ca^{2+} ja Mg^{2+} -ionit, jotka muuten saostuisivat pesussa. Lisäksi niitä on käytetty kaupallisesti myös veden puhdistukseen ja katalyyttinä sekä orgaanisessa että petrokemiassa.⁷⁵ Zeoliitin empirinen kaava on muotoa $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.



Kuva 15. Eräänlaisen zeoliitin rakenne.

Korkean silikapitoisuuden omaavilla zeoliiteilla on taipumus suosia kationeja, joilla on alhainen varaustiheys, esimerkiksi suuria ja monivalenttisia ioneja. Matalan silikapitoisuuden zeoliitit taas suosivat korkeaa varaustiheyttä, eli pieniä ja monivalenttisia ioneja. Zeoliitit suosivat usein muita kationeja siirtymämetallikationien sijaan, mutta selektiivisyys voi riippua materiaalista.⁷⁶

Ensimmäiset synteettiset ja kaupalliset ioninvaihtomateriaalit olivat epäorgaanisia silikaatteja, jotka pääasiassa toimivat suurten pienivarauksellisten ionien vaihtoon, mutta eivät toimineet happamissa olosuhteissa läsnä olevien H^+ -ionien runsauden vuoksi.⁷³

4.3.4 Orgaaniset ioninvaihtomateriaalit

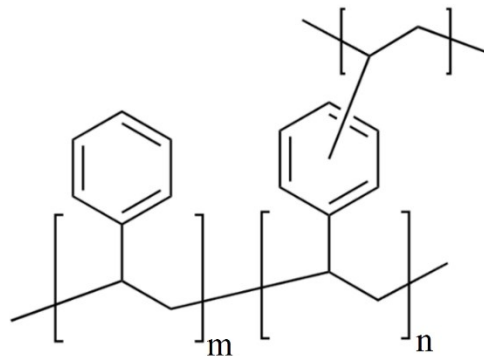
Nykyaikaiset ioninvaihtomateriaalit ovat pääasiassa synteettisiä orgaanisia ioninvaihtomateriaaleja, eli ioninvaihtohartsia. Hartsit valmistetaan usein pieninä granuloina. Ioninvaihtohartsit ovat luokka ioninvaihtajia, joilla on polymeerirakenne, joka sisältää funktionaalisia ionisia ryhmiä. Nämä funktionaaliset ryhmät ovat ionivaihdon aktiivisia sijainteja. Ryhmien varauksen mukaan ne ovat joko kationinvaihtajia (vahvasti tai heikosti happamia) tai anioninvaihtajia (vahvasti tai heikosti emäksisiä).⁸ Sulfo- ($-\text{SO}_3^-$) tai metafosforihapporyhmällä ($-\text{PO}_3^-$) varustetut ioninvaihtajat ovat voimakkaasti happamia kationinvaihtajia ja heikosti happamissa kationinvaihtajissa on karboksyylihappo- ($-\text{COO}^-$) tai fenolisia hydroksyyli-ryhmiä (Ph-OH). Vastaavasti vahvasti emäksisissä anioninvaihtajissa on tetra-ammonium- ($-\text{NR}_3^+$) ja heikosti emäksisissä on amiiniryhmiä.⁶⁷ Koska funktionaalisten ryhmien vahvuus riippuu ympäröivästä polymeerirungon luonteesta, eri ioninvaihtajat voivat käyttäytyä hyvinkin eri tavoilla, vaikka niissä olisi samat funktionaaliset ryhmät.⁶⁸ Useita muitakin ioninvaihtohartsityyppejä on myös kehitetty erilaisilla funktionaalisilla ryhmillä ja matriiseilla ja ne ovat yleensä tarkoitettu spesifiseen ioninvaihtotehtävään.

Sulfoniryhmät ionisoituvat jopa hyvin happamissa olosuhteissa, joten vahvasti happamilla kationinvaihtajilla on yleensä laaja toiminnallinen pH-väli. Samoin vahvasti emäksinen kvaternäärinen ammonium voi dissosioitua koko pH-alueella.¹⁷ Heikosti happamat kationinvaihtohartsit ionisoituvat korkeammassa pH:ssa kuin sen hapon happovakio. Näin ollen karboksyyli-ryhmiä sisältävät kationinvaihtajat eivät toimi pH-arvoissa alle 4-6, kun taas aminoryhmiä sisältävät ioninvaihtajat toimivat alle 11 pH-arvoissa.¹⁷ Taulukkoon 7 on lueteltu yleisten ioninvaihtoryhmien pK-alueita. Tietyissä olosuhteissa ioninvaihtomateriaaleilla voi olla suurempi affiniteetti tiettyihin ionilajeihin kuin muihin.⁶⁷

Taulukko 7. Ioninvaihtohartsien yleisimpien funktionaalisten ryhmien pK-arvoja⁶⁷

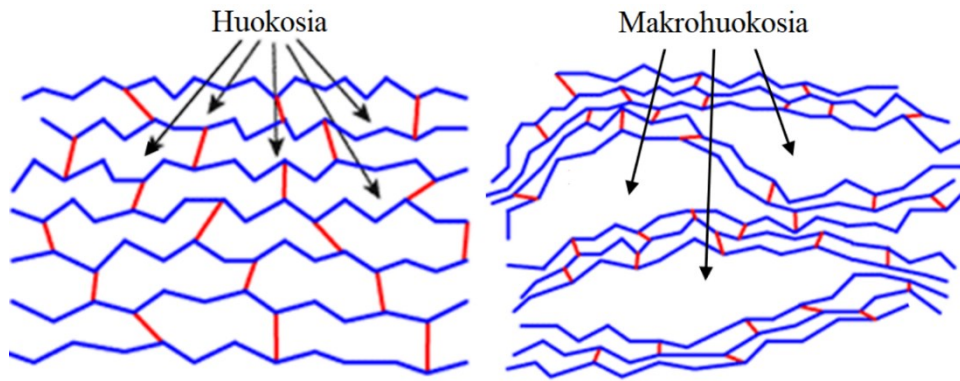
Anioninvaihtomateriaalit		Kationinvaihtomateriaalit	
Ryhmä	pK	Ryhmä	pK
$\equiv\text{N}^+$	1–2	$-\text{SO}_3\text{H}$	1–2
$=\text{N}$	4–6	$-\text{PO}_3\text{H}_2$	2–5
$=\text{NH}$	6–8	$-\text{COOH}$	4–6
$-\text{NH}_2$	8–10	$-\text{OH}$	9–10

Pääosa kaupallisista ioninvaihtohartseista rakentuu polystyreenirungosta (PS). Hartsin polymeerimatriisi on usein ristosilloitettu, estäen materiaalin liukenemisen ja antaen hartsille vankemman rakenteen.^{77,78} Silloittajamolekyylin täytyy pystyä polymerisoitumaan kahdesta tai kolmesta päädyistä. Yleisimpänä ristosilloittajana käytetään divinyylibentseeniä (DVB). Kuva 16 esittää tyypillistä divinyylibentseenillä ristosilloitettua polystyreeniä (PS-DVB). Ioninvaihtajien ominaisuudet vaihtelevat silloituksen tasosta. Korkeammalla silloitusasteella hapettumisen kestävyys ja affiniteettierot kasvavat, mutta kapasiteetti ja kinetiikan nopeus voivat heiketä.¹⁷ Hartsit voivat turvota vesiliuoksessa ja edelleen kutistua takaisin kuivauksen yhteydessä. Turvotusaste vaihtelee saapuvan ionin hydraatioasteen mukaan. Toistuvasta turpoamisesta ja kuivauksesta seuraava mekaaninen kulutus voi lyhentää hartsin käyttöikää.⁶⁷



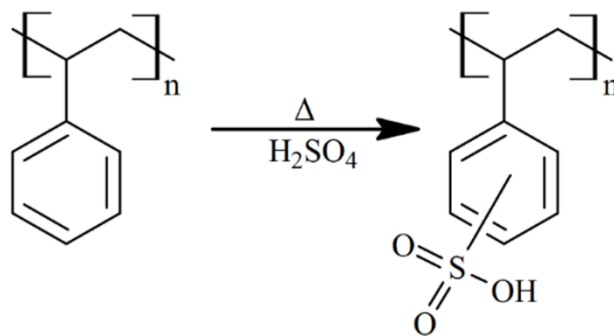
Kuva 16. Divinyylibentseenillä (oik.) silloitettu polystyreeni.

Polymerisointiprosessissa ristosilloittaja on enemmän tai vähemmän tasaisesti jakautunut matriisiin. Verkostoon voidaan lisätä vain rajallinen määrä DVB:tä. Tyhjiä aukkoja polymeeriketjun välissä kutsutaan huokosiksi. Liian suuri silloitusaste johtaa pieneen huokoskokoon, mikä estää suurempia ioneja pääsemästä hartsiin. Lisäksi se vaikeuttaa polymeerin aktivointia, eli funktionaalisten ryhmien liittämistä sen rakenteeseen. Huokoskokoa saadaan keinotekoisesti suurennettua käyttämällä polymerisointiprosessin aikana huokoistajainetta, eli porogeeniä. Polymerisoinnin lopussa porogeeni on pestävissä pois, jättäen polymeeriverkostoon niin kutsuttuja makrohuokosia (kuva 17). Hartsigranuloiden sisäisellä rakenteella on vaikutusta ioninvaihtoon, sillä esimerkiksi rakenteessa olevat tyhjät tilat voivat edistää ioninvaihtoprosessia. Makrohuokosten puute rajoittaa liuenneiden ionien diffuusiota, mikä estää vuorovaikutuksia funktionaalisten ryhmien kanssa, mikä johtaa ioninvaihdon hidastumiseen. Mikrohuukoiset hartsit tarjoavat kuitenkin tiettyjä etuja, kuten vähemmän haurautta, spesifejä ioninvaihtotehtäviä ja joissain tilanteissa suuremmat latauskapasiteetit. Mikrohuukoisten (geelimäisten) ioninvaihtohartsien huokoskoko on noin 0,5–20 nm, kun taas makrohuukokset voivat vaihdella halkaisijaltaan 20–200 nm.^{67,68}



Kuva 17. Tasomainen kuvitus ioninvaihtopolymeerin rakenteesta.⁶⁷

Funktionaalisten ryhmien lisäämistä polymeerimatriisiin kutsutaan ioninvaihtajan aktivoinniksi. Polymeeri aktivoidaan esimerkiksi rikkihapolla eli sulfonoidaan antamalla sen reagoida väkevän rikkihapon kanssa kohotetussa lämpötilassa (kuva 18).⁶⁸



Kuva 18. Polystyreenin sulfonointi.

4.3.5 Harvinaisten maametallien talteenotto ioninvaihtotekniikalla

Ioninvaihto on noussut tutkituimmaksi tekniikaksi REE-talteenoton prosesseissa muun muassa sen tehokkuuden ja helppokäyttöisyyden ansiosta.⁴² Ioninvaihtomateriaalin latausvaihe on tyypillisesti riittävä erottamaan REE-metallit ryhmänä, esimerkiksi perusmetallien seasta, mutta ei tarpeeksi selektiivinen erottamaan yksittäisiä REE-metalleja toisistaan. Eluointivaiheessa voidaan tehokkaimmin saavuttaa REE-metallien välinen selektiivisyys.⁸ Lukuisia hartseja on kehitetty eriävillä selektiivisyyksillä, mitä voidaan hyödyntää esimerkiksi esikäsittelyä ei-toivottujen tai häiritsevien ionilajien poistamiseksi liuoksesta. Taulukkoon 8 on koottu muutaman tutkimuksen REE-talteenottotuloksia kirjosta erilaisia ioninvaihtomateriaaleja.

Useita lupaavia tutkimuksia on tehty REE-talteenottoon erityisesti vahvasti happamilla sekä kelatoivilla ioninvaihtohartseilla. Vahvasti happamilla kationinvaihtohartseilla on monesti korkea latauskapasiteetti. Niissä on havaittavissa vahvempaa affiniteettia LREE-metalleja kohtaan HREE-metallien sijaan, koska keveiden pienempi hydraatiokuori tekee niistä helpommin saavutettavia ioninvaihdon aktiivisiin sijainteihin. Vahvasti happamat kationinvaihtohartsit sitovat kuitenkin käytännössä aina REE-metallien mukana kolmenarvoista rautaa ja alumiinia, koska näillä on samankaltainen varaustiheys ja hydraatioentalpia, kuin REE-kationeilla. Näin ollen Fe^{3+} pelkistäminen Fe^{2+} -muotoon odotettavasti vähentää mukana adsorboidun raudan määrää. Alumiinin adsorption laajuus puolestaan riippuu sen pitoisuudesta, liuoksen taustasta ja ioninvaihtomateriaalin tyypistä.⁴²

pH-arvon vaikutusta REE-metallien adsorptioon happamiin kationinvaihtajiin on tutkittu laajasti. Adsorptio on heikkoa hyvin happamissa liuksissa ja kasvaa pH:n kasvaessa tiettyyn rajaan asti. Alhaisissa pH-arvoissa kationit kilpailevat H^+ -ionien kanssa, mikä johtaa alhaiseen adsorptioon. Korkeissa pH:issa taas adsorbentilla on negatiivinen varaus funktionaalisten ryhmien täydellisen dissosiaation vuoksi, jolloin positiivisesti varautuneiden ionien on helppo adsorboitua. Hyvin korkeissa pH-arvoissa adsorptio ei tosin toimi saostumien vuoksi.¹⁷

Taulukko 8. Tutkimustuloksia REE-talteenotosta ioninvaihtomateriaaleilla

Ioninvaihto- materiaali	Funktionaalinen ryhmä	Syöteliuos	Adsorptio- %	Eluentti	Desorptio- %	Lähde
Purolite S957	Sulfoni- ja fosfonihappo	NiMH-uuttoliuos	>99 %	0,2 M HNO_3	61 %	79
		Synteettinen 50 mg l ⁻¹ La, Ni sitruunahappo	~100 %	2 M HNO_3/HCl	~70 %	17
Diphonix Resin®	difosfoni-, sulfoni- ja karboksyylihappo	Synteettinen 50 mg l ⁻¹ La, Ni sitruunahappo	~100 %	2 M HNO_3/HCl	~60 %	17
Lewatit TP260	Aminometyyli- fosfonihappo	1 mmol l ⁻¹ Pr, Nd, Sm, Tb, Dy	94 %	GluA + 5 M HCl	84,7 %	72
SiO ₂ -DPA	Dipikoliinihappo	Synteettinen monialkuainenäyte (0,1 mg l ⁻¹ jokaista REE)	>97 %	2 M HNO_3	~100 %	80
		Loisteputkilamppuliuos (kuningasvesi, 1,069 mg l ⁻¹ REE)	>97 %		83 %	80
NH ₄ ⁺ -vaihdettu zeoliitti 13X	NH ₄ ⁺	0,03 M Ce	~100 %, <50 % Y	0,8 M NH ₄ Cl	10 % Ce	76
		0,04 M La			30 % La	
		0,006 M Eu			18 % Eu	
		0,17 M Y			45 % Y	
FJSM-SnS	Me ₂ NH ₂ ⁺ ja Me ₃ NH ⁺	0,59–1,14 mg l ⁻¹ Eu, Tb ja Nd	>99 %	2 M KCl	~100 %	43

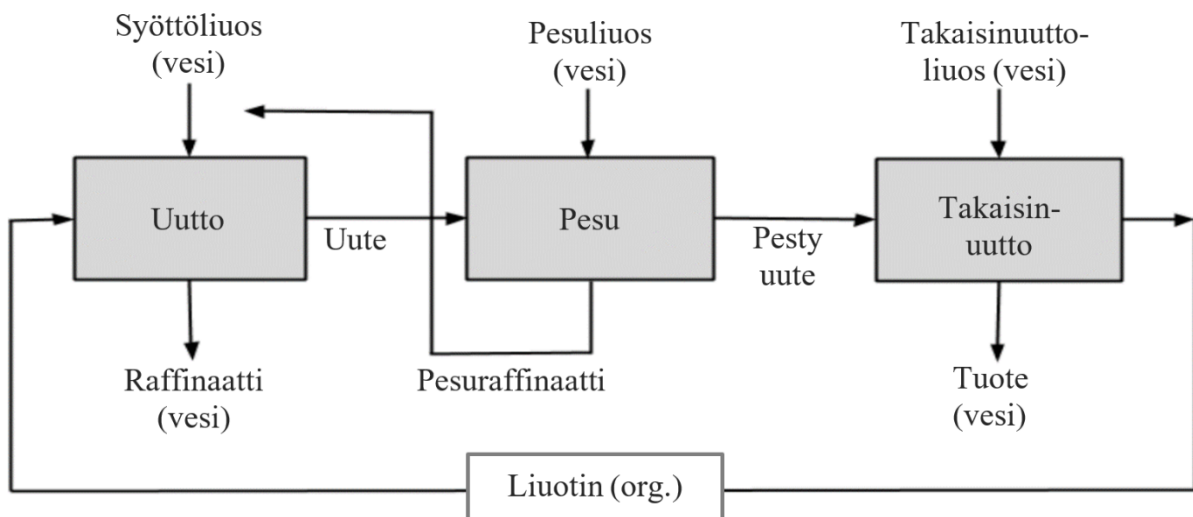
Kołodnyńska *et al.*⁷⁹ sekä Araucz *et al.*¹⁷ ovat tutkineet kelatoivan ioninvaihtohartsin Purolite S957 REE-talteenottoa eri parametrein tarkastelemalla muun muassa kontaktiajan sekä syöteliuksen tilavuuden, konsentraation ja pH:n vaikutusta. Materiaalilla on nopea kinetiikka, sillä ioninvaihtotasapainon havaittiin hakeutuvan jo 20 minuutissa. Näytteen happotaustalla havaittiin olevan merkitystä, sillä taustan ollessa 0,2 M HNO₃, adsorptio tapahtui paljon tehokkaammin, kuin sen ollessa 2 M. Korkeammilla happopitoisuuksilla funktionaaliset ryhmät protonoituvat helposti, minkä epäiltiin johtavan metalli-ionien voimakkaaseen sähköstaattiseen hylkimiseen. Tasapainon hakeutumisessa kesti sitä kauemmin, mitä korkeampi oli syöteliuksen pitoisuus. Korkeampi lämpötila puolestaan kohensi adsorptiokapasiteettia. Sorptio tapahtui tehokkaimmin 60 °C lämpötilassa, mutta korkeampia lämpötiloja ei tutkittu. Vaikka lämmityksellä on saatu tehostettua REE-talteenottoa, polymeeripohjaiset materiaalit eivät välttämättä kestä sen korkeampia lämpötiloja pitkällä aikavälillä.⁸¹ Tutkimusten eluoinnit jäivät kuitenkin vaillinaisiksi. Yhdellä eluointitoistolla saatiin vain 61 % REE-desorptio. Raudan on myös havaittu olevan erityisen haastava eluoida kyseisestä materiaalista.^{82,83}

Taulukon 8 Lewatit TP260 on heikosti hapan kelatoiva ioninvaihtohartsi, joka Kotirannan⁷² tutkielmassa oli 3D-tulostettu metallisieppariksi. Ilmoitettu 84,7 % desorptio vaati kolmen glukonihapon ja kahden HCl eluointitoiston lisäksi kuuden vesipesun. Materiaalilla oli huomattava selektiivisyys HREE-ryhmän metalleja kohtaan LREE-metallien sijaan, ja erään eluentin havaittiin desorptioivan vielä selektiivisemmin LREE-metalleja ladatusta siepparista. Materiaalilla on siis potentiaalia erottaa HREE- ja LREE-ryhmän metallit toisistaan.

FJSM-SnS eli $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{1,33}(\text{Me}_3\text{NH})_{0,67}\text{Sn}_3\text{S}_7 \cdot 1,25 \text{ H}_2\text{O}$ on kalkogenidipohjainen ioninvaihtaja, joka vaihtaa ioninvaihdossa pois orgaanisia kationeja ja ottaa niiden tilalle metallikationeja. Materiaali on rakenteensa lisäksi erityinen sen äärimmäisen nopean kinetiikan, korkean kapasiteetin ja korkean jakaantumiskertoimen vuoksi. Materiaaliin ei sitoudu Al³⁺, Fe³⁺ ja Na⁺ -ioneja ja se on helposti eluoitavissa ja regeneroitavissa.⁴³ Toinen rakenteeltaan ja toiminnaltaan erikoinen ioninvaihtomateriaali on SiO₂-DPA, joka on silikapohjainen ioninvaihtaja. Materiaalissa ei huomattu merkittävää heikkenemistä kymmenen adsorptio-desorptiosyklin jälkeen. SiO₂-DPA on hyvin selektiivinen, sillä jopa 3200-kertainen kuparin ja raudan läsnäolo REE-pitoisuuteen verrattuna ei häirinnyt REE-talteenottoa merkittävästi. Keskimääräinen REE-adsorptio näytteessä, jossa Cu ja Fe oli samassa suhteessa kuin REE-metalleja, oli 97 % ja kuparin sekä raudan ylimäärässä 83 %.⁸⁰

4.4 Neste-nesteuutto

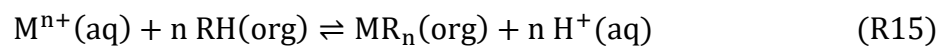
Neste-nesteuutossa käytetään hyväksi komponenttien eri liukoisuutta kahteen toisiinsa sekoittumattomaan nesteeseen. Tavoitteena on saada uutettava aine mahdollisimman puhtaana nestefaasista toiseen. Uutossa käytetään tavallisesti vesiliuosta ja jotakin orgaanista liuotinta. Erotettavat komponentit ovat yleensä vesifaasissa ja ne halutaan siirtää orgaaniseen faasiin. Systemiä sekoitettaessa nestefaasien välille muodostuu dynaaminen tasapainotila, jossa liuosten komponentit ovat jakaantuneet faasien välille. Tasapainotilan luonne määräytyy komponenttien liukoisuusominaisuuksien perusteella. Tämän jälkeen orgaaninen faasi pestään sopivalla liuksella poistaakseen sinne siirtyneet epäpuhtaudet. Lopuksi ladatusta orgaanisesta faasista takaisinuuutetaan haluttu komponentti vesiliuokseen, jolloin uutettu liuos on rikkaampi kohdeaineista kuin alkuperäisessä vesiliuoksessa.² Kuva 19 esittää neste-nesteuuttotoiminnan sykliä.



