

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

BJ10A0030 Kandidaatintyö ja seminaari

## HARVINAISTEN MAAMETALLIEN KEMIALLISET EROTUSMENETELMÄT

Työn ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Tekijä: Oskari Thitz 0386882

# TIIVISTELMÄ

Tekijä: Oskari Thitz

Nimi: Harvinaisten maametallien kemialliset erotusmenetelmät

Akateeminen yksikkö: LUT School of Engineering Science

Vuosi: 2015

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Hakusanat: Harvinaiset maametallit, ioninvaihtokromatografia

Harvinaiset maametallit ovat 17 alkuaineen joukko, johon kuuluu skandium, yttrium ja kaikki lantanoidit. Harvinaisten maametallien useat käyttökohteet korkean teknologian sovelluksissa tekevät niistä mielenkiintoisen tutkimuskohteen. Mielenkiintoa varsinkin harvinaisten maametallien kierrätykseen lisää myös Kiinan valtava markkinaosuus harvinaisten maametallien tuotannossa.

Tämän työn kirjallisuusosassa tarkastellaan harvinaisia maametalleja, niiden lähteitä ja teollisuuden kannalta tärkeimpiä kemiallisia erotusmenetelmiä. Kokeellisessa osassa suoritetaan ioninvaihtokromatografinen erotus, jossa tutkitaan kuinka metallit saadaan fraktioitua neodyymiä, europiumia ja terbiumia sisältävästä systeemistä. Erotusmateriaalina työssä käytetään WP-2 kelatoivaa kationinvaihtohartsia.

Kokeellisessa osassa suoritettiin kolme eluointikoetta: ensimmäisessä hartsia eluointiin 0,01 M EDTA:n dinatriumsuolan vesiliuoksella, toisessa 0,1 M oksaalihapolla ja kolmannessa 0,1 M oksaalihapon ja 1 M typpihapon seoksella. Jokaisesta eluoinnista effluenti kerättiin fraktioina ja analysoitiin ICP-MS:lla. Analyysien perusteella piirrettiin eluointikäyrät. Eluointikäyrästä voidaan nähdä, että kokeissa ei metallien kesken saatu aikaan merkittävää erotusta.

## **ABSTRACT**

Author: Oskari Thitz

Name: Chemical separation methods of rare earth elements

Academic unit: LUT School of Engineering Science

Year: 2015

Bachelor thesis, Lappeenranta University of Technology

Keywords: Rare earth elements, ion-exchange chromatography

Rare earth elements are a set of 17 elements including scandium, yttrium and all of the lanthanides. Rare earth elements have several high-tech applications which makes them an interesting object of study. Especially interest towards recycling rare earth elements increases since today China has huge share in world's rare earth production.

In the literary part of this thesis examines rare earth elements, their sources and industrially most important chemical separation methods. In the experimental part of this thesis an ion-exchange chromatographic separation is carried out in order to study how metals can be fractionated from system consisting of neodymium, europium and terbium. WP-2 chelating cation exchange resin is used as a separating agent.

Three elution tests were carried out in the experimental part. In first test resin was eluted with 0,01 M EDTA disodium solution, in second test with 0,1 M oxalic acid and in the third test with 0,1 M oxalic acid in 1 M nitric acid. From each elution the effluent was collected in fractions and analyzed with ICP-MS -apparatus. Elution curves were plotted based on the analyzes. Elution curves show that there wasn't significant separation between studied metals.

## SYMBOLIT JA LYHENTEET

EDTA	<i>Ethylenediaminetetraacetate, ethylenediaminetetraacetic acid</i> Etyleenidiamiinitetra-asettaatti, etyleenidiamiinitetraetikkahappo
EHEHPA	<i>2-ethylhexyl-2-ethylhexyl-phosphonic acid,</i> (2-etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono(2-etyyliheksyyli)esteri
H <sub>x</sub> A <sup>-s</sup>	