Kuva 19. Neste-nesteuuttosyklin vuokaavio.

Orgaaninen faasi koostuu yleensä kahdesta aineesta. Uuttoaine on aktiivinen erotin, mutta monesti liian viskoosia talteenottotarkoitukseen, joten se on yleensä laimennettava sopivaan orgaaniseen liuottimeen, kuten kerosiiniin, bentseeniin tai tolueeniin. Orgaanisessa faasissa voi olla myös niin kutsuttuja muuntajia tai tehostajia parantamaan virtausdynamiikkaa ja talteenottoa.² Muuntajilla estetään emulsioiden muodostumista. Tehostajat ovat toisarvoisia uuttoaaineita, jotka tarjoavat synergisen vaikutuksen, jolloin kahden uuttoaineen yhteinen vaikutus on suurempi kuin niiden summa.⁸⁴

Uuttoaineet jaetaan tavallisesti neljään luokkaan: happamat, emäksiset, neutraalit ja kelatoivat uuttoaineet. Happamat eli kationiset uuttoaineet (RH) vuorovaikuttavat ionisella vuorovaikutuksella n-valenttisen metallin (M) kanssa reaktioyhtälön (R15) mukaisesti. Emäksiset eli anioniset uuttoaineet erottavat vesifaasista anioneja. Kationeina esiintyvät metalli-ionit voivat muodostaa negatiivisesti varautuneita yhdisteitä, joiden erottumista käytetään hyväksi emäksisillä uuttoaineilla. Neutraalit eli solvatoivat uuttoaineet ovat varauksettomia yhdisteitä, jotka siirtävät metalleja solvatointimekanismilla vesifaasista orgaaniseen faasiin. Kelatoivat uuttoaineet voivat puolestaan muodostaa poolittomia, orgaaniseen faasiin liukenevia kelaatteja metallikationien kanssa.⁸⁴



Neste-nesteuutto soveltuu monipuolisesti eri sovelluksiin erilaisten uuttoaineiden vuoksi.⁵ Kaikille uuttoaineille on kuitenkin yhteisiä välttämättömiä ominaisuuksia. Uuttoaineella tulee olla kyky uuttaa metalli vaaditussa pH:ssa, olla selektiivinen halutun metallin suhteen ja hylätä ei-toivotut metallit. Niillä on oltava hyväksyttävät uutto-, pesu- ja takaisinuuhtonopeudet sekä niiden tulee pysyä stabiilina vaiheiden aikana. Lisäksi uuttoaineiden täytyy olla liukoisia orgaaniseen faasiin, mutta mahdollisimman liukenemattomia veteen.⁸⁴

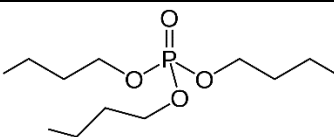
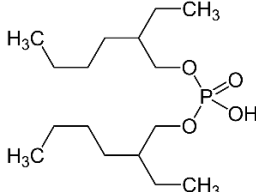
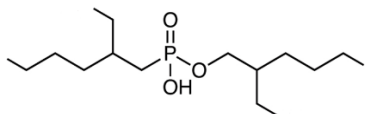
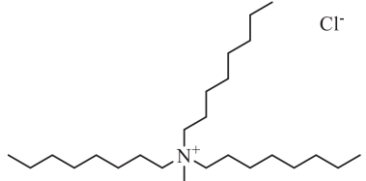
Neste-nesteuuton tutkittavia parametreja ovat muun muassa uutto- ja takaisinuuuttoaineet, liuottimet ja niiden tilavuuksien suhde (A:O) ja konsentraatiot, sekoitus- ja ravistelutaajuus, lämpötila, kinetiikka, sekä pH, joita optimoidaan sopivien uutto-olosuhteiden saavuttamiseksi.⁶

4.3.1 Harvinaisten maametallien talteenotto neste-nesteuutolla

Neste-nesteuutto on laajasti käytetty menetelmä REE-metallien talteenotossa, koska se on kustannustehokasta suuremmissa mittakaavassa, minkä vuoksi se on vakiintunut myös kaupalliseen käyttöön.⁵ Tekniikkaa käytetään laajasti rutiinimenetelmänä yksittäisten REE-metallien erottamiseen toisistaan. Neste-nesteuuttoa rajoittaa kuitenkin suurten lietemäärien muodostuminen. Menetelmä koostuu sarjasta, jossa sekä kemiallisen tasapainon, että faasin erottumisen täytyy hakeutua yleensä monta kertaa, mikä tekee siitä hitaan, työlään ja paljon liuotinta kuluttavan.⁸⁵ Menetelmä soveltuu erinomaisesti korkeille pitoisuuksille ja erityisesti LREE-metalleille HREE-metallien sijaan,⁸⁶ mutta ei yhtä hyvin alhaisille pitoisuuksille. Uuttoaineet ovat kalliita ja lopulta hajoavat käytössä tai häviävät vesifaasiin. Tekniikassa on lisäksi turvallisuushuolenaiheena käytetyt vaaralliset ja syttyvät orgaaniset liuottimet.^{5,8,41}

Happamat uuttoaineet ovat yleisimpiä uuttoaineita REE-käsittelyssä. Neutraaliset ja emäksiset uutot ovat REE-talteenoton kannalta tehokkaampia sulfaatti- tai nitraattiliuoksissa, joissa on korkeampi taipumus ionien assosiaatiolle ja kelatoivia uuttoaineita käytetään puolestaan harvemmin.⁴² Taulukossa 9 on esitetty yleisiä REE-talteenottoon ja erottamiseen käytettyjä kaupallisia uuttoaineita. Taulukkoon 10 taas on koottu neste-nesteuuton tutkimustuloksia REE-talteenotossa.

Taulukko 9. REE-talteenotossa käytettyjä kaupallisia uuttoaineita²

Uuttoaine	Rakennekaava	Tyyppi
Tributyylifosfaatti (TBP)		Neutraali
Di-2-etyyliheksyylifosforihappo (D2EHPA)		Hapan
(2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono-(2-etyyliheksyyli)esteri (EHEHPA)		Hapan
Trialkyylimetyyliammoniumkloridi (Kauppanimi Aliquat 336)		Emäksinen

Neste-nesteuuttosyklin ensimmäisen uuton tavoitteena on tavallisesti erottaa ja konsentroida REE-metallit liuoksen epäpuhtauksista. Tällä voidaan samalla siirtää REE-metallit esimerkiksi rikkihappoliuoksesta kloridiliuokseen myöhempää uuttovaihetta varten, jossa yksittäiset REE-metallit saadaan tehokkaammin erotettua toisistaan.⁴²

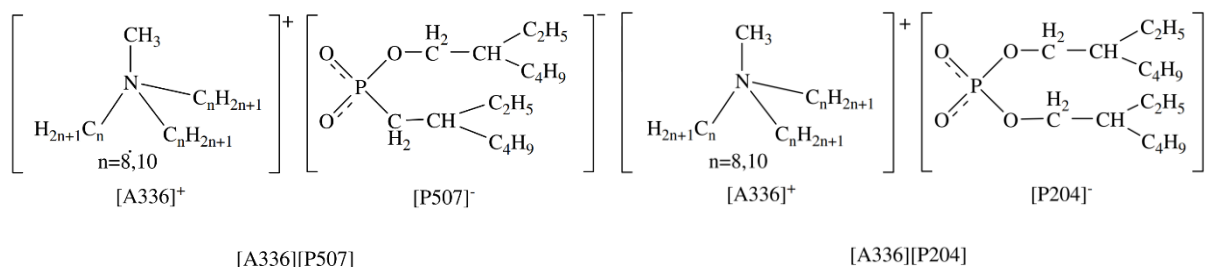
Taulukko 10. Neste-nesteuuton tutkimustuloksia REE-talteenotossa

Uuttoaine (A:O)	Liuoksen tausta	Uutto-%	Takaisin-uuttoaine (A:O)	Takaisin-uutto-%	Lähde
5 % D2EHPA kerosiinissa (2:1)	Lentotuhkaliuos	~100 % HREE, <17,3 % LREE	4 M HCl (1:4)	88–95,5 % LREE, 3,2–86,6 % HREE	55
D2EHPA (1:1)	Laimennettu valoaineliuos	77,1 % La, 94,9 % Ce, 100 % Tb	4 M HCl (1:1)	100 % La, Ce 80 % Tb	87
0,7 M Cyanex 923 liuotin 70:ssä (1:1)	Loisteputkilamppu-liuos	95,2 % Eu ³⁺ 98,8 % Eu ²⁺ 82,6 % Tb	4 M HCl (1:1)	100 %	88
10 % [A336][P204], [A336][P507] 2-etyyli-heksanolissa (1:4)	Synteettinen valoaineliuos	95,2 %	>0,02 M HNO ₃	~100 %	89

Perämäen⁵⁵ väitöskirjassa 5 % D2EHPA-uutolla saavuttiin korkeat HREE-uutot, mutta matalat uuttoprosentit LREE-metalleille. Käänteisesti LREE-metallit saatiin takaisin uutettua orgaanisesta faasista selkeästi tehokkaammin kuin HREE-vastineet. Uuttoaineen pitoisuutta kasvattamalla LREE-uuton ja -takaisin uuton havaittiin kasvavan, kun taas HREE-takaisin uutto heikkeni. Taulukon 10 toisella rivillä (Gijsemans *et al.*⁸⁷) nähdäänkin laimentamattoman D2EHPA:n käytön saavuttavan selkeästi korkeammat LREE-metallien (La ja Ce) uutto- ja takaisin uuttoprosentit. Tämä osoittaa, että HREE-metallit sitoutuvat voimakkaammin D2EHPA:aan ja siksi pienempien D2EHPA-pitoisuuksien käyttäminen sallii HREE-metallien vapautumisen helpommin takaisin uuttoaineeseen.⁵⁵

Punaisen (Y₂O₃:Eu³⁺), sinisen (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺) ja vihreän (CeMgAl₁₀O₁₇:Tb³⁺) kaupallisen valoaineen REE-erotusta on tutkittu neutraalilla uuttoaineella Cyanex 923 (Tunsu *et al.*⁸⁸). Eu saatiin uutettua tehokkaasti eri hapetusluvuista huolimatta. Selektiivinen ja erittäin tehokas takaisin uutto mahdollistettiin 4 M vetykloridihapolla. Orgaanisesta faasista voitiin lisäksi pestä epäpuhtaudet pois typpihapolla, jolloin uuttoainetta voitiin käyttää uudelleen.

Kappaleessa 4.1.1 mainitut ioniset nesteet ovat saaneet kasvavaa huomiota myös neste-nesteuutossa. Ionisilla nesteillä ei ole räjähdys- tai paloriskiä ja ne voivat tarjota biohajoavan ja ympäristöystävällisemmän vaihtoehdon orgaanisille liuottimille ja uuttoaaineille. Kaim *et al.*⁹⁰ ovat tiivistäneet ionisten nesteiden REE-uuttoa koskevia tutkimuksia katsausartikkeliinsa. Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa kaupallisista uuttoaaineista A336, P204 ja P507 syntetisoitiin ioniset nesteet [A336][P204] sekä [A336][P507]. Näiden tarkemmat rakenteet on esitetty kuvassa 20. Ne toimivat uuttoaaineina, joiden anionit sekä kationit osallistuvat uuttoon ja muodostavat lukuisia makromolekyylien kombinaatioita siirtämään REE-metallit orgaaniseen faasiin. Näiden uuttokyvvyt olivat samaa luokkaa tyyppillisten neutraalien organofosfori-taustaisten uuttoaaineiden kanssa, saavuttaen 95,2 % REE-uuton.



Kuva 20. Ionisten nesteiden [A336][P507] ja [A336][P204] rakenteet.

4.5 Muita menetelmiä

Biometallurgialla tarkoitetaan bioteknisiä prosesseja, joihin liittyy mikro-organismien ja metallin välisiä vuorovaikutuksia. Menetelmät ovat hyvin ympäristöystävällisiä ja tarjoavat eksoottisemman vaihtoehdon REE-talteenottoon. Bakteerin metabolisissa toiminnoissa syntyy orgaanisia happoja. Happojen vapautuessa bakteerin ympäristöön, ne voivat liuottaa REE-metalleja (bioliuottaminen) tai edistää niiden kelaatinmuodostusta liuoksessa. Tietyillä mikrobien soluilla on vahva affiniteetti REE-metalleille, joten ne akkumuloivat (biosorptoivat) REE-ioneja. Biosorption jälkeen mikro-organismit voivat entsyymaattisesti muuttaa REE-metallin liukenemattomaksi suolaksi, kuten REE-fosfaatiksi (biosäostus). Biometallurgisilla menetelmillä on korkea spesifisyys ja ne ovat tehokkaita alhaisilla REE-pitoisuuksilla, joten ne voivat olla sopivia vaihtoehtoisten lähteiden REE-talteenottoon. Rajoittavimmat tekijät biometallurgisissa menetelmissä ovat niiden hidas kinetiikka ja alhaisemmat saannot. Teollinen käyttöönotto vaatii suuria pinta-aloja ja elävät organismit ovat herkkiä olosuhteille, kuten pH:lle ja lämpötilalle, joten prosesseja voi olla vaikea hallita.⁵

Pyrometallurgiset menetelmät puolestaan hyödyntävät korkeita lämpötiloja, joten ne kuluttavat suuren määrän energiaa ja tuottavat paljon jätekaasuja. Niille ominaista on kuitenkin yksinkertainen operointi ja korkea tehokkuus. Pyrometallurgiaa käytetään yleisesti vain korkean pitoisuuden jätteille. Tekniikkoihin kuuluu muun muassa sulattamista, paahtamista ja kalsinointia. Uunissa poltto muuttaa REE-metalleja kemiallisesti joko lämpöenergian tai kemiallisen reaktion myötä ja samalla epäpuhtaudet kerääntyvät erilliseen kuonaan. Nopeat reaktionopeudet ovat yleisiä pyrometallurgisille prosesseille, ja niissä muodostuva jäännös on helppo erottaa. Ne ovat kuitenkin monesti soveltumattomia REE-metalleille, kun niitä esiintyy käsiteltävässä materiaalissa pienissä pitoisuuksissa. Sellainen tilanne vaatii suuren määrän energiaa ja materiaalin mukana olevat myrkylliset komponentit tuottavat päästöjä, jotka tekevät menetelmästä epäsuotuisan.⁵ Lisäksi koska REE-metallit ovat paljon reaktiivisempia kuin perusmetallit, ne voidaan menettää suurelta osin muodostuneeseen kuonaan, kun joitain pyrometallurgisia prosesseja käytetään.³ Haasteista huolimatta pyrometallurgisia menetelmiä on tutkittu ja käytetty onnistuneesti REE-talteenottoon esimerkiksi hylätyistä NdFeB-magneeteista⁹¹ sekä piirilevyjätteestä⁹².

KOKEELLINEN OSA

6 Työn tarkoitus

Tutkimusprojektin tavoitteena oli kehittää menetelmä REE-metallien talteen ottamiseksi e-jätteestä hyödyntäen ioninvaihtohartseja Puromet MTS9570 sekä Amberlyst 15. Pyrkimyksenä oli muodostaa hydrometallurginen talteenotto-prosessin kokonaisuus, joka olisi mahdollisesti skaalattavissa suurempaan mittakaavaan. Ioninvaihto tarjoaa perinteiselle neste-nesteuutolle vaihtoehdoisen REE-metallien talteenottomenetelmän, johon ei liity valtavia määriä myrkyllisiä ja palavia liuottimia sekä tuottaa vähän jätettä. Ioninvaihtomateriaalien tehokkuus, uudelleenikäytettävyyden ja yksinkertainen toiminta tekevät ioninvaihdosta lupaavan tekniikan.

E-jätteen hyödyntäminen vaihtoehtoisena REE-metallien lähteenä vähentää niiden tuontiriippuvuutta, säästää luonnonvaroja sekä edistää kestävästä kehitystä ja kiertotaloutta. Eristäminen jätteestä on myös energiatehokkaampaa ja ympäristöystävällisempi vaihtoehto kuin louhiminen. Samalla ratkaistaan ja ehkäistään kasvavaa e-jäteongelmaa. REE-metallien talteenottoteknologioiden tutkimuksella ja kehityksellä edistetään kierrätysteollisuuden teknologioiden innovaatiota, koska nämä edistysaskeleet voivat johtaa tehokkaampiin ja kestävämpiin kierrätysprosesseihin.

7 Käytetyt laitteet ja reagenssit

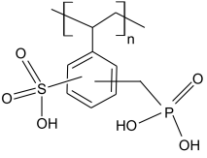

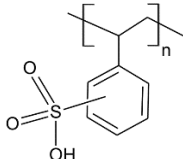

Ultrapuhdasta vettä (UHQ) 18,2 MΩ·cm resistiivisyydellä tuotettiin Elga Purelab Ultra Analytic laitteella ja käytettiin koko työjakson ajan. Yleiseen punnitsemiseen käytettiin vaakaa Sartorius Practum 224-1S. pH-arvon mittaamiseen käytettiin HANNA edge -mittaria elektrodilla HI11310. pH-mittarin tarkkuutta seurattiin käytössä aika-ajoin standardi puskuriliuoksilla. Näytteitä ravistettiin ravistimen Stuart SF1 korkeimmalla teholla. Kokeissa toteutetut suodatukset tehtiin Whatman 41 -suodatinpapereilla, ellei erikseen mainita toisin. Taulukkoihin 11, 12 ja 13 on taulukoitu työssä käytetyt reagenssit, materiaalit ja liuokset.

Työssä käytetyt ioninvaihtohartsit valittiin parhaaksi 17 eri hartsin joukosta. Näytemateriaalina käytettiin jauhattua piirilevyjätettä, joka on esikäsitelty polttamalla, magneettierotuksella sekä murskaamalla. Näyte on sähkö- ja elektroniikkalaitteiden keräyksestä, käsittelystä ja kierrätyksestä organisoivan yrityksen, Elker Oy:n tarjoama.

Taulukko 11. Käytetyt liuokset ja reagenssit

Reagenssi	Puhtausaste/pitoisuus	Valmistaja
H ₂ SO ₄	95,0–97,0 %	Honeywell
H ₂ O ₂	30 %	VWR
HNO ₃	≥65 %	Honeywell
NaOH	≥97,0 %	VWR
HCl	≥37 %	Honeywell
NH ₄ Cl	100,0 %	VWR
H ₃ PO ₄	85 %	Emsure
NH ₃	13 M	VWR
Nd ₂ O ₃	≥99,9 %	Fluka AG, Buchs SG

Taulukko 12. Käytetyt ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtomateriaalit	Kuvaus	Matriisi	Aktiiviset ryhmät	Valmistaja
Puromet MTS9570 (kirjallisuudessa usein Purolite S957)	Hapan kelatoiva ioninvaihtohartsit	Makro- huokoinen PS-DVB		
Amberlyst 15	Vahvasti hapan kationinvaihtohartsit	Makro- huokoinen PS-DVB		

Taulukko 13. PerkinElmer multistandardiliuokset ja niiden sisältämät alkuaineet

Multistandardi	Alkuaineet, suluissa ei-mitatut	Pitoisuus (µl ml ⁻¹)
2	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb, (Th)	10
3	Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn, (Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Ga, Hg, In, Rb, Se, Tl, U, V)	10
4	Pd, Sb, Sn, (Au, Hf, Ir, Pt, Rh, Ru, Te)	10
5	B, P, S, Si, Ti, (Ge, Mo, Nb, Re, Ta, W, Zr)	10

8 ICP-OES mittaukset

Näytteiden alkuainepitoisuudet mitattiin PerkinElmer Optima 8300 induktiivisesti kytketyn plasman optisella spektrometrillä (ICP-OES) ja laitteen mittauseräparametrit on esitetty taulukossa 14. REE-metallien ICP-OES -mittaukset suoritettiin kvantitatiivisesti 5 % HNO₃-taustassa kolmella standardipisteellä, jotka valmistettiin PerkinElmerin multistandardiliuoksesta 2. Vastaavasti alkuaineille Pd, Sb, Sn, B, P, S, Si ja Ti käytettiin myös kolmipistekalibrointia, joiden liuokset valmistettiin PerkinElmerin 1000 mg l⁻¹ standardiliuoksista 10 % HCl-taustaan. Perusmetallien (multistandardi 3) kalibrointi oli nelipisteinen 5 % HNO₃-taustalla, joista näytteen suurimmissa pitoisuuksissa olevien metallien (Al, Zn, Cu, Fe, Ni, Ca, Mn, Mg) korkeapitoisin standardi valmistettiin 1000 mg l⁻¹ standardiliuoksista. Mitattaviin näytteisiin lisättiin 5 % HNO₃-tausta ja mittausten aikana käytettiin 5 % HNO₃ pesuliuoksena.

Taulukko 14. Käytetyt PerkinElmer Optima 8300 mittauseräparametrit

Näytteensyöttö	Sykloninen sumutinkammio CemGone low flow-sumuttimella. Automaattinen näytteensyöttäjä PerkinElmer Autosampler S10
RF teho	1500 W
Plasmakaasun virtausnopeus	8 l min ⁻¹
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l min ⁻¹
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l min ⁻¹
Näytteensyöttönopeus	1,5 ml min ⁻¹
Pesuaika	30 s
Replikaattien lukumäärä	3

Tarkasteltavat alkuaineet määräytyivät näytteen uuttoliuoksen koostumuksen mukaan semi-kvantitatiivisella mittauksella. Kullekin alkuaineelle valittiin yksi mittauseräparametri suosien herkkyyttä, spektraalihäiriöttömyyttä ja tarkkuutta. Mittauseräparametrit ja -suunnat, alkuaineiden kalibrointialueet, toteamis- ja määrittämissuunnat (LOD ja LOQ), sekä kalibroinnin korrelaatiokertoimet on esitetty liitteessä 1. ICP-OES -mittausten laadunvalvontaan käytettiin PerkinElmerin multistandardiliuoksia (taulukko 13). Mittaukset aloitettiin tyypillisesti kalibroinnin jälkeen laadunvalvontanäytteillä ja niitä syötettiin toistona vielä mittauserän lopussa tai välissä. Pitkien ajojen aikana oli tarpeen suorittaa uudelleenkalibrointi viimeistään neljän tunnin jälkeen.

9 Tulosten käsittely

Näytteet laimennettiin tyypillisesti 1:10, 1:100 ja joissain tapauksissa väkevämmiksi tai laimeammiksi saadakseen analyyttipitoisuudet vastaaville kalibrointialueille. ICP-OES -mittaustuloksista käytettiin vain niitä, jotka osuivat vastaavan analyytin kalibrointialueelle. Kunkin mittauksen tulokset on uudelleenprosessoitu taustankorjauspisteiden hienosäädön jälkeen. Esitetyt tulokset virheineen on pyöristetty 15-yksikön pyöristyssäännön mukaisesti.

Luotetussa näytteessä REE-metalleista vain Nd, Pr, Dy sekä Tb esiintyvät analysoitavissa määrin, joten vain nämä otettiin tulostenkäsittelyyn mukaan ja tässä osassa REE-metalleilla viitataan erityisesti näihin neljään metalliin. Vastaavasti vaikka ICP-OES:llä mitattiin 38 eri alkuainetta, näytteessä esiintyi analysoitavissa määrin lopulta 21 alkuainetta, joiden tuloksia voitiin tarkastella ja esittää luotettavasti. Nd, Pr, Tb ja Dy käyttäytyivät usein melkein identtisesti, minkä vuoksi REE-metallien tuloksia esitetään paikoittain näiden yhteisenä tuloksena tai keskiarvona.

Saostusprosentteja laskettaessa huomioitiin lisätyn saostusreagenssin tilavuus V_{sr} yhtälön (7) mukaisesti.

$$\text{Saostus- \%} = \left(1 - \frac{(V + V_{sr}) \times c_{\text{pH-säädetty}}}{c_{\text{pH-säätämätön}} \cdot V} \right) \cdot 100 \%, \quad (7)$$

jossa V on pH-säädettävän näytteen tilavuus. $c_{\text{pH-säädetty}}$ on pH-säädetyin näytteen mittaustulos, jota verrataan pH-säätämättömän näytteen pitoisuuteen $c_{\text{pH-säätämätön}}$.

Ioninvaihtohartsin sitoutuneen analyytin määrä eli lataus Q_e (mg g^{-1}), laskettiin yhtälön (8) mukaisesti.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (8)$$

missä C_i on analyytin pitoisuus liuoksessa ennen ja C_e sen pitoisuus adsorptiovaiheen jälkeen (mg l^{-1}). V on liuoksen tilavuus (l) ja m hartsin massa (g). Adsorptioprocentti kuvaa, kuinka suuri osuus liuoksen analyytistä adsorboitui materiaaliin ja se laskettiin yhtälöllä (9). Vastaavasti eluentin tehoa arvioitiin desorptioprocentilla, joka kuvaa kuinka suuri osuus

hartsiiin latautuneesta analyytistä poistui eluoinnin aikana pois (yhtälö 10). Eluoidut analyyttimäärät (mg) saatiin eluentinäytteiden mitatuista pitoisuuksista (mg l^{-1}) eluentin tilavuudella (l).

$$\text{Adsorptio- \%} = \left(1 - \frac{C_e}{C_i}\right) \cdot 100 \%. \quad (9)$$

$$\text{Desorptio- \%} = \left(1 - \frac{CV}{Q_e m}\right) \cdot 100 \%. \quad (10)$$

Ioninvaihtomateriaalien adsorption kokeellista ja matemaattista käyttäytymistä ennustettiin teoreettisilla malleilla. Adsorptiokäyttäytymistä arvioitiin hyödyntäen pseudo-ensimmäisen asteen ja pseudo-toisen asteen kinetiikan malleja, jotka noudattavat yhtälöitä (11) ja (12).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (11)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t}, \quad (12)$$

joissa Q_t on ajanhetkellä t (min) adsorboituneen aineen määrä (mg g^{-1}). k_1 on ensimmäisen kertaluvun nopeusvakio (min^{-1}) ja k_2 on toisen kertaluvun nopeusvakio ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Lisäksi adsorption luonnetta tutkittiin Langmuirin ja Freundlichin adsorptioisotermeillä. Yhtälöissä (13) ja (14) on esitetty niiden lineaariset, ja yhtälöissä (15) ja (16) niiden epälineaariset muodot.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}}, \quad (13)$$

$$\ln Q_e = n \ln C_e + \ln K, \quad (14)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}, \quad (15)$$

$$Q_e = K C_e^n, \quad (16)$$

missä Q_{\max} on maksimikapasiteetti (mg g^{-1}) ja b on Langmuirin vakio (l mg^{-1}). Jakautumiskerroin K sekä korjauskorroin n ovat vakioita tietylle adsorbaatille ja adsorbentille tietyssä lämpötilassa. Matemaattisten mallien korrelaatiokertoimet on laskettu rinnakkaismääritysten Fisherin Z-muunnoksista.

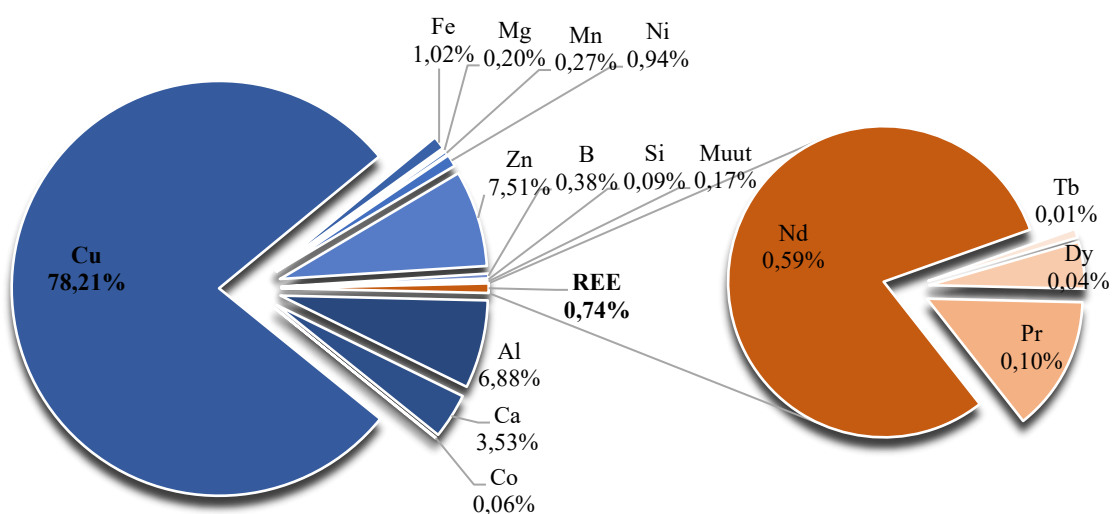
10 Työn suoritus

Työ oli osa laajempaa tutkimuskokonaisuutta pitäen sisällään lukuisia tässä esittämättömiä kokeita. Seuraavaksi tullaan esittämään kuitenkin merkittävimmät koeasetelmat ja tulokset tutkimuksen kokonaisuuden kannalta.

Kokeellinen työ aloitettiin kiinteän näytteen liuotuksella ja uuttoliuoksen esikäsitteilyllä. Ioninvaihtomateriaalien tutkimiseksi toteutettiin useita adsorptio- ja desorptiokokeita näiden optimoimiseksi, joissa tutkittiin samalla prosessien kinetiikkaa sekä adsorbenttien ja adsorbaattien välistä vuorovaikutusta. Lopuksi tutkittiin ioninvaihtohartsien uudelleenkäytettävyyttä.

10.1 Näytteen liuotus

Rikkihapon ja vetyperoksidin seosta käytettiin REE-metallien hapettavaan liuotukseen näytteestä. 100 g piirilevyjätenäytettä liuotettiin yhteen litraan 0,5 M rikkihappoa hitaalla (50 ml h^{-1}) vetyperoksidisyötöllä neljän tunnin ajan. Syöttö automatisoitiin peristalttisella pumpulla Shenchen Pump YZ1515x. Liuotus tehtiin kolvissa 400 rpm magneettisekoituksella ja noin $40 \text{ }^\circ\text{C}$ lämmityksellä. Kiinteän aineksen annettiin liueta sekoittaen ylimääräiset kaksi tuntia. Kun näytteen liuotuksesta oli kulunut vuorokausi, liuos suodatettiin liukenemattomasta jäännöksestä. Neljän vuorokauden kuluessa liuokseen oli kehittynyt liuosta samentavaa saostumaa, joten suodatus toistettiin. Kuvassa 21 on esitetty uuttoliuoksen alkuainekoostumus.



Kuva 21. Uuttoliuoksen koostumus.

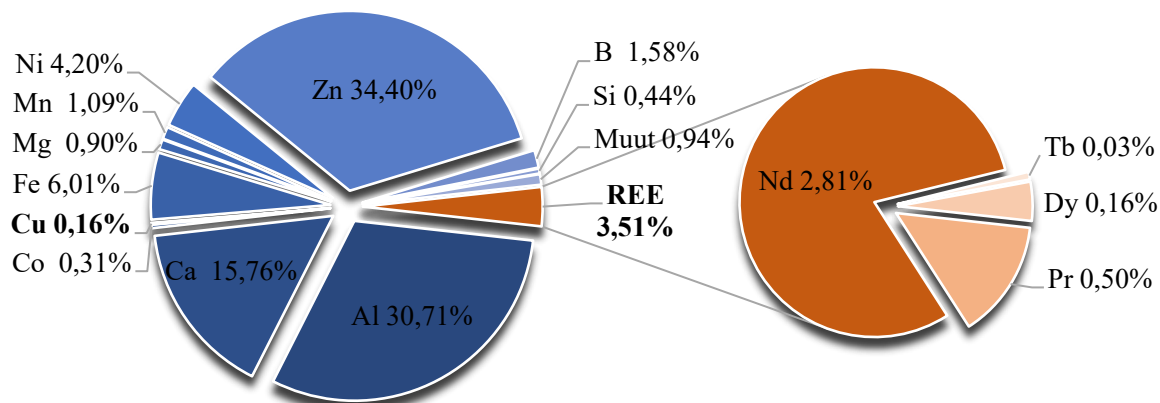
10.1.1 Elektrolyysi

Valtaosa uuttoliuoksen ionipitoisuudesta oli kuparia, yli 78 % (kuva 21). Koska se voi aktiivisesti osallistua ioninvaihtoon tai aiheuttaa häiriöitä mittauksissa, oli se syytä pelkistää liuoksesta elektrolyyttisesti. Elektrolyysi suoritettiin SBS serie B -elektrolyysilaitteistolla kolmessa 250 ml ja yhdessä 200 ml erässä. Se tehtiin 0,2 A virralla; 2,2 V jännitteellä sekä 700 rpm sekoituksella. Elektrolyysilaitteiston häkkinäinen katodi on valmistettu ruostumattomasta teräksestä ja spiraalinen anodi platinasta. Laskennallisesti kaiken kuparin elektrolyyttisessä pelkistyksessä olisi kulunut noin 71 h. Kukin elektrolyysierä lopetettiin, kun liuos oli muuttunut kuparinsinisestä näennäisesti veden kirkaaksi. Kaiken kaikkiaan elektrolyysiin kului 45 h, pois lukien aika, joka kului jokaisen erän jälkeiseen kuparin poistoon elektrodilta. Kupari liuotettiin elektrodilta 500 ml 5 M typpihappoon. Taulukkoon 15 on koottu näytteen alkuainepitoisuuksia ennen (C_i) ja jälkeen (C_e) elektrolyysin.

Taulukko 15. Uuttoliuoksen alkuainepitoisuuksia ennen (C_i) ja jälkeen (C_e) elektrolyysin

Alkuaine	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn	B	Si	Pr	Nd	Tb	Dy	Muut
C_i (mg l ⁻¹)	1790	918	16	20360	267	52	71	245	1956	98	23	27	154	2	9	53
C_e (mg l ⁻¹)	1753	900	18	9	343	51	62	240	1964	90	25	28	161	2	9	54
Muutos (%)	-2	-2	+12	-99,96	+29	-2	-13	-2	0	-8	+11	+5	+4	+3	0	-

Elektrolyysillä pelkistettiin lähes kaikki (99,96 %) kupari vaikuttamatta suuresti muiden metallien pitoisuuksiin. Kuvassa 22 on visualisoitu näytteen elektrolyysin jälkeinen koostumus, josta nähdään, että suurin osa näytteestä koostui alumiinista ja sinkistä. Liuoksessa 0,74 % REE-osuus nousi elektrolyysin seurauksena arvoon 3,51 %. Selkeästi kasvanut raudan määrä todennäköisesti liukeni laitteiston katodista.



Kuva 22. Uuttoliuoksen koostumus elektrolyysin jälkeen.

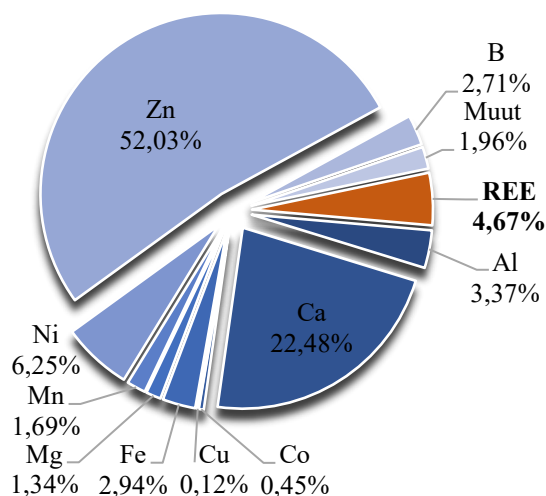
10.1.2 Epäpuhtauksien saostus

Kappaleen 4.2.2 mukaisesti, seuraavana tavoitteena oli saostaa suurin osa perusmetalleista siten, että mahdollisimman suuri osa REE-metalleista jäisi liuokseen. Aiempien kokeiden perusteella optimaalinen pH-arvo 0,5 M sulfaattitaustassa tätä tavoitetta varten oli välillä 4–5. Saostusprosentteja tarkasteltiin tämän välin viidellä eri pisteellä; pH-arvoissa 4,00; 4,25; 4,50; 4,75 ja 5,00. Viiden 60 ml näyteliuoksen pH-arvot nostettiin kuhunkin arvoon lisäämällä hitaasti 10 M tai laimeampaa natriumhydroksidia magneettisekoituksen kanssa. Liuosten tasapainon annettiin hakeutua vuorokauden yli, jonka jälkeen saostuma suodatettiin. Taulukossa 16 on esitetty saostusprosentteja tutkitulla pH-välillä.

Taulukko 16. Liuoksen metallien saostusprosentteja eri pH-arvoissa

pH	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn	B	Si	Sn	Nd	Pr	Dy	Tb
4,00	-9,8	-26,5	4,4	12,1	8,3	8,2	1,3	1,3	-4,7	-1,8	1,3	52,5	60,4	6,3	5,0	4,6	9,2
4,25	-1,6	-24,2	7,9	23,3	12,2	25,7	1,9	3,2	-1,1	2,4	4,6	50,5	84,2	10,0	8,5	7,4	10,9
4,50	61,7	-23,5	7,7	87,6	19,8	71,7	2,7	2,6	3,7	1,4	5,7	77,6	122,8	10,0	9,2	7,2	13,1
4,75	91,0	-20,8	10,5	101,1	44,1	75,9	5,4	2,9	9,3	3,4	6,9	86,8	126,8	11,5	20,8	12,6	16,6
5,00	97,7	-21,3	11,3	101,4	61,7	79,5	6,4	2,1	13,6	5,0	8,9	90,9	124,1	13,4	22,2	19,8	21,5

Saostustulosten perusteella pH-arvon 4,75 katsottiin olevan suotuisin arvo tavoitteeseen nähden. Perusmetallien, etenkin alumiinin ja raudan poissaanti on kriittisen tärkeää, koska niitä on yhteensä yli 10-kertainen määrä REE-metalleihin verrattuna ja ne osallistuvat seuraavan käsittelyvaiheen ioninvaihtoon. Saostamisen jälkeiset liuospitoisuudet ja ionien osuudet on esitetty kuvassa 23. Kuvassa ei huomioida pH-säädöstä aiheutunutta natriumin ylimäärää.

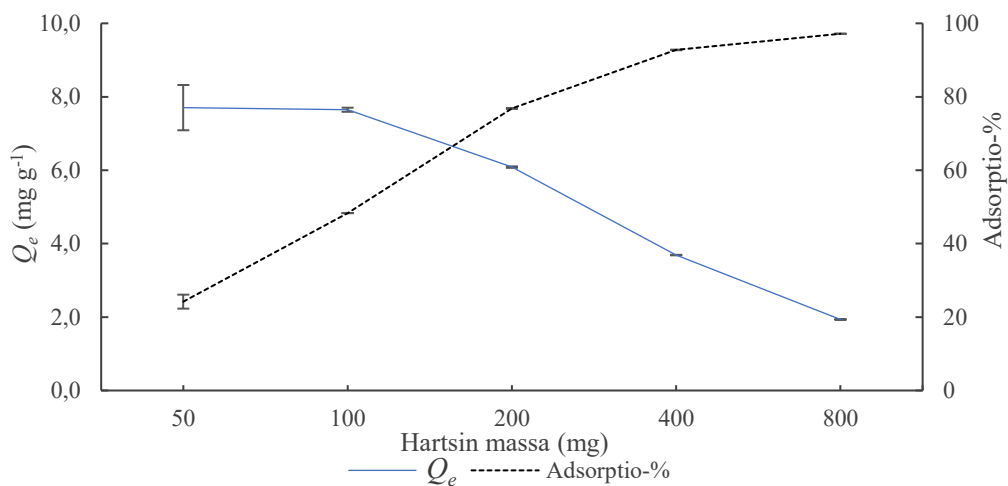


Pitoisuudet (mg l ⁻¹)			
Zn	Ca	Ni	Al
1870	807,7	224,7	121,0
Fe	B	Mn	Mg
105,8	97,27	60,63	48,02
Co	Cu	Muut	
16,04	4,301	70,52	
Nd	Pr	Dy	Tb
132,9	25,25	8,104	1,459

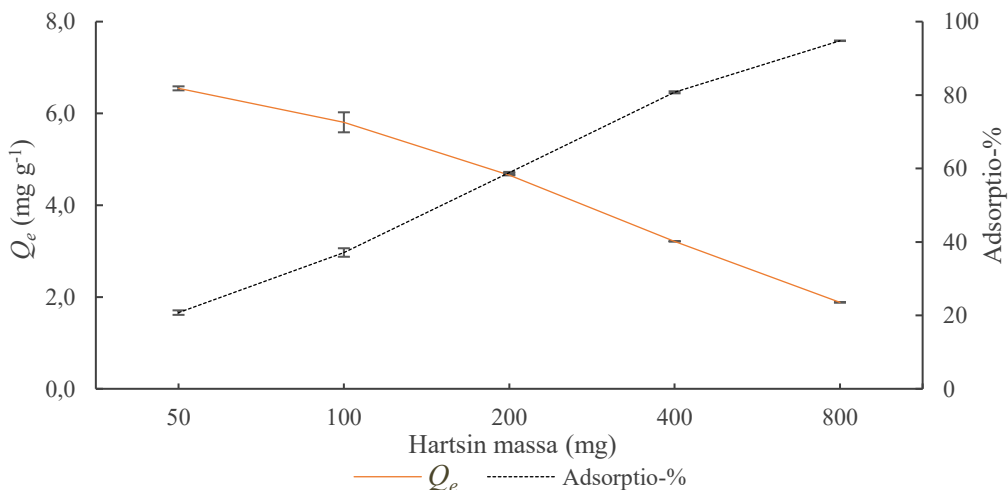
Kuva 23. Liuoksen alkuainekoostumus saostuksen jälkeen.

10.2 Adsorptio

Pitoisuudeltaan noin 170 mg l^{-1} ja koostumukseltaan noin 5 % REE-uuttoliuos oli esikäsitellyn jälkeen valmis syötettäväksi ioninvaihtomateriaaleille. Eri määrät (50, 100, 200, 400 ja 800 mg) ioninvaihtohartsia Puromet MTS9570 ja Amberlyst 15 asetettiin neljäksi tunniksi kontaktiin 10 ml pH-säädetyin näyteliuoksen kanssa. Hartseja sekoitettiin näyteliuoksessa ravistimella 50 ml sentrifugiputkissa. Kuvissa 24 ja 25 on esitetty eri hartsimäärien vaikutus REE-metallien adsorptioon näyteliuoksesta. Esitetyt datapisteet virheineen on laskettu kahden rinnakkaismäärityksen keskiarvoina.



Kuva 24. REE-metallien adsorptio hartsin Puromet MTS9570 massan funktiona.



Kuva 25. REE-metallien adsorptio hartsin Amberlyst 15 massan funktiona.

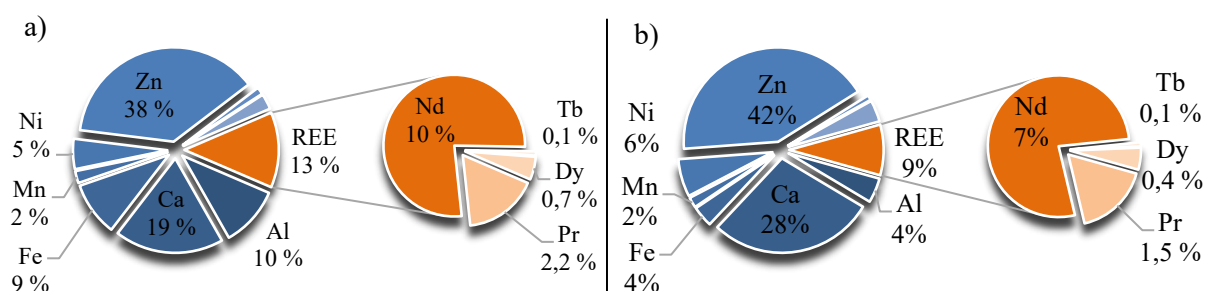
Kasvavalla hartsimäärällä saatiin odotettavasti kasvava adsorptioaste. 800 mg panoksilla saavutettiin keskimäärin $97,17 \pm 0,05 \%$ (Puromet MTS9570) ja $94,79 \pm 0,08 \%$ (Amberlyst 15) REE-adsorptio, joten 800 mg panoksia käytettiin jatkossakin, kun hartsit

haluttiin ladata uuttoliuoksella. Kuvissa 24 ja 25 on huomattavissa, että hartseihin latautui suhteessa enemmän REE-metallia, mitä vähemmän hartsia oli käytössä. REE-metallien osuus koko latauksesta oli lisäksi tällöin korkeimmillaan. Esimerkiksi 50 mg hartsipanoksilla latausten REE-osuuksiksi saatiin 27 % (Puromet MTS9570) ja 18 % (Amberlyst 15). Adsorptio muutti kuitenkin syötetyn näytteen pitoisuuden tällöin siten, että REE-metallien pitoisuudet laskivat suhteessa enemmän kuin perusmetallien pitoisuudet, mutta näytteeseen jäi kuitenkin hyödynnettävä määrä REE-metalleja. Jo kerran syötetyn näytteen uudelleensyöttö ei siksi todennäköisesti tapahtuisi REE-metallien suhteen yhtä tehokkaasti ja vaatisi lisää aikaa ylimääräisten adsorptiokertojen takia. Tämän vuoksi korkeampia hartsimääriä suositettiin, jotta näytteestä saatiin yhdellä adsorptiokerralla käytännössä kaikki REE-metallit talteen.

Taulukossa 17 on näyteliuoksessa esiintyvien alkuaineiden adsorptioprosentteja 800 mg hartsipanoksilla. Kuvassa 26 puolestaan on esitetty 800 mg hartsipanosten kokonaislatausten jakauma. Näistä nähdään, että hartsit eivät ole täysin selektiivisiä, mutta ne ovat kuitenkin kiitettävän selektiivisiä siihen nähden, että syötettävän näyteliuoksen alle 5 % REE-osuus nostettiin adsorptiovaiheessa arvoon 13 % hartsin Puromet MTS9570 ja 9 % Amberlyst 15 -hartsin tapauksessa.

Taulukko 17. 800 mg hartsipanosten adsorptioprosentit ja latausmäärät

		Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn	B	Nd	Pr	Dy	Tb
Puromet MTS9570	Adsorptio-%	97	35	16	48	89	10	46	27	28	14	97	97	99	98
	Lataus (mg)	1,24	2,24	0,02	0,02	1,11	0,04	0,25	0,62	4,51	0,15	1,19	0,26	0,08	0,01
Amberlyst 15	Adsorptio-%	58	77	38	60	50	39	58	49	46	14	95	96	92	93
	Lataus (mg)	0,74	4,95	0,06	0,03	0,62	0,15	0,31	1,13	7,37	0,15	1,16	0,26	0,08	0,01



Kuva 26. Ioninvaihtohartsien kokonaislatausten jakaumat näytteen syötön jälkeen.

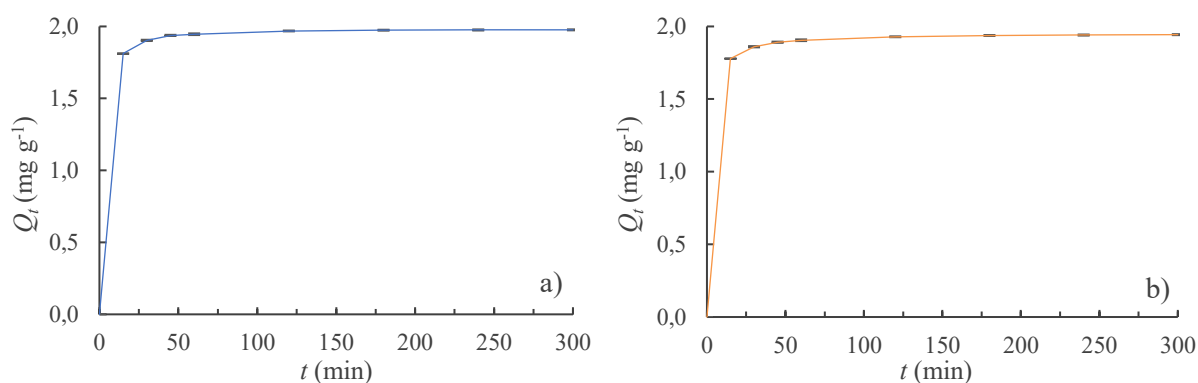
a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15.

Näyteliuoksen pH-arvoksi ennen adsorptiota luettiin 4,66 (laski arvosta 4,75 suodatuksen yhteydessä). 800 mg hartsipanoksilla liuoksen pH laski adsorption jälkeen arvoon 1,86 käsittelyssä Puromet MTS9570 kanssa ja arvoon 1,27 hartsin Amberlyst 15 tapauksessa. pH-arvon lasku johtuu hartsi-ioninvaihdon aikana vapauttamista protoneista, joiden tilalle vaihtuu näyteliuoksen kationeja.

10.2.1 Adsorptiokinetiikka

Kinetiikkakokeen asetelma oli vastaavanlainen kuin edellisissä adsorptiokokeissa. 800 mg hartsipanokset annettiin ravistua 10 ml pH-säädetyssä näyteliuoksen seassa 50 ml sentrifugiputkissa. Liuoksista otettiin kontaktin aikana 0,5 ml näytteet säännöllisin välein (15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h ja 5 h). Käytössä oli kolme rinnakkaisnäytettä.

Kuvasta 27 nähdään, että ioninvaihtotasapaino hakeutui molemmilla hartseilla hyvin nopeasti. Ensimmäinen datapiste 15 minuutin kohdalla ei välttämättä ole realistinen tulos pitkän koeasetteluajan vuoksi. Mikäli ioninvaihtoa tapahtuu merkittävästi ilman sekoitusta, datapisteet ovat pikemminkin noin 10 minuuttia jäljessä. Nopean kinetiikan vuoksi adsorptiovaiheet suoritettiin jatkossa yhden tunnin kontaktiajalla, jossa REE-adsorptio on kinetiikkakokeen perusteella $95,4 \pm 0,3$ ja $93,6 \pm 0,2$ % hartseille Puromet MTS9570 ja Amberlyst 15 vastaavasti.



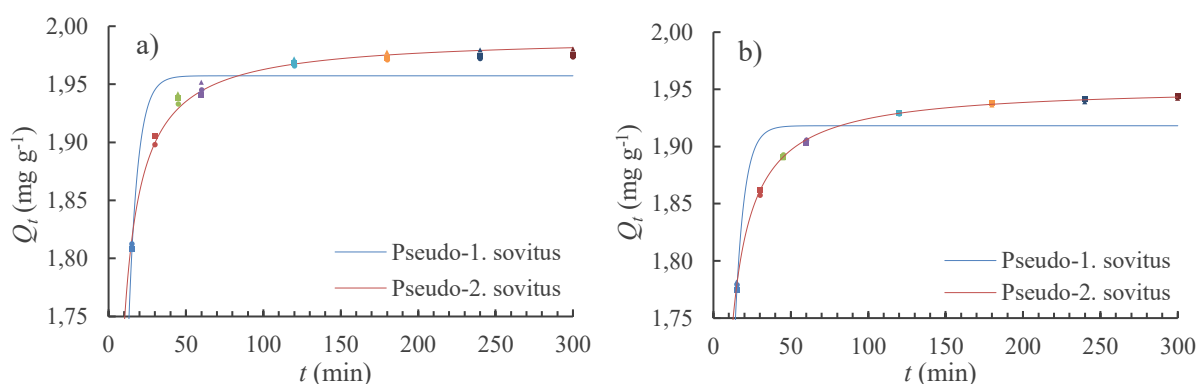
Kuva 27. Hartsien a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15 REE-adsorptiokinetiikka.

Kinetiikan ja adsorptioprosessin mekanismin tutkimiseksi käytettiin pseudo-ensimmäisen asteen ja pseudo-toisen asteen kinetiikkamalleja. Mallien sovitusta määritettiin REE-metallien yhteisadsorptiona. Hartsien kineettistä käyttäytymistä voidaan arvioida taulukon 18 vakioista muodostetuilla yhtälöillä. Kuvassa 28 on esitetty kinetiikkamallien epälineaariset sovitukset kokeellisen datan kanssa. Kuvaajat ovat muodostettu replikaattien keskiarvotuloksista.

Kuvaajien Q_t -akselien sijainnit on lähennetty vastaamaan adsorptioaluetta, jotta datan sopiminen malleihin on selkeämpi erottaa.

Taulukko 18. Kineettisten mallien määritetyt vakiot ja korrelaatiokertoimet

	Pseudo-ensimmäisen asteen malli			Pseudo-toisen asteen malli		
	Q_e	k_1	R^2	Q_e	k_2	R^2
Puromet MTS9570	1,957 $\pm 0,004$	0,170 $\pm 0,002$	0,9999997	1,991 $\pm 0,005$	0,348 $\pm 0,007$	0,9999999
Amberlyst 15	1,9182 $\pm 0,0007$	0,171 $\pm 0,002$	0,9999998	1,9528 $\pm 0,0015$	0,35 $\pm 0,01$	0,9999999



Kuva 28. Kineettikamallien normalisovitukset a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15.

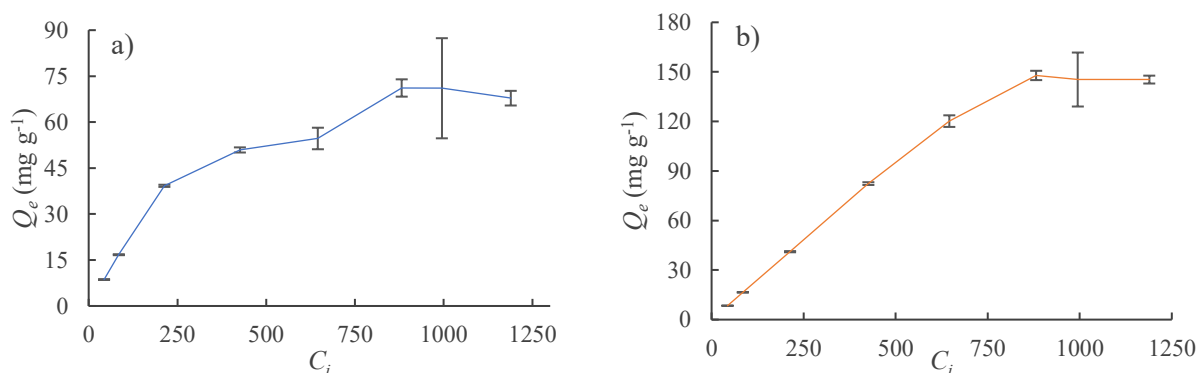
Pseudo-toisen asteen kineettikamalli sopii paremmin kummallekin hartsille, koska kokeellinen data sopii selvästi paremmin kyseisellä mallilla muodostettuihin kuvaajiin ja sillä saatiin asteen korkeammat korrelaatiokertoimet. Mallin sopiminen on lisäksi yhdenmukaista aikaisempien tutkimusten kanssa (hartsille Puromet MTS9570^{17,79,83} ja Amberlyst 15^{93,94}). Näin ollen adsorption nopeutta rajoittava vaihe on kemiallinen sorptio ja se ennustaa adsorption käyttäytymistä koko adsorptioalueella.⁹⁵

Molemmilla malleilla saatiin erittäin korkeat korrelaatiokertoimet. Koe olisi vaatinut enemmän datapisteitä, etenkin adsorptioalueen alkupäästä, jotta ero korrelaatiokertoimien välillä olisi ollut selkeämpi. Lisäksi sekoituksen laatu vaikuttaa suuresti kineetiikkaan, kuten tullaan näkemään seuraavassa kappaleessa.

10.2.2 Adsorptiokapasiteetti

Kapasiteettikokeet suoritettiin tunnin käsitellyillä Nd-liuosten eri alkukonsentraatioissa. Kontaktit tehtiin 200 mg hartsimäärillä ja 40 ml syöteliuostilavuudella. Synteettinen 10 000 mg l⁻¹ Nd-liuos valmistettiin liottamalla 1,1666 g Nd₂O₃ ensin 5 ml väkevään typpihappoon ja laimentamalla sitten 100 ml tilavuuteen UHQ:lla. Tästä kantaliuoksesta laimennettiin edelleen 50, 100, 250, 500, 750 ja 1000 mg l⁻¹ syöteliuokset. Liuosten pH-arvot nostettiin natriumhydroksidilla arvoon 4,75 vastaamaan käytössä olevaa todellista näytettä. Nd ei saostunut pH-säädön aikana, mikä todennäköisesti johtui muiden ionien läsnäolon puutteesta ja liuoksen alhaisesta nitraattipitoisuudesta verrattaessa uuttoliuoksen 0,5 M sulfaattitaustaan.

Koeasetelmassa hartsipanokset eivät välttämättä päässeet riittävään kontaktiin liuoksessa virtausdynamiikan puutteen vuoksi, koska käytetyt sentrifugiputket olivat lähes täynnä. Jokaista näytettä ravisteltiin kontaktin jälkeen käsin usean minuutin ajan varmistamaan, että ioninvaihtoreaktio oli kulunut mahdollisimman loppuun. Kuvassa 29 on hartsipanosten Nd³⁺-lataus syöteliuoksen pitoisuuden funktiona.



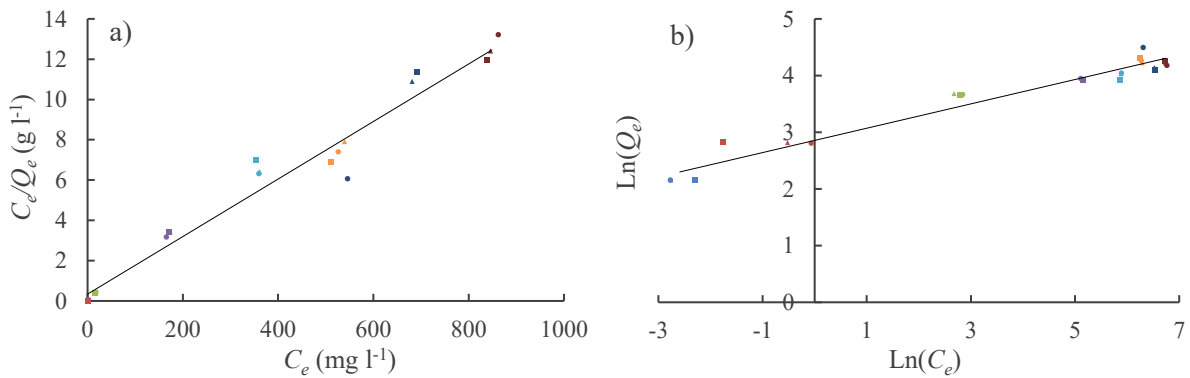
Kuva 29. Hartsin a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15 lataus syöteliuoksen konsentraation funktiona.

Ioninvaihtohartsien adsorption luonnetta arvioitiin käyttämällä Freundlich- ja Langmuir-isotermejä (kaavat 12–15). Taulukossa 19 on isotermien vakioiden määritetyt arvot sekä sovitusten korrelaatiokertoimet (R^2). Kuvissa 30 ja 31 on replikaattien keskiarvoista muodostetut lineaarisovitukset ja kuvissa 32 ja 33 on vastaavanlaiset epälineaariset sovitukset kokeellisen datan kanssa. Koska mallien erot eivät olleet selviä ensimmäisten tulosten perusteella, joukkoon lisättiin myöhemmin 1250 mg l⁻¹ ja 1500 mg l⁻¹ pisteet. Latauksen tulisi asettua maksimiin, kun liuospitoisuutta kasvatetaan, mutta uudet lisäykset eivät olleet saavuttaneet vielä tasapainoa, mikä on havaittavissa kuvan 29 kuvaajissa. Odotettua alhaisempi

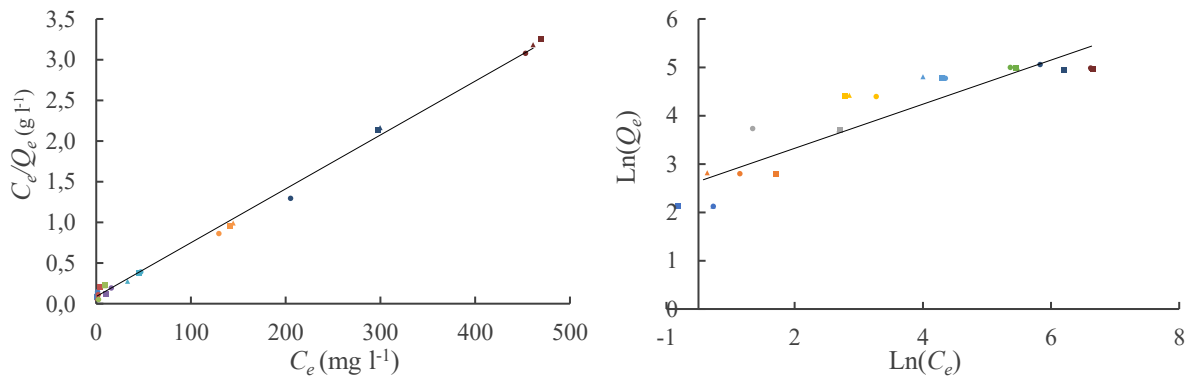
lataus johtui todennäköisesti riittävän sekoituksen puutteesta. Sekoituksen laatu oli selvästi vaihtelevaa Puromet MTS9570 panosten kontaktien tapauksessa (kuva 29 a).

Taulukko 19. Adsorptiomallien määritetyt vakiot ja korrelaatiokertoimet.

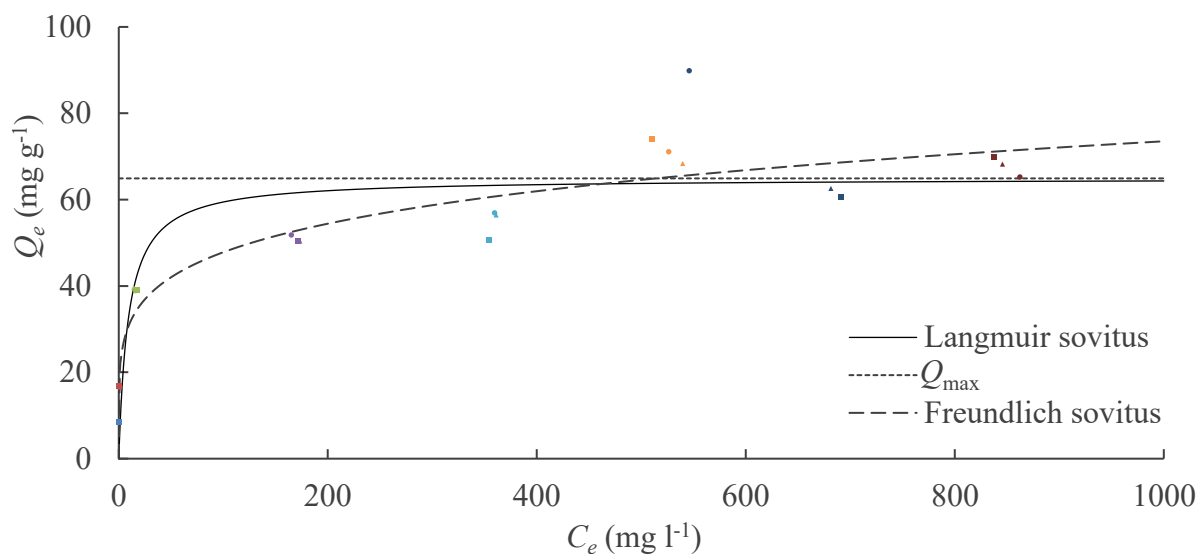
Lineaarinen Langmuir isotermi				Lineaarinen Freundlich isotermi		
	Q_{\max} (mg g ⁻¹)	b (l mg ⁻¹)	R ²	K	n	R ²
Puromet MTS9570	69 ± 2	0,05 ± 0,02	0,978274	754 ± 80	0,210 ± 0,015	0,962548
Amberlyst 15	150 ± 3	0,077 ± 0,011	0,997405	520 ± 70	0,440 ± 0,008	0,835027
Epälineaarinen Langmuir isotermi				Epälineaarinen Freundlich isotermi		
	Q_{\max} (mg g ⁻¹)	b (l mg ⁻¹)	R ²	K	n	R ²
Puromet MTS9570	64,9 ± 4,2	0,11 ± 0,05	0,994973	20,2 ± 0,8	0,187 ± 0,015	0,999878
Amberlyst 15	155 ± 4	0,075 ± 0,006	0,999528	34,4 ± 1,2	0,258 ± 0,009	0,999552



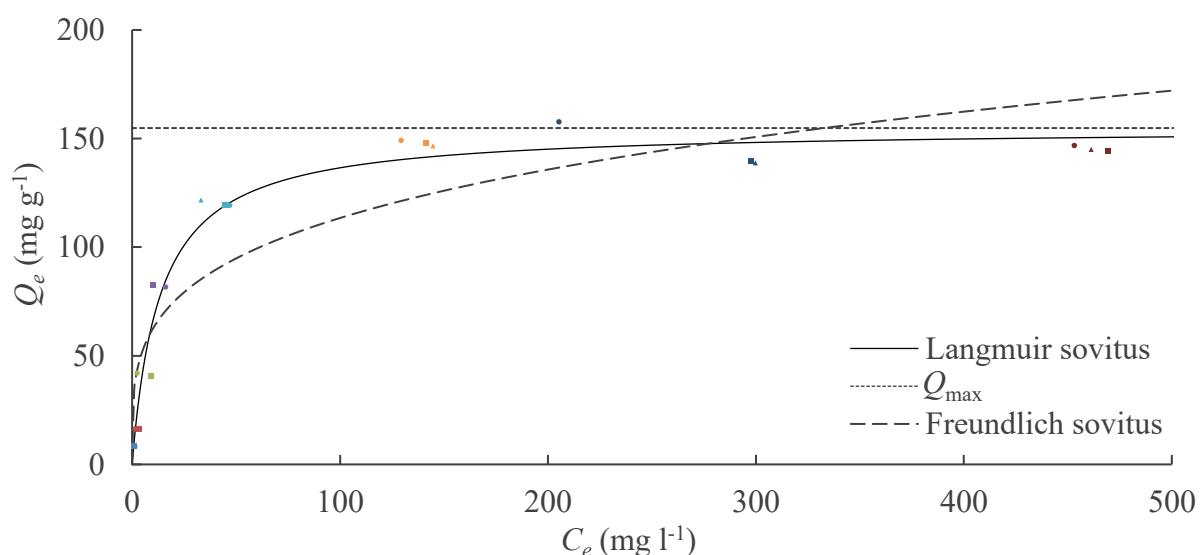
Kuva 30. Hartsin Puromet MTS9570 adsorptiomallien lineaarisovituset. a) Langmuir ja b) Freundlich -linearisovitus.



Kuva 31. Hartsin Amberlyst 15 adsorptiomallien lineaarisovituset. a) Langmuir ja b) Freundlich -linearisovitus.



Kuva 32. Puromet MTS9570 adsorptiomallien normalisovitukset.



Kuva 33. Amberlyst 15 adsorptiomallien normalisovitukset.

Epälineaarisilla Freundlich -sovituksilla saatiin korkeammat korrelaatiokertoimet kuin epälineaarisilla Langmuir -sovituksilla. Ei kuitenkaan ole realistista, että hartsit täyttyvät lopulta, kuten kuvien 32 ja 33 kuvaajat osoittavat, koska ioninvaihtajilla on kiinteä määrä funktionaalisia ryhmiä. Hartsin Amberlyst 15 tapauksessa sekä lineaarisen että epälineaarisen Langmuir -mallien arvot ovat lähempänä kokeellista dataa kuin vastaavat Freundlich -mallit. Puromet MTS9570 -hartsilla tämä pätee vain lineaarisella mallilla. Lisäksi hartsien Langmuirin lineaariset sovitukset antoivat selkeästi korkeammat korrelaatiokertoimet, kuin Freundlichin lineaarisovitukset. Hartsien katsottiin siis noudattavan Langmuirin adsorptiomallia, mikä on yhdenmukaista aiempien tutkimusten^{17,79,94} kanssa. Alhaisempien virhearvojen perusteella

maksimikapasiteettien arvoiksi määritettiin lineaarisista malleista saadut $69 \pm 2 \text{ mg g}^{-1}$ (Puromet MTS9570) ja $150 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$ (Amberlyst 15).

Adsorptio etenee hartseissa siis yksikerroksisen muodostumisen kautta, jossa adsorbentilla on kiinteä määrä aktiivisia kohtia, joilla on yhtä suuri aktivaatioenergia ja affiniteetti adsorbaattia kohtaan.⁹⁶ Puromet MTS9570 säilötään kosteana (55–70 kosteus-%) ja Amberlyst 15 puolestaan säilötään kuivana ($\leq 1,6$ kosteus-%), mikä selittää paljon alhaisemman Q_{max} -arvon hartsille Puromet MTS9570. Tässä koeasetelmassa adsorbaatti vastaa pelkästään Nd^{3+} -ioneja. Vastaava koe muilla analyyteillä tai niiden seoksilla voi johtaa erilaisiin johtopäätöksiin sekä eri ionien affiniteettien arvioimiseen.

10.3 Desorptio

Desorptio- eli eluointikokeissa hyödynnettiin ladattuja hartsieriä. Eluoinnit toteutettiin vastaavalla tavalla kuin adsorptiot lisäämällä sopivaa eluenttia hartsin sekaan ravistumaan 50 ml sentrifugiputkessa. Adsorptiovaiheen jälkeen suoritettiin aina 30 minuutin 10 ml UHQ-pesu huuhtelevaan hartsin seasta jäänyt näyteliuos, jotta se ei väärentäisi eluointituloksia. Seuraavaksi esitetyissä eluointikokeissa tutkittiin erilaisten eluenttien desorptiotehokkuuksia sekä eluentin tilavuuden ja eluointiajan vaikutusta desorptioprosentteihin.

10.3.1 Eluenttijakeet

Erilaisilla eluenteilla voitiin saavuttaa selektiivinen desorptio siten, että perusmetallit saatiin eluotua ennen REE-metalleja. 1 M NH_4Cl todettiin olevan olennainen eluentti tätä tavoitetta varten, sillä se poisti hartseista hyvin tehokkaasti perusmetalleja, jättäen samalla REE-metallit lähes täysin koskemattomiksi. Taulukossa 20 on alustavien NH_4Cl -eluointikokeiden tuloksia. 10 ml 1 M NH_4Cl ravistettiin hartsien seassa kolmesti tunnin toistoissa. Ladattua hartsia Puromet MTS9570 oli tällöin käytössä 200 mg ja hartsia Amberlyst 15 oli käytössä 800 mg. Laskennallisesti yli 100 % desorptio saattoi johtua liian vähäisistä UHQ-pesuista adsorption jälkeen tai eluointien välissä, tai kumulatiivisista mittausvirheistä sekä adsorptio- että desorptiovaiheiden näytteissä. Esitettyjen eluenttien lisäksi melko laimeita mineraalihappoja (1, 3 ja 5 M HCl ja HNO_3 , sekä alle 3 M H_2SO_4 ja H_3PO_4) ja 1 M NaCl kokeiltiin, mutta nämä eivät tavoittaneet seuraavaksi esitettyjä eluointitehokkuuksia.

Taulukko 20. 10 ml 1 M NH₄Cl -eluoinnin desorptioprosentteja

200 mg Puromet MTS9570	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn	Nd	Pr	Dy	Tb
1. NH ₄ Cl	0	99	150	76	0	156	85	111	97	1	1	0	0
2. NH ₄ Cl	0	11	3	25	0	0	20	5	19	1	0	0	0
3. NH ₄ Cl	0	0	0	13	0	0	0	0	4	0	0	0	0
Yhteensä 3 h	1	110	153	115	0	156	105	111	116	2	2	0	0
800 mg Amberlyst 15													
1. NH ₄ Cl	52	25	76	65	64	77	62	57	63	2	2	5	3
2. NH ₄ Cl	22	15	28	33	25	22	26	20	22	2	2	4	2
3. NH ₄ Cl	13	11	12	13	13	6	13	9	10	1	1	3	2
Yhteensä 3 h	87	52	116	111	101	104	101	87	95	5	5	12	6

Kolmenarvoiset metallit sitoutuivat tiukasti Puromet MTS9570 hartsiin, joten REE-metallien lisäksi NH₄Cl ei saanut irrotettua hartsista alumiinia ja rautaa. Tämän vuoksi seuraavana eluentina testattiin fosforihappoa, jonka havaittiin riistävän melko tehokkaasti kolmenarvoiset perusmetallit, mutta käsittelyssä menetettiin myös hieman REE-metalleja. Samalla tutkittiin eluentin pitoisuuden vaikutusta. Kyseessä on uudesti ladatut 800 mg panokset, jotka olivat käyneet läpi 1 M NH₄Cl -eluoinnin, mutta yhtä suuria desorptioprosentteja ei kyseisellä testikerralla saavutettu kuin taulukossa 20 on esitetty. Taulukkoon 21 on koottu H₃PO₄ -eluintikokeiden tuloksia. Kokeessa toistettiin kolme puolen tunnin 10 ml H₃PO₄ -eluintia.

Taulukko 21. H₃PO₄ -eluoinnin desorptioprosentteja

		Al	Ca	Fe	Mn	Zn	Pr	Nd	Tb	Dy
Puromet MTS9570	3 M	64	-	40	31	16	4	6	10	11
	4 M	77	-	63	22	39	11	12	21	24
	5 M	87	-	76	46	50	20	23	38	39
Amberlyst 15	3 M	100	5	127	53	9	0	2	4	6
	4 M	65	6	51	58	6	2	3	9	13
	5 M	93	7	124	77	13	5	7	19	23

Fosforihapolla saatiin poistettua Al ja Fe melko tehokkaasti, joten sillä on mahdollisuus tyhjentää näillä tukkeutuva Puromet MTS9570. Hartsilla Amberlyst 15, H₃PO₄ puolestaan esittää ominaista selektiivisyyttä tietyille perusmetalleille, mikä voi olla hyödynnettävissä riippuen hartsin latauksen koostumuksesta, mutta ei osoittautunut olevan hyödyllinen osa kehitettyä menetelmää.

Perusmetalleista tyhjennettyjä hartseja seurasi H₂SO₄ -eluoinnit, joilla saatiin menetelmän lopputuotteeksi melko puhdas REE-liuos. Alustavissa H₂SO₄ -eluintikokeissa oli käytössä uudesti ladatut 200 mg hartsipanokset, jotka olivat käyneet sekä 1 M NaCl- että 3 M H₃PO₄ -eluoinnit. Hartsit eluointiin kahdesti tunnin eluointiajalla 10 ml rikkihapolla ja näiden eluointitulokset on esitetty taulukossa 22. Puromet MTS9570 eluointiin 3 M rikkihapolla ja Amberlyst 15 vaati väkevämpää, 5 M rikkihappoa.

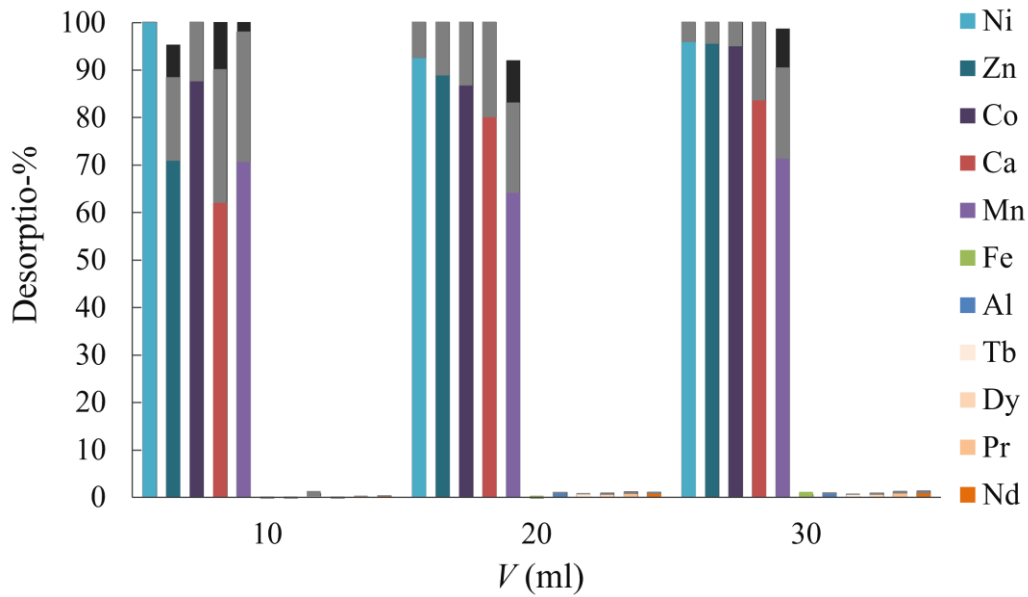
Taulukko 22. H₂SO₄ -eluoinnin desorptioprosentteja

		Al	Ca	Fe	Mn	Ni	Pr	Nd	Tb	Dy
Puromet MTS9570	1. H ₂ SO ₄	75	0	22	0	0	81	85	84	83
	2. H ₂ SO ₄	6	0	6	0	0	14	15	18	16
	Yhteensä 2 h	82	0	28	0	0	95	100	102	99
Amberlyst 15	1. H ₂ SO ₄	-	46	-	6	0	73	79	95	89
	2. H ₂ SO ₄	-	4	-	0	0	16	16	13	11
	Yhteensä 2 h	-	50	-	6	0	89	95	108	100

Rikkihapolla saatiin käytännössä kaikki REE-metallit talteen molemmista hartseista, mutta se eluoi mukanaan osan jäljellä olevista perusmetalleista. Edeltävien eluointivaiheiden on siksi oltava perusteellisia puhtaamman tuotteen saavuttamiseksi. Esitetyissä alustavissa eluointikokeissa desorptiot olivat todennäköisesti todellista korkeampia, koska edeltävän eluentin jäännös nosti joka käänteessä seuraavan vaiheen eluointituloksia virheellisesti. Jatkossa hartsit pestiin eluointivaiheiden välissä runsaalla UHQ:lla.

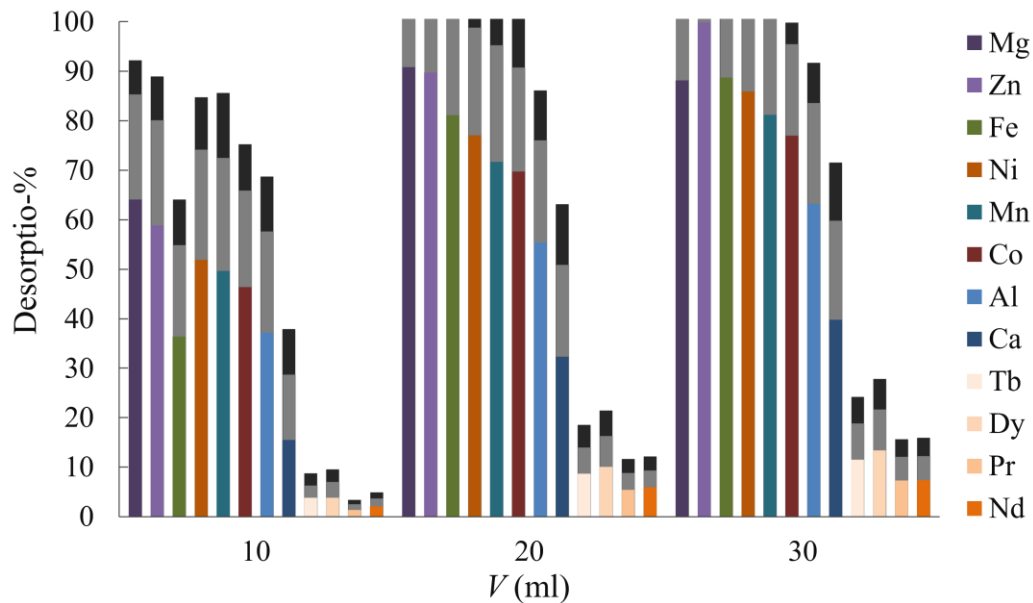
10.3.2 Eluentin tilavuuden vaikutus

NH₄Cl -eluentin tilavuuden vaikutusta eluointitehokkuuteen tutkittiin tunnin 10, 20 ja 30 ml erissä 800 mg hartsipanoksilla, jotka oli ladattu aiemmin esitetyllä tavalla. Kuvissa 34 ja 35 on esitetty kunkin hartsin kolmen NH₄Cl -eluintitoiston tehoa eri tilavuuksissa.



Kuva 34. Hartsin Puromet MTS9570 NH_4Cl -eluintien desorptioprosentteja eri tilavuuksissa.

Harmaa pylvään jatke vastaa toista, ja musta kolmatta tunnin toistoa.



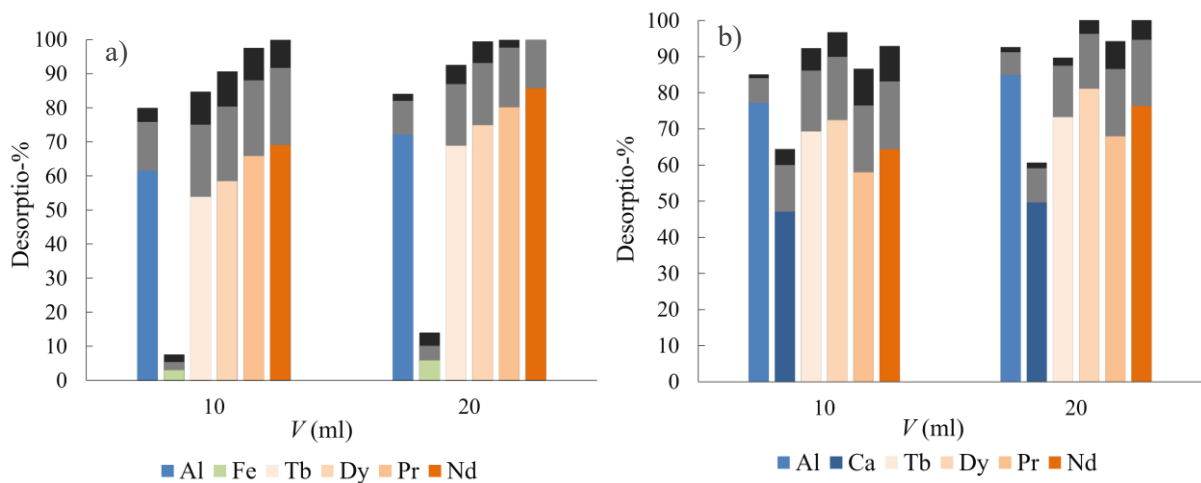
Kuva 35. Hartsin Amberlyst 15 NH_4Cl -eluintien desorptioprosentteja eri tilavuuksissa.

Harmaa pylvään jatke vastaa toista, ja musta kolmatta tunnin toistoa.

NH_4Cl -eluentin nosto 20 ml tilavuuteen kasvatti perusmetallien desorptioprosentit toivottuihin lukemiin molemmilla hartseilla, mutta ero 20 ja 30 ml välillä jäi pieneksi. Toisaalta sekoituksen laadun on havaittu heikkenevän, kun sentrifugiputki on täydempi kontaktiliuoksesta.

Tilavuuden nosto vaikutti voimakkaasti REE-metallien desorptioon hartsista Amberlyst 15, joka kuitenkin edellytti suuremman tilavuuden kuin 10 ml, jotta sinkki, jota hartsissa oli selkeästi eniten, saatiin kokonaan pois kahdella toistolla. Perusmetallien desorptio nousi korkeaksi jo toisella toistolla 20 ml NH_4Cl , joten REE-metallien desorption minimoimiseksi eluointi olisi todennäköisesti voitu toteuttaa yhtä tehokkaasti pienemmälläkin tilavuudella. Näissä kokeissa kuitenkin molempien hartsien optimaalisin NH_4Cl -eluointi nähtiin parhaaksi suorittaa siis 20 ml erissä.

Eluutin tilavuuden vaikutusta kokeiltiin myös rikkihapolla. Puromet MTS9570 eluointiin 3 M, ja Amberlyst 15 5 M rikkihapolla. H_2SO_4 -eluoinnit seurasivat samojen hartsipanosten edellisiä NH_4Cl -eluointeja. Koska lopputuote oli toivottua saada mahdollisimman suureen pitoisuuteen, H_2SO_4 -eluoinnit toteutettiin vain 10 ja 20 ml tilavuuksilla, yhden tunnin mittaisilla erillä, joiden tulokset on esitetty kuvassa 36. REE-metallien tarkemmat desorptioarvot on esitetty taulukossa 23.



Kuva 36. H_2SO_4 -eluointien desorptioprosentteja eri tilavuuksissa. a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15. Harmaa pylvään jatke vastaa toista, ja musta kolmatta tunnin toistoa.

Taulukko 23. REE-desorptioprosentit eri H_2SO_4 -tilavuuksissa

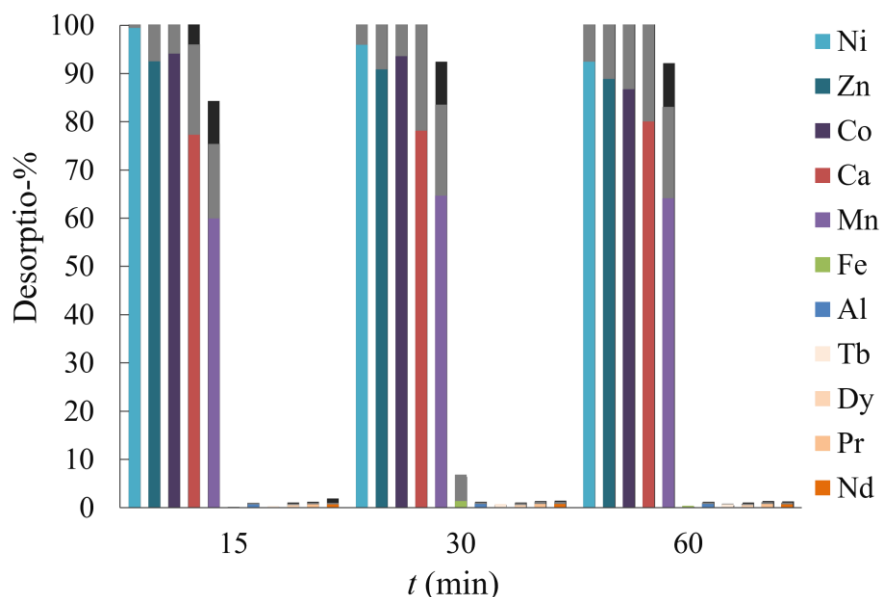
Puromet MTS9570	Tilavuus (ml)	Nd	Pr	Dy	Tb	Kaikki REE
3×1 h 3 M H_2SO_4	10	101,42	97,71	90,77	84,83	100,40
	20	108,99	103,10	99,57	92,65	107,34
Amberlyst 15	10	92,83	86,54	96,61	92,19	91,94
	20	101,64	94,16	100,18	89,63	98,95

Suurempi tilavuus vaikutti hartsille Puromet MTS9570 selvästi tehokkaammalta, mutta suurin osa jäljellä olevista REE-metalleista irtosi vasta toisella toistolla, jolloin keskimääräinen REE-desorptio oli 95,43 % (kokonais- REE-desorptio oli 101,91 %). Kolmella 10 ml eluointitoistolla saatiin kuitenkin lähes yhtä tehokas desorptio (93,68 %; kokonais-REE-desorptio oli 100,40 %). Molemmilla tavoilla saatiin eluotua kaikki Nd. Jälkimmäisellä tavalla REE-metallit saatiin myös konsentroidumpaan ja puhtaampaan tilaan, joten kolme 10 ml H₂SO₄ -eluointia nähtiin suotuisammaksi kyseiselle hartsille. Kolmannella 20 ml eluoinnilla saatiin korkeimmaksi keskimääräiseksi REE-desorptioksi 101,08 %.

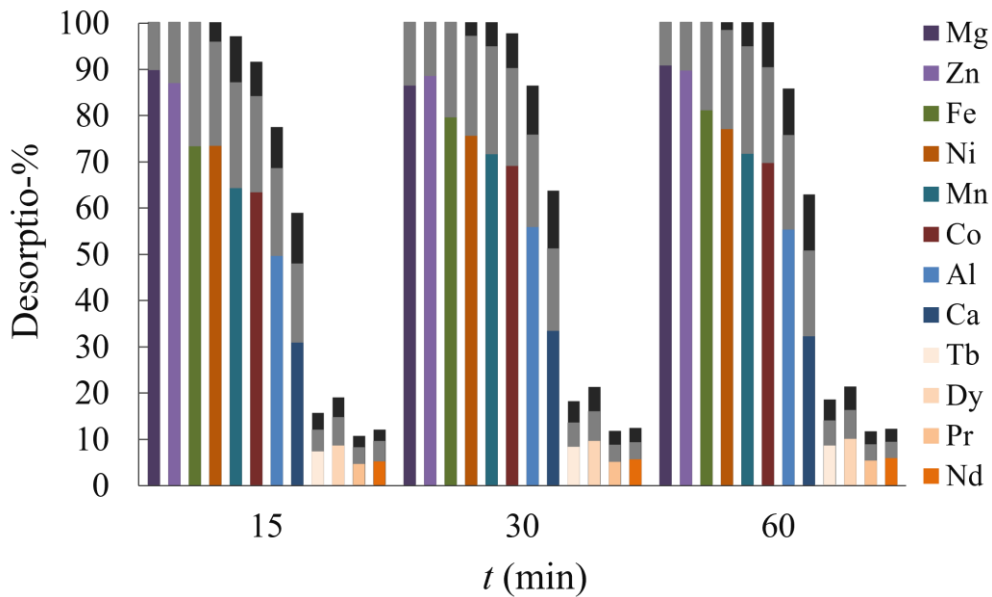
Hartsin Amberlyst 15 tapauksessa korkein keskimääräinen REE-desorptio saavutettiin myös kolmella 20 ml H₂SO₄ -eluointitoistolla, jolla se oli 96,40 %. Tämä oli lisäksi ainut tapa, jolla saatiin eluotua kaikki Nd. Koska näytteen REE-metalleista suurin osa oli neodyymiä, pyrittiin eluoimaan sitä mahdollisimman paljon. Tämän vuoksi kyseiselle hartsille suosittiin kolme kappaletta 20 ml H₂SO₄ -eluointeja, jolla saatiin eluotua 98,95 % kaikista REE-metalleista.

10.3.3 Eluointiajan vaikutus

Desorption kinetiikkaa tutkittiin edellisen kappaleen eluointien ohessa. Erimittaiset (15, 30 ja 60 min) eluinnit suoritettiin eluenttien eri tilavuuksissa. Tehokkaimmat NH₄Cl -eluinnit saavutettiin edellisen kappaleen mukaan 20 ml tilavuuksissa, joten kuvissa 37 ja 38 esitetään NH₄Cl -eluointitoistojen tuloksia eri eluointiajoilla kyseisessä tilavuudessa.



Kuva 37. Hartsin Puromet MTS9570 NH₄Cl -eluointien desorptio eri eluointiajoilla. Harmaa pylvään jatke vastaa toista, ja musta kolmatta 20 ml toistoa.



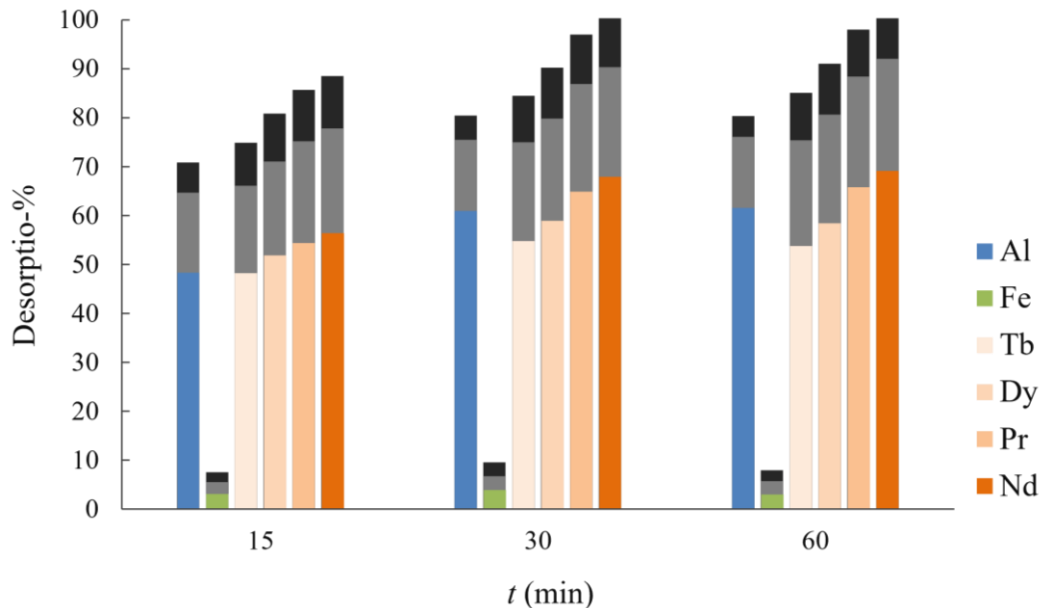
Kuva 38. Hartsin Amberlyst 15 NH_4Cl -eluintien desorptio eri eluintiajoilla. Harmaa pylvään jatke vastaa toista, ja musta kolmatta 20 ml toistoa.

Perusmetallien desorptio hartsista Puromet MTS9570 tapahtui hyvin nopeasti, sillä 15 minuuttia pidempi kontaktiaika ei merkittävästi nostanut NH_4Cl -eluoinnin tuloksia. 800 mg Puromet MTS9570 hartsipanoksille katsottiin riittävän kaksi 30 minuuttista 20 ml NH_4Cl -eluintitoistoa. Hartsin Amberlyst 15 tapauksessa eluintiajalla on hieman enemmän merkitystä, mutta hyvä perusmetallien tyhjennys saavutettiin jo toistamalla lyhyitä eluinteja kolmesti. Pidempi eluintiaika heijastui lisäksi REE-metallien desorptioissa, joten perus- ja REE-metallien desorptioiden tasapainottamiseksi valittiin 30 minuutin eluintiajat. Kahdella puolen tunnin 20 ml NH_4Cl -eluintitoistolla menetettiin 1,12 % (Puromet MTS9570) ja kolmella puolen tunnin toistolla 12,70 % (Amberlyst 15) hartseihin adsorboituneista REE-metalleista. Perusmetalleista saatiin eluotua vastaavalla menettelyllä 81,47 % (Puromet MTS9570) ja 85,95 % (Amberlyst 15). Tarkemmat alkuainekohtaiset desorptioprosentit on esitetty taulukossa 24.

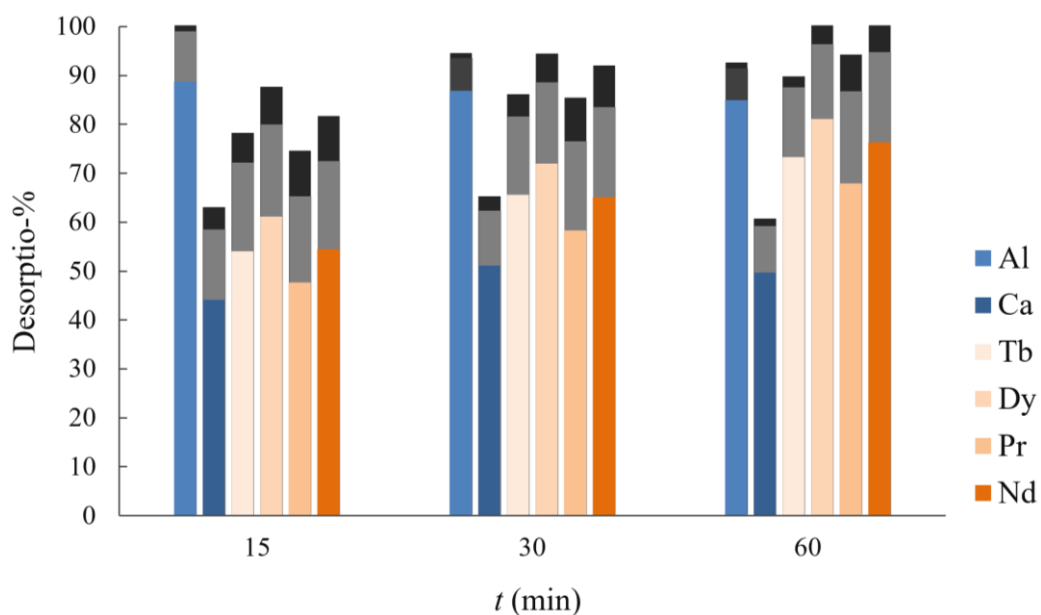
Taulukko 24. Optimoidun NH_4Cl -eluoinnin desorptioprosentteja

		Kaikki perusmetallit	Mg	Ni	Zn	Co	Ca	Mn	Fe	Al	REE
Puromet MTS9570	Lataus (mg)	8,66	0,08	0,43	3,71	0,03	2,5	0,2	0,43	1,21	1,47
	Desorptio-%	81,47	190	111	107	111	101	83	7	1	1
Amberlyst 15	Lataus (mg)	14,13	0,18	0,92	6,45	0,06	5,19	0,25	0,31	0,69	1,41
	Desorptio-%	85,95	110	105	115	98	64	106	111	86	13

Vastaavan mittaiset NH_4Cl -eluinnot toistettiin kolmesti, jolloin perusmetallit olivat pääosin irronneet. Tämän jälkeen samoille hartsipanoksille tehtiin vastaavan mittaiset H_2SO_4 -eluinnot ja niiden tuloksia on esitetty kuvissa 39 ja 40. REE-metallien tarkemmat desorptioarvot on esitetty taulukossa 25. Hartsille Puromet MTS9570 H_2SO_4 -eluintikinetiikkaa tutkittiin 10 ml eluintoistoilla edellisen kappaleen perusteella ja vastaavasti hartsin Amberlyst 15 H_2SO_4 -eluintikinetiikkaa tutkittiin 20 ml toistoilla.



Kuva 39. Hartsin Puromet MTS9570 H_2SO_4 -eluintien desorptio eri eluintaajoilla. Harmaa pylvään jatke vastaa toista, ja musta kolmatta 10 ml toistoa.



Kuva 40. Hartsin Amberlyst 15 H_2SO_4 -eluintien desorptio eri eluintaajoilla. Harmaa pylvään jatke vastaa toista, ja musta kolmatta 20 ml toistoa.

Taulukko 25. REE-desorptioprosentit eri H₂SO₄ -eluintiajoilla

Puromet	Aika (min)	Nd	Pr	Dy	Tb	Kaikki REE
MTS9570	15	88,20	85,41	80,54	74,64	87,18
	30	100,36	96,74	89,96	84,18	99,03
	60	101,42	97,71	90,77	84,83	100,40
<hr/>						
Amberlyst	Aika (min)	Nd	Pr	Dy	Tb	Kaikki REE
15	15	81,54	74,46	87,56	78,07	80,58
	30	91,91	85,28	94,27	86,03	90,84
	60	101,64	94,16	100,18	89,63	98,95

Puromet MTS9570 ei hyötynyt merkittävästi 30 minuuttia pidemmistä eluintitoistoista, joilla saavutettiin REE-metalleille 99,03 % REE-desorptio kolmen toiston jälkeen. Hartsille Amberlyst 15 kinetiikka oli puolestaan huomattavasti hitaampaa ja H₂SO₄ -eluinti on kannattava toteuttaa tunnin toistoilla, joilla saatiin eluoitua 98,95 % hartsin REE-metalleista.

Menetelmän optimaaliset eluintisarjat määritettiin lopulta seuraavasti. Ladattu 800 mg Puromet MTS9570 hartsipanos on eluoitavissa:

- 1) Kahdella 30 minuutin 20 ml 1 M NH₄Cl -eluintitoistolla, jolla saadaan eluoitua Ni, Zn, Co, Ca ja Mn lähes täydellisesti. Perusmetalleista eluoituu yhteensä 81,47 % ja REE-hävikki on tällöin 0,90 %.
 - a) Vaihtoehtoisella H₃PO₄ -eluoinnilla saadaan pääosin eluoitua Al ja Fe. Tällä tavoitellaan puhtaampaa lopputuotetta ja samalla ehkäistään raudan tukkeutumista materiaaliin. REE-hävikki on tällöin kuitenkin 23,2 %.
- 2) Kolmella 30 minuutin 10 ml 3 M H₂SO₄ -eluintitoistolla saadaan lähes kaikki (99,03 %) adsorboituneet REE-metallit 30 ml tilavuuteen.

Vastaavasti ladattu 800 mg Amberlyst 15 hartsipanos on eluoitavissa:

- 1) Kolmella 30 minuutin 20 ml 1 M NH₄Cl -eluintitoistolla, jolla saadaan eluoitua valtaosa (85,95 %) perusmetalleista. REE-hävikki on tällöin 12,70 %.
- 2) Kolmella 60 minuutin 20 ml 5 M H₂SO₄ -eluintitoistolla saadaan lähes kaikki jäljellä olevat (98,95 %) REE-metallit 60 ml tilavuuteen.

10.4. Epäpuhtauksien saostus eluentista

Täydellisen eluointisarjan kehittämiseksi kokeiltiin lisäksi vaihtoehtoa, jossa H₂SO₄ -eluentista eli REE-rikasteen joukosta pyrittiin saostamaan merkittävä epäpuhtausmetalli alumiini, kuten tehtiin kappaleessa 10.1.1. Erään Puromet MTS9570 hartsipanoksen epäpuhtaan H₂SO₄ -eluoinnin kaksi ensimmäistä eluenttiliuosta yhdistettiin ja eluenttiseoksen pH-arvo nostettiin 13 M tai laimeammalla ammoniakkin vesiliuoksella arvoihin 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 ja 6,5. pH:n nosto tehtiin hitaasti ja liuoksen annettiin tekeytyä kullakin pisteellä tunnin ennen näytteenottoa. Koska metalleja oli liuoksessa hyvin vähän, näennäistä saostumaa ei muodostunut. Näytteet suodatettiin tästä huolimatta jokaisessa pH-pisteessä hitaalla Whatman 42 -suodatinpaperilla varmistaakseen mahdollisten pienten kiintoaineshiukkasten erottumisen. Taulukossa 23 on esitetty saostusprosentteja tutkituilla pH-arvoilla.

Taulukko 23. Saostusprosentteja käytetystä H₂SO₄ -eluentista

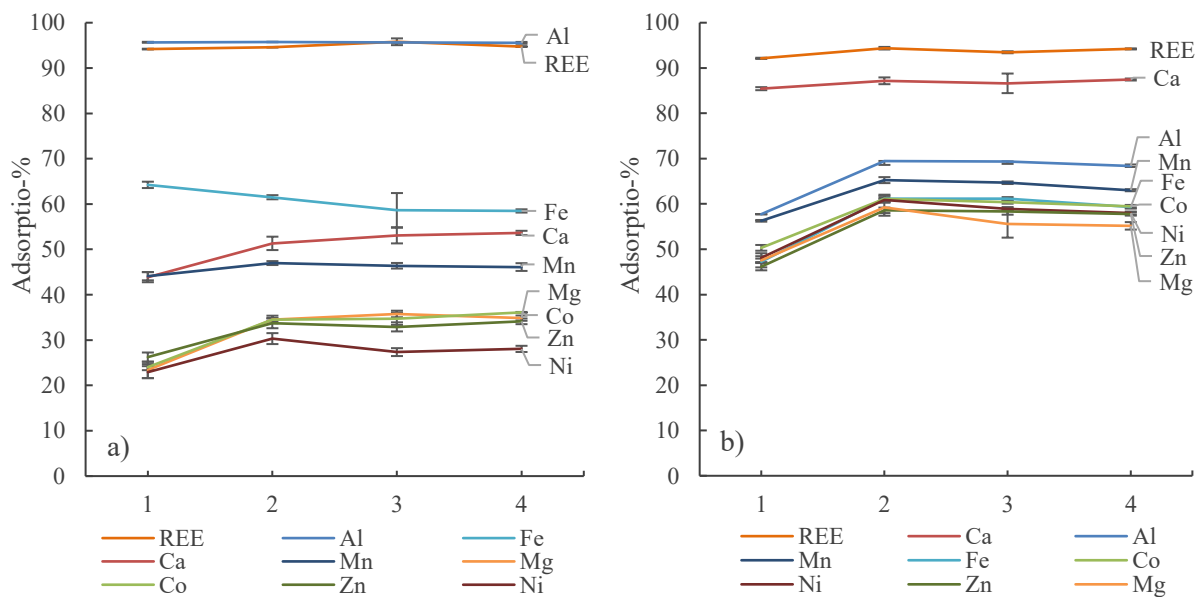
Alkuaine Pitoisuus (mg l ⁻¹)	Al	Ca	Fe	Mn	Zn	Nd	Pr	Dy	Tb
pH									
3,0	-13,6	0,8	36,2	0,9	-14,3	-4,7	-9,9	-9,1	-4,4
3,5	8,5	-9,6	5,4	7,7	11,1	7,1	8,0	7,9	8,0
4,0	4,1	7,8	8,4	9,2	-2,4	8,5	8,5	10,0	7,9
4,5	18,5	13,3	34,6	8,4	21,7	15,8	18,5	18,7	17,9
5,0	22,4	14,4	48,8	22,0	23,8	19,6	20,6	21,2	20,7
5,5	36,0	28,3	83,2	22,8	10,1	19,1	15,0	16,6	17,5
6,0	86,9	2,1	69,7	13,9	-0,8	41,9	42,0	40,1	44,4
6,5	93,0	18,2	85,4	18,2	16,2	44,0	44,4	45,1	42,9

Eluentin 3 M sulfaattitaustassa oli enemmän mahdollisuuksia saostaa metallit sulfaatteina kuin alkuperäisessä 0,5 M uuttoliuoksessa. Tässä tapauksessa alumiini ja neodyymi alkoivat saostumaan lähes samassa suhteessa, joten eluentin puhdistus saostuksella ei osoittautunut toimivaksi osaksi menetelmää. Alumiinin ja raudan saostusprosentin äkillinen nousu pH-välillä 5,5–6,5 olisi REE-puhdistuksen kannalta suotuista, mutta tässä pisteessä jo yli puolet REE-metalleista olisivat saostuneet.

10.5 Uudelleenkäytettävyys

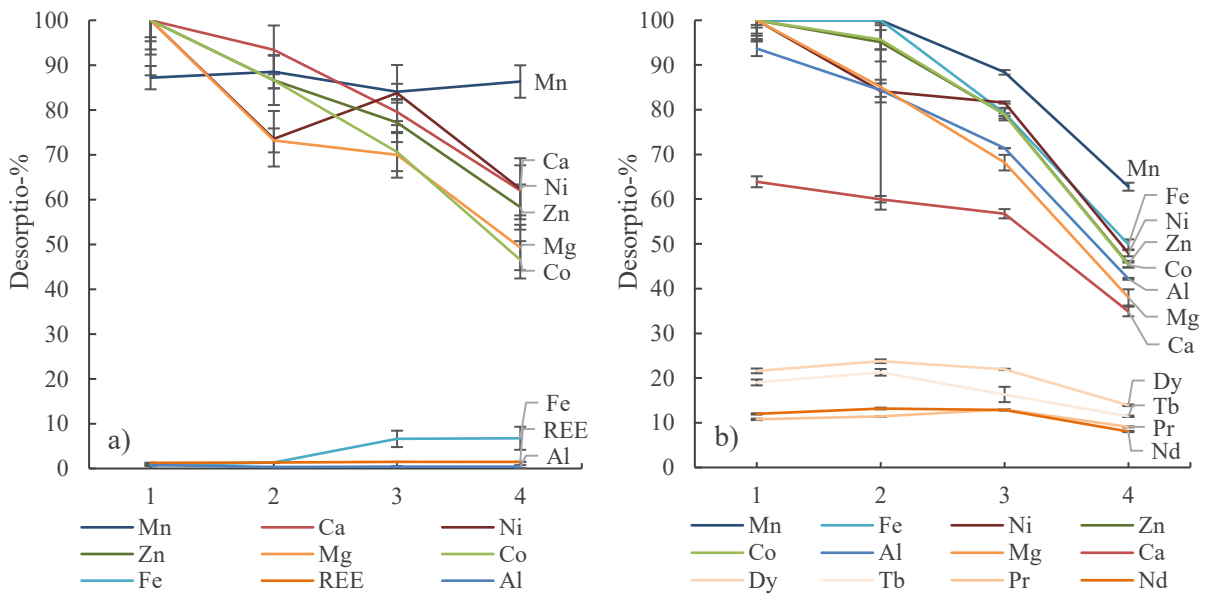
Ioninvaihtohartsien uudelleenkäytettävyyskokeella tutkittiin hartsien mahdollista ioninvaihtokyvyn heikkenemistä usean adsorptio-desorptiosyklin jälkeen. Kokeessa suoritettiin neljä sykliä. Lataukset tehtiin hyödyntämällä 10 ml näyteliuosta ja käytössä oli kolme rinnakkaisnäytettä. Hartsit eluointiin adsorption jälkeen 1 M ammoniumkloridilla ja lopuksi rikkihapolla. Kaikki NH_4Cl -eluoinnit suoritettiin kolmessa 20 ml erässä, joissa kontaktiaika oli 30 minuuttia. H_2SO_4 -eluointeja tehtiin joka syklissä myös kolme toistoa, joissa hartsille Puromet MTS9570 ne tehtiin 10 ml (3 M) erissä, 30 minuutin kontaktiajalla ja hartsille Amberlyst 15 puolestaan 20 ml (5 M) erissä ja 60 minuutin kontaktiajalla. Toistojen jokaista adsorptiovaihetta ja eluentin vaihtoa seurasi 30 minuutin UHQ-pesu ja kunkin vaiheen välissä oli lyhyitä huuhteluja runsaalla UHQ:lla.

Kuvasta 41 nähdään, että ioninvaihtomateriaalien adsorptiokyky pysyy neljän syklin aikana lähes vakiona. Yleisesti adsorption havaittiin jopa kohonevan syklien myötä. Erityisesti perusmetallit adsorboituivat hartsiin Amberlyst 15 kasvavassa määrin ensimmäisen syklin jälkeisillä toistoilla. Hartsin Puromet MTS9570 REE-kokonaisadsorptio ensimmäisellä syklillä oli $94,18 \pm 0,08 \%$ ja viimeisellä $94,73 \pm 0,06 \%$. Hartsille Amberlyst 15 vastaavat luvut olivat $92,13 \pm 0,13 \%$ sekä $94,21 \pm 0,12 \%$.

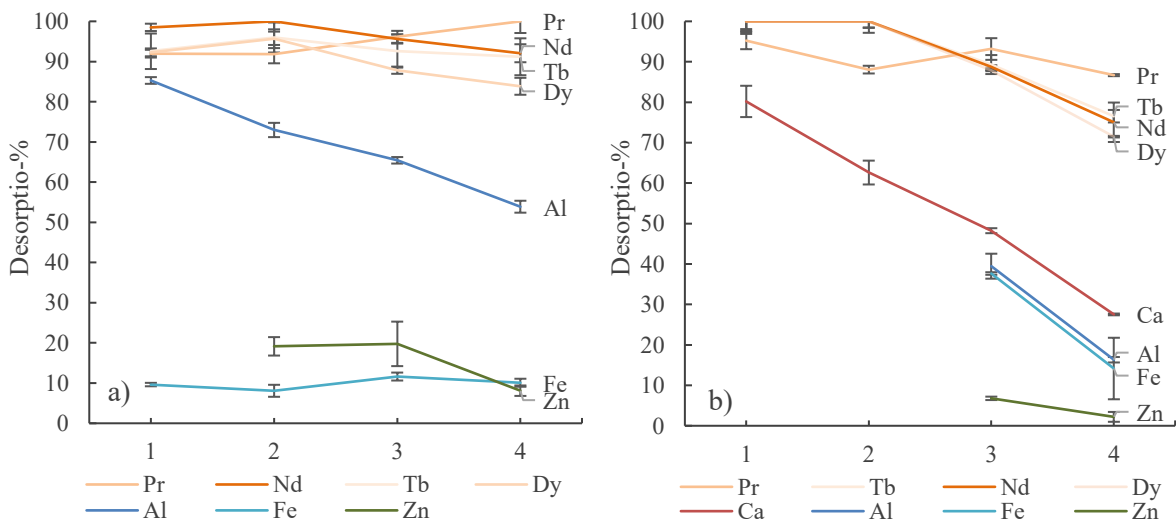


Kuva 41. Adsorptiotehokkuuden muutos toistojen myötä. a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15.

Eluoinneissa havaittiin yleistä laskua (kuvat 42 ja 43), mikä viittaa ioninvaihtomateriaalien tukkeutumiseen. Koska NH_4Cl :n eluointi ei enää ollut täydellistä useimmilla metalleilla 2. tai 3. syklin jälkeen, H_2SO_4 -eluointien kuvaajissa (kuva 43) esiintyy tyhjästä ilmaantuvia viivoja, jotka vastaavat kyseisiä metalleja. Kuvaajissa esiintymättömät metallit eivät eluoituneet rikkihapolla. Hartsin Puromet MTS9570 tapauksessa H_2SO_4 -eluointiteho ei heikentynyt yhtä paljon kuin vastaava NH_4Cl -eluointi, eli REE-metallit saatiin vielä melko tehokkaasti talteen (alussa $95,9 \pm 0,9 \%$ ja lopussa $92,9 \pm 2,4 \%$). Hartsin Amberlyst 15 REE-desorptioprosentit puolestaan laskivat selkeämmin, mutta ovat silti kohtuullisella tasolla (91 ± 3 ja $70,0 \pm 1,2 \%$).



Kuva 42. NH_4Cl -eluointitehokkuuden muutos toistojen myötä. a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15.



Kuva 43. H_2SO_4 -eluointitehokkuuden muutos toistojen myötä. a) Puromet MTS9570 ja b) Amberlyst 15.

Koe olisi vaatinut enemmän toistettavia syklejä, jotta hartsien ioninvaihtokyvyn heikkenemistä tai mekaanista vaurioitumista olisi voitu arvioida perusteellisemmin. Syklejä tehtiin vain neljä näyteliuoksen puutteen vuoksi. Puromet MTS9570 -hartsin on aiemmin havaittu olevan hartseista helpommin vaurioituva, sillä se jauhaantui osittain panoskokeissa, joissa käytettiin magneettisekoitusta. Vaurioituminen ei ole ollut yhtä huomattavaa hartseilla Amberlyst 15. Kuluminen puolestaan heikensi adsorptiokykyä. Tämän vuoksi työssä käytettiin kauttaaltaan ravistussekoitusta. Uudelleenkäytettävyysskoikeessa hartsit pysyivät lähes vaurioitumattomina, mutta Puromet MTS9570 -granuloissa oli havaittavissa minimaalista lohkoutumista.

Eluointitehokkuuksien heikkeneminen vaikuttaisi todennäköisesti vähitellen adsorptiokyvyn heikkenemiseen, sillä ioninvaihtoryhmät olisivat tällöin valmiiksi täyttyneet. NH_4Cl -eluointien heikkeneminen ei kuitenkaan vaikuttanut lopputuotteen puhtauteen. Viimeisten syklien H_2SO_4 -eluentit olivat oikeastaan puhtaampia kuin ensimmäisten syklien eluentit, koska rikkihapon perusmetallien eluointitehokkuus laskee suhteessa voimakkaammin kuin REE-metallien. Hartsin Puromet MTS9570 ensimmäisen syklin H_2SO_4 -eluentti oli metallikoostumukseltaan $46,0 \pm 0,6$ % REE-metalleja ($43,8 \pm 0,5$ mg l⁻¹) kun taas viimeisellä syklillä se koostui $54,4 \pm 0,2$ prosenttisesti REE-metalleista ($45,5 \pm 0,3$ mg l⁻¹). Vastaavasti hartsin Amberlyst 15 ensimmäisen H_2SO_4 -eluentin metalleista 40 ± 1 % oli REE-metalleja ja viimeisen $42,8 \pm 0,9$ % ($20,1 \pm 0,5$ mg l⁻¹). REE-talteenoton kannalta koe osoitti hartsien olevan käyttökelpoisia vielä neljän syklin jälkeen ja etenkin hartsin Puromet MTS9570 todettiin olevan laadukas uudelleenkäytettävä ioninvaihtomateriaali.

11 Yhteenveto

Kriittisiksi raaka-aineiksi luokitelluilla REE-metalleilla on korvaamaton rooli nykyteknologiassa, elektroniikasta puhtaaseen energiaan ja sähköajoneuvoihin sekä puolustus- että lääketieteellisiin teknologioihin.¹ Niiden talteenotto vaihtoehtoisista lähteistä, kuten e-jätteestä on tällä hetkellä lupaavimpia keinoja selviytyä mahdollisilta toimitusketjun haasteilta.^{5,6} EU on ottanut vastuun johtamalla maailmanlaajuisia tietä e-jätteen uudelleenkäytön ja kierrätyksen parantamiseen tähtäävän lainsäädännön laatimisessa ja täytäntöönpanossa. Tämän vuoksi Eurooppa on edelläkävijä sähkö- ja elektroniikkalaitteiden kierrätyksessä, kierrättäen yli 40 % sen muodostavasta e-jätteestä.³³ REE-metalleista voi tulla kaupallisesti niukkoja tarjontarajoitusten, geopoliittisten jännitteiden tai lisääntyneen kysynnän vuoksi.¹⁴ REE-metallien erotukseen ja talteenottoon onnistuvat kemialliset menetelmät ovat haaste ja pääeste maailmanlaajuisesti levinneelle kierrätystoiminnalle, jota tällä hetkellä tehdään vain 3–4 prosentin kierrätysasteella.³²

Tutkimusprojektissa kehitettiin menetelmä REE-metallien talteen ottamiseksi e-jätteestä käyttäen ioninvaihtomateriaaleja Puromet MTS9570 ja Amberlyst 15. Esikäsitellystä piirilevynäytteen uuttoluoksesta saatiin hartseilla vastaaviksi REE-adsorptioprosenteiksi $97,17 \pm 0,05$ % sekä $94,79 \pm 0,08$ % panoskokeilla, joissa hartsin suhde näyteliuokseen oli 800 mg/10 ml. Korkeat adsorptiot saavutettiin jo 15 minuutissa, mutta tunnin kontaktiajalla varmistettiin lähes täydellinen adsorptio. Adsorptiomekanismin arvioitiin noudattavan pseudo-toisen asteen kinetiikkamallia sekä Langmuirin isotermiä kunkin hartsin tapauksessa. Langmuirin isotermillä määritettiin lisäksi maksimikapasiteettien arvot 69 ± 2 mg g⁻¹ (Puromet MTS9570) ja 150 ± 3 mg g⁻¹ (Amberlyst 15). Hartsit eivät kuitenkaan olleet täydellisen selektiivisiä, joten epäpuhtausmetallien eluomiseksi käytettiin 1 M NH₄Cl, jolla saatiin desorptoitua 81–86 % hartseihin adsorboituneista perusmetalleista. NH₄Cl -käsittelyssä menetettiin vain noin prosentti hartsiin Puromet MTS9570 sitoutuneista REE-metalleista ja Amberlyst 15 -hartsin osalta 13 %. Optimoidulla H₂SO₄ -eluoinnilla saatiin lopuksi eluotua REE-metallit noin 99-prosenttisesti molemmista hartseista.

Menetelmä alkoi 200 mg l⁻¹ REE-liuoksesta, jonka koostumuksesta 0,74 % oli REE-metalleja. Lopulliseksi tuotteeksi saatiin 3 M ja 5 M rikkihappoliuokset, jotka sisältävät melko puhtaasti REE-metalleja (49 % ja 53 % puhtausasteet) 48 ja 39 mg l⁻¹ pitoisuuksissa. Hartsien uudelleenkäytettävyyden kannalta REE-adsorptio oli neljän syklin jälkeen korkeampana kuin ensimmäisillä syötöillä, mutta eluointitehokkuuksissa havaittiin pientä heikkenemistä syklien

kuluessa. Neljännen syklin kokonais-REE-desorptio oli $92,9 \pm 2,4$ % (Puromet MTS9570) ja $70,0 \pm 1,2$ % (Amberlyst 15).

Hartseja vertailtaessa, Puromet MTS9570 REE-talteenottoetuihin sisältyy muun muassa nopeampi kinetiikka, vahvempi selektiivisyys REE-metalleja kohtaan ja niiden tehokkaampi desorptio suhteellisen laimealla rikkihapolla ja alhaisempi hävikki perusmetallien eluointivaiheissa. Amberlyst 15 on mekaanisesti kestävämpää materiaalia, jolle määritettiin korkeampi maksimikapasiteetti. Erilaiset ioninvaihtokyvyt, selektiivisyyserot ja desorptiokäyttäytyminen mahdollistavat hartseille erilaisia ominaisia sovelluksia, mutta molempien osoitettiin olevan erinomaisia REE-talteenotto tarkoituksiin.

REE-metallien analytiikka ICP-OES:llä on äärimmäisen tarkkaa, mikä on näennäistä näitä koskevissa tuloksissa ja niiden alhaisissa määrittämis- ja toteamisrajoissa sekä virhearvoissa. Joillain metalleilla virheiden suuruudet vaihtelivat enemmän. Erityisesti H_2SO_4 -eluoinneissa hartseissa oli jäljellä niin vähän perusmetalleja, että desorptoitu määrä muutettuna prosenteiksi sai arvot vaihtelevaan paikoittain kohtalaisesti.

Menetelmän lopussa REE-metallit ovat saostettavissa kiinteäksi tuotteeksi, tai liuos voidaan jatkokäsittellä sellaisenaan yksittäisten REE-metallien (tässä Nd, Pr, Tb ja Dy) erottamiseksi, mihin tässä työssä ei paneuduttu. Esiitetty menetelmä voi kuluttaa melko paljon rikkihappoa, joten jatkotoimenpiteiden tulisi uuttaa REE-metallit rikkihaposta neutraloimatta tätä. E-jätteestä olisi lisäksi parasta kerätä kaikki arvokas ja hyödynnettävä materiaali talteen. Työn uuttoliouksessa muita tällaisia ei juuri ollut, kuparia lukuun ottamatta, joka saatiin talteen elektrolyytisesti. Erilaisen kemiallisen koostumuksen tullen ioninvaihto voisi tarjota tehokkaan menetelmän ottaa samanaikaisesti kaikkia arvokkaita metalleja talteen.

Menetelmässä saattaa vielä olla optimoinnin varaa, sillä esimerkiksi lämpötilalla tai pH-arvolla voi olla palveleva vaikutus sekä adsorptio- että desorptiovaiheissa. Näyte sisälsi lisäksi REE-metalleista vain Nd, Pr, Dy ja Tb, joista Nd selkeästi eniten. Vaikka nämä ovatkin REE-metalleista kenties tyypillisimpiä sähkö- ja elektroniikkatuotteissa, muiden REE-metallien affiniteetit hartseja kohtaan vaatii lisätutkimuksia. Ioninvaihtohartseilla toteutetut panoskokeet antoivat joka tapauksessa ihanteellisia tuloksia, jotka avaavat mahdollisuuksia käytettyjen hartsiain jatkotutkimuksiin kolonnioperoinnin tai 3D-tulostettujen metallisiepparien muodossa.

Kirjallisuusuusluettelo

1. Dushyantha, N.; Batapola, N.; Ilankoon, I. M. S. K.; Rohitha, S.; Premasiri, R.; Abeysinghe, B.; Ratnayake, N. ja Dissanayake, K., The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production, *Ore Geol. Rev.*, **2020**, *122*, 1–14.
2. Gupta, C. K. ja Krishnamurthy, N., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, Lontoo, Englanti, 2005, ss. 17–205.
3. Sun, Z.; Cao, H.; Xiao, Y.; Sietsma, J.; Jin, W.; Agterhuis, H. ja Yang, Y., Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 21–34.
4. Gaustad, G.; Williams, E. ja Leader, A., Rare earth metals from secondary sources: Review of potential supply from waste and byproducts, *Resour., Conserv. Recycl.*, **2021**, *167*, 1–7.
5. Ramprasad, C.; Gwenzi, W.; Chaukura, N.; Izyan Wan Azelee, N.; Upamali Rajapaksha, A.; Naushad, M. ja Rangabhashiyam, S., Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste, *Chem. Eng. J.*, **2022**, *442*, 1–13.
6. Jyothi, R. K.; Thenepalli, T.; Ahn, J. W.; Parhi, P. K.; Chung, K. W. ja Lee, J.-Y., Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste, *J. Cleaner Prod.*, **2020**, *267*, 1–24.
7. Arrachart, G.; Couturier, J.; Dourdain, S.; Levard, C. ja Pellet-Rostaing, S., Recovery of Rare Earth Elements (REEs) Using Ionic Solvents, *Processes*, **2021**, *9*, 1–20.
8. El Ouardi, Y.; Virolainen, S.; Massima Mouele, E. S.; Laatikainen, M.; Repo, E. ja Laatikainen, K., The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – A review, *Hydrometallurgy*, **2023**, *218*, 1–15.
9. Bünzli, J. C. G., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley and Sons, Inc., 2013, ss. 1–43.
10. Haynes, W. M., Toim., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97. painos, CRC Press, Lontoo, Englanti, 2016, ss. 14–17.
11. Dutta, T.; Kim, K.-H.; Uchimiya, M.; Kwon, E. E.; Jeon, B.-H.; Deep, A. ja Yun, S.-T., Global demand for rare earth resources and strategies for green mining, *Environ. Res.*, **2016**, *150*, 182–188.

12. Balaram, V., Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geosci. Front.*, **2019**, *10*, 1285–1299.
13. National Minerals Information Center, *U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries 2023 Data release*, 2023.
14. Filho, W. L.; Kotter, R.; Özuyar, P. G.; Abubakar, I. R.; Eustachio, J. H. P. P. ja Matandirotya, N. R., Understanding Rare Earth Elements as Critical Raw Materials, *Sustainability*, **2023**, *15*, 1–18.
15. Housecroft, C. E. ja Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*. 4. painos, Pearson, Harlow, Englanti, 2012, ss. 1002–1028.
16. McGill, I., Rare Earth Elements. Teoksessa: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Reading, Englanti, 2000, vol. 31, s. 189.
17. Araucz, K.; Aurich, A. ja Kołodyńska, D., Novel multifunctional ion exchangers for metal ions removal in the presence of citric acid, *Chemosphere*, **2020**, *251*, 1–45.
18. Tunsu, C.; Petranikova, M.; Gergorić, M.; Ekberg, C. ja Retegan, T., Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations, *Hydrometallurgy*, **2015**, *156*, 2–17.
19. Pathapati, S. V. S. H.; Free, M. L. ja Sarswat, P. K., A Comparative Study on Recent Developments for Individual Rare Earth Elements Separation, *Processes*, **2023**, *11*, 1–25.
20. Page, M. J.; Soldenhoff, K. ja Ogden, M. D., Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery, *Hydrometallurgy*, **2017**, *169*, 275–281.
21. Jordens, A.; Cheng, Y. P. ja Waters, K. E., A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Miner. Eng.*, **2013**, *41*, 97–112.
22. Royal Society of Chemistry, Periodic Table, <https://www.rsc.org/periodic-table/> (16.9.2023).
23. Alonso, E.; Sherman, A. M.; Wallington, T. J.; Everson, M. P.; Field, F. R.; Roth, R. ja Kirchain, R. E., Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*, 3406–3412.
24. Ganguli, R. ja Cook, D. R., Rare earths: A review of the landscape, *MRS Energy Sustain.*, **2018**, *5*, 6–13.
25. Alonso, E.; Pineault, D. G.; Gambogi, J. ja Nassar, N. T., Mapping first to final uses for rare earth elements, globally and in the United States, *J. Ind. Ecol.*, **2023**, *27*, 312–322.
26. Adamas Intelligence, *Rare Earth Elements: Small Market, Big Necessity*, 2019.

27. Euroopan komission yhteinen tutkimuskeskus, *Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies and sectors in the EU- A foresight study*. Luxemburg, 2023, ss. 8–148.
28. Euroopan komissio, *3rd Raw Materials Scoreboard - European innovation partnership on raw materials*, **2021**, 23–75.
29. Factsheets updates based on the EU factsheets 2020 Rare Earth Elements. Teoksessa: *Solutions for CRITICAL Raw materials - a European Expert Network*, Horizon 2020 Programme, 2023, ss. 3–74.
30. Euroopan komissio, European Critical Raw Materials Act, https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_23_1661 (12.9.2023).
31. Pennington, D.; Tzimas, E. ja Baranzelli, C., *Methodology for establishing the EU list of critical raw materials*. Julkaisutoimisto, 2017, ss. 2–23.
32. Euroopan komissio, *Study on the critical raw materials for the EU 2023 - Final report*, Julkaisutoimisto, 2023.
33. Forti, V.; Baldé, C. P.; Kuehr, R. ja Bel, G., *The Global E-waste Monitor 2020 Quantities, flows, and the circular economy potential*, **2020**, 13–79.
34. Robinson, B. H., E-waste: An assessment of global production and environmental impacts, *Sci. Total Environ.*, **2009**, 408, 183–189.
35. Gaidajis, G.; Angelakoglou, K. ja Aktsoğlu, D., E-waste: Environmental Problems and Current Management, *J. Eng. Sci. Technol. Rev.*, **2010**, 3, 193–198.
36. Eurostat, Waste statistics - electrical and electronic equipment, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment (21.9.2023).
37. Euroopan parlamentti, Long-awaited common charger for mobile devices will be a reality in 2024, <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20220930IPR41928/long-awaited-common-charger-for-mobile-devices-will-be-a-reality-in-2024> (22.9.2023).
38. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A. ja Buchert, M., Recycling of rare earths: a critical review, *J. Cleaner Prod.*, **2013**, 51, 1–19.
39. Raabe, D., The Materials Science behind Sustainable Metals and Alloys, *Chem. Rev.*, **2023**, 123, 2529–2536.
40. Marra, A.; Cesaro, A. ja Belgiorno, V., Separation efficiency of valuable and critical metals in WEEE mechanical treatments, *J. Cleaner Prod.*, **2018**, 186, 490–496.

41. Pimassoni, Y. S.; Lima, M. T. W. D. C.; Yamane, L. H. ja Siman, R. R., The recovery of rare earth elements from waste electrical and electronic equipment: A review, *Hydrometallurgy*, **2023**, *222*, 1–14.
42. Judge, W. D. ja Azimi, G., Recent progress in impurity removal during rare earth element processing: A review, *Hydrometallurgy*, **2020**, *196*, 1–36.
43. Qi, X.; Du, K.-Z.; Feng, M.-L.; Gao, Y.-J.; Huang, X.-Y. ja Kanatzidis, M. G., The layered $(A)_2Sn_3S_7 \cdot 1.25H_2O$ ($A =$ organic cation) as Efficient Ion-Exchanger for Rare Earth Element Recovery, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 2–4.
44. Deng, B.; Wang, X.; Luong, D. X.; Carter, R. A.; Wang, Z.; Tomson, M. B. ja Tour, J. M., Rare earth elements from waste, *Sci. Adv.*, **2022**, *8*, 1–8.
45. Peelman, S.; Sun, Z. H. I.; Sietsma, J. ja Yang, Y., Leaching of Rare Earth Elements. Teoksessa: *Rare Earths Industry*, Elsevier, Delft, Alankomaat, 2016, ss. 319–332.
46. Ait Brahim, J.; Ait Hak, S.; Achiou, B.; Boulif, R.; Beniazza, R. ja Benhida, R., Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources, *Miner. Eng.*, **2022**, *177*, 1–12.
47. Othusitse, N. ja Muzenda, E., Predictive Models of Leaching Processes: A Critical Review, *7th International Conference on Latest Trends in Engineering and Technology*, **2015**, 136–140.
48. Yin, X.; Tian, X.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Wang, W.; Li, B.; Gong, Y. ja Zuo, T., Recycling rare earth elements from waste cathode ray tube phosphors: Experimental study and mechanism analysis, *J. Cleaner Prod.*, **2018**, *205*, 58–65.
49. Tunsu, C.; Petranikova, M.; Ekberg, C. ja Retegan, T., A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp waste fractions, *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, *161*, 172–185.
50. Tan, Q. ja Li, J., Rare earth metal recovery from typical e-waste. Teoksessa: *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*, Elsevier, Peking, Kiina, 2019, ss. 393–414.
51. Ni'am, A. C.; Wang, Y.-F.; Chen, S.-W. ja You, S.-J., Recovery of rare earth elements from waste permanent magnet (WPMs) via selective leaching using the Taguchi method, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2019**, *97*, 137–145.
52. Resende, L. V. ja Morais, C. A., Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps – Leaching experiments, *Miner. Eng.*, **2010**, *23*, 277–279.
53. Bünzli, J.-C. G. ja Percharsky, V. K., (toim.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Including Actinides*. Elsevier, Amsterdam, Alankomaat, 2013, vol. 43, ss. 170–173.

54. Önal, M. A. R.; Borra, C. R.; Guo, M.; Blanpain, B. ja Van Gerven, T., Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis, *J. Rare Earths*, **2017**, *35*, 574–583.
55. Perämäki, S., *Method development for determination and recovery of rare earth elements from industrial fly ash*, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, Jyväskylä, 2014.
56. Lai, A.; Lai, F.; Li, H.; Qiu, J.; Zhou, X. ja Xiao, Y., Non-ammonia enrichment of rare earth elements from rare earth leaching liquor in a magnesium salt system I: Precipitation by calcium oxide, *Hydrometallurgy*, **2020**, *193*, 1–12.
57. Klemettinen, A.; Adamski, Z.; Chojnacka, I.; Leśniewicz, A. ja Rycerz, L., Recovery of Rare Earth Elements from the Leaching Solutions of Spent NdFeB Permanent Magnets by Selective Precipitation of Rare Earth Oxalates, *Minerals*, **2023**, *13*, 1–13.
58. Yu, Z.; Wang, M.; Wang, L.; Zhao, L.; Feng, Z.; Sun, X. ja Huang, X., Preparation of crystalline mixed rare earth carbonates by $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ precipitation method, *J. Rare Earths*, **2020**, *38*, 292–298.
59. Bertuol, D. A.; Bernardes, A. M. ja Tenório, J. A. S., Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals, *J. Power Sources*, **2009**, *193*, 914–923.
60. He, Q.; Qiu, J.; Chen, J.; Zan, M. ja Xiao, Y., Progress in green and efficient enrichment of rare earth from leaching liquor of ion adsorption type rare earth ores, *J. Rare Earths*, **2022**, *40*, 353–362.
61. El Afifi, E. M.; Borai, E. H. ja Shahr El-Din, A. M., New approaches for efficient removal of some radionuclides and iron from rare earth liquor of monazite processing, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2019**, *16*, 7735–7744.
62. Wang, Y.; Li, J.; Gao, Y.; Yang, Y.; Gao, Y. ja Xu, Z., Removal of aluminum from rare-earth leaching solutions via a complexation-precipitation process, *Hydrometallurgy*, **2020**, *191*, 1–6.
63. Luo, X.; Yuan, X.; He, K.; Zhang, Y.; Luo, C.; Liu, Z. ja Zhou, H., Precipitation process for combined impurity removal from a magnesium sulphate-based leachate of ionic rare earth ore, *Miner. Eng.*, **2022**, *189*, 1–10.
64. Li, J.; Wang, Y.; Xu, Z. ja Wang, R., *Method for complexing, separating and removing aluminum from rare earth feed liquid*, CN113249598A, 2021.
65. Kumar, S. ja Jain, S., History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials, *J. Chem.*, **2013**, *2013*, 1–11.
66. Helfferich, F., *Ion Exchange*. Dover Publications, New York, Yhdysvallat, 1962, ss. 5–9.

67. Nasef, M. M. ja Ujang, Z., Introduction to Ion Exchange Processes. Teoksessa: Luqman, M. (toim.), *Ion Exchange Technology I: Theory and materials*, Springer, Dordrecht, Alankomaat, 2012, ss. 1–39.
68. Zagorodni, A., *Ion exchange materials: properties and applications*. 1. painos, Elsevier, Amsterdam, Alankomaat, 2006, ss. 9–54.
69. Waterman Engineers Australia, Ion-Exchange Treatment of Radioactive Wastewater, <https://watermanaustralia.com/ion-exchange-treatment-of-radioactive-wastewater/> (1.9.2023).
70. Koskinen, J., *3D-metallisiepparit ympäristöä kuormittavien metallien talteenotossa*, pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2020.
71. Lahtinen, E.; Hänninen, M. M.; Kinnunen, K.; Tuononen, H. M.; Väisänen, A.; Rissanen, K. ja Haukka, M., Porous 3D Printed Scavenger Filters for Selective Recovery of Precious Metals from Electronic Waste, *Adv. Sustainable Syst.*, **2018**, 2, 1–4.
72. Kotiranta, J., *Harvinaisten maametallien talteenotto metallisieppareilla*, pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, 2021.
73. Nachod, F. C. ja Schubert, J., *Ion Exchange Technology*, Academic Press, San Diego, Kalifornia, 1956.
74. Delage, P.; Cui, Y. J. ja Tang, A. M., Clays in radioactive waste disposal, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, **2010**, 2, 111–123.
75. Burrows, A.; Holman, J.; Price, G. ja Pilling, G. M., *Chemistry³: introducing inorganic, organic and physical chemistry*. Oxford University Press, Lontoo, Englanti, 2009, s. 253.
76. Colombo, F.; Fantini, R.; Di Renzo, F.; Malavasi, G.; Malferrari, D. ja Arletti, R., An insight into REEs recovery from spent fluorescent lamps: evaluation of the affinity of an NH₄-13X zeolite towards Ce, La, Eu and Y, **2023**, 1–19.
77. Vijayan P., P.; Chithra P.G; Krishna S V, A.; Ansar E.B ja Parameswaranpillai, J., Development and Current Trends on Ion Exchange Materials, *Sep. Purif. Rev.*, **2022**, 1–21.
78. Chen, J.; Garcia, E. S. ja Zimmerman, S. C., Intramolecularly Cross-Linked Polymers: From Structure to Function with Applications as Artificial Antibodies and Artificial Enzymes, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53, 1244–1254.
79. Kołodyńska, D.; Fila, D. ja Hubicki, Z., Evaluation of possible use of the macroporous ion exchanger in the adsorption process of rare earth elements and heavy metal ions from spent batteries solutions, *Chem. Eng. Process.*, **2020**, 147, 1–21.

80. Artiushenko, O.; Zaitsev, V.; Rojano, W. S.; Freitas, G. A.; Nazarkovsky, M.; Saint’Pierre, T. D. ja Kai, J., Rationally designed dipicolinate-functionalized silica for highly efficient recovery of rare-earth elements from e-waste, *J. Hazard Mater.*, **2021**, *408*, 1–11.
81. Guilera, J.; Ramírez, E.; Fité, C.; Iborra, M. ja Tejero, J., Thermal stability and water effect on ion-exchange resins in ethyl octyl ether production at high temperature, *Appl. Catal. A Gen.*, **2013**, *467*, 301–308.
82. Shailen, S., *Iron-copper separation in aqueous solution using ion exchange resins*, Memorial University of Newfoundland, St. John’s, Kanada, 2021.
83. Taha, M. H.; Masoud, A. M.; Khawassek, Y. M.; Hussein, A. E. M.; Aly, H. F. ja Guibal, E., Cadmium and iron removal from phosphoric acid using commercial resins for purification purpose, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2020**, *27*, 31278–31287.
84. Gupta, C. K., *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Saksa, 2003, ss. 509–524.
85. Krishna, R.; Dhass, A. D.; Arya, A.; Prasad, R. ja Colak, I., An assessment of the strategies for the energy-critical elements necessary for the development of sustainable energy sources, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, *30*, 90276–90295.
86. Royen, H. ja Fortkamp, U., *Rare Earth Elements - Purification, Separation and Recycling*. Swedish Environmental Research Institute Ltd., Tukholma, Ruotsi, 2016, ss. 10–11.
87. Gijsemans, L.; Forte, F.; Onghena, B. ja Binnemans, K., Recovery of rare earths from the green lamp phosphor $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (LAP) by dissolution in concentrated methanesulphonic acid, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 26349–26354.
88. Tunsu, C.; Ekberg, C.; Foreman, M. ja Retegan, T., Studies on the Solvent Extraction of Rare Earth Metals from Fluorescent Lamp Waste Using Cyanex 923, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2014**, *32*, 650–666.
89. Yang, H.; Wang, W.; Cui, H.; Zhang, D.; Liu, Y. ja Chen, J., Recovery of rare earth elements from simulated fluorescent powder using bifunctional ionic liquid extractants (Bif-ILEs), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2011**, *87*, 198–204.
90. Kaim, V.; Rintala, J. ja He, C., Selective recovery of rare earth elements from e-waste via ionic liquid extraction: A review, *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *306*, 1–10.
91. Liu, B.; Zhu, N.; Li, Y.; Wu, P.; Dang, Z. ja Ke, Y., Efficient recovery of rare earth elements from discarded NdFeB magnets, *Process Saf. Environ. Prot.*, **2019**, *124*, 317–324.

92. Khanna, R.; Ellamparathy, G.; Cayumil, R.; Mishra, S. K. ja Mukherjee, P. S., Concentration of rare earth elements during high temperature pyrolysis of waste printed circuit boards, *Waste Manag.*, **2018**, *78*, 602–609.
93. Razzaq, R.; Shah, K. H.; Fahad, M.; Naeem, A. ja Sherazi, T. A., Adsorption potential of macroporous Amberlyst-15 for Cd(II) removal from aqueous solutions, *Mater. Res. Express*, **2020**, *7*, 1–13.
94. Tunçeli, A.; Ulaş, A.; Acar, O. ja Türker, A. R., Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies on cadmium and lead ions from water solutions using Amberlyst 15 resin, *Turk. J. Chem.*, **2022**, *46*, 193–202.
95. Sumalinog, D. A. G.; Capareda, S. C. ja de Luna, M. D. G., Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, *J. Environ. Manag.*, **2018**, *210*, 255–262.
96. Mouhamadou, S.; Dalhatou, S.; Dobe, N.; Djakba, R.; Fasanya, O. O.; Bansod, N. D.; Fita, G.; Ngayam, C. H.; Tejeogue, J. P. N. ja Harouna, M., Linear and Non-linear Modelling of Kinetics and Equilibrium Data for Cr(VI) Adsorption by Activated Carbon Prepared from *Piliostigma reticulatum*, *Chem. Afr.*, **2023**, *6*, 719–728.

Liitteet

Liite 1: ICP-OES mittausten aallonpituudet, mittaussuunta, kalibrointialueet, korrelaatiokertoimet, sekä toteamis- että määritysrajat

Alkuaine	Mittausaallonpituus (nm)	Mittausuunta	Kalibrointipisteet (mg l ⁻¹)	Korrelaatiokerroin	LOD (mg l ⁻¹)	LOQ (mg l ⁻¹)
Al	394,401	Aksiaalinen	0,1-1-2-20	0,999995	0,0041	0,0137
Ca	317,933	Aksiaalinen	0,1-1-2-20	0,998111	0,0502	0,1675
Co	228,616	Aksiaalinen	0,1-1-2	0,999929	0,0006	0,0020
Cr	267,716	Aksiaalinen	0,1-1-2	0,999946	0,0005	0,0016
Cu	327,393	Aksiaalinen	0,1-1-2-20	0,999995	0,0037	0,0122
Fe	238,204	Radiaalinen	0,1-1-2-10	0,999998	0,0035	0,0117
K	766,49	Radiaalinen	1-2	0,999943	0,2265	0,7551
Li	670,784	Radiaalinen	0,1-1-2	0,999981	0,0039	0,0129
Mg	280,271	Radiaalinen	0,1-1-2-10	0,999961	0,0032	0,0108
Mn	259,372	Radiaalinen	0,1-1-2-10	0,999988	0,0004	0,0014
Na	589,592	Radiaalinen	1-2	0,999561	0,1080	0,3600
Ni	221,648	Aksiaalinen	0,1-1-2-10	0,999857	0,0017	0,0057
Pb	220,353	Aksiaalinen	0,1-1-2	0,999994	0,0073	0,0244
Sr	407,771	Radiaalinen	0,1-1-2	0,999989	0,0001	0,0003
Zn	213,857	Aksiaalinen	0,1-1-2-20	0,999960	0,0214	0,0715
B	249,772	Aksiaalinen	0,2-1-2	0,999989	0,0903	0,3010
P	213,617	Aksiaalinen	0,2-1-2	0,999936	0,1025	0,3418
Si	251,611	Aksiaalinen	0,2-1-2	0,997485	0,0337	0,1122
Ti	334,94	Aksiaalinen	0,2-1-2	0,999983	0,0003	0,0011
Pd	340,458	Aksiaalinen	0,2-1-2	0,999991	0,0021	0,0069
Sb	206,836	Aksiaalinen	0,2-1-2	0,999995	0,0077	0,0257
Sn	189,927	Aksiaalinen	0,2-1-2	0,999987	0,0046	0,0152
Sc	357,253	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	0,999997	0,0014	0,0048
Y	371,029	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0004	0,0012
La	408,672	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	0,999999	0,0005	0,0016
Ce	418,66	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	0,999998	0,0024	0,0079
Pr	414,311	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0013	0,0045
Nd	406,109	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0019	0,0062
Sm	359,26	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0025	0,0084
Eu	381,967	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0004	0,0014
Gd	342,247	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	0,999998	0,0009	0,0031
Tb	350,917	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	0,999999	0,0012	0,0041
Dy	353,17	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0006	0,0020
Ho	339,898	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	0,999999	0,0013	0,0045
Er	337,271	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	0,999998	0,0006	0,0020
Tm	346,22	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0006	0,0020
Yb	328,937	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0004	0,0012
Lu	261,542	Aksiaalinen	0,02-0,2-2	1,000000	0,0004	0,0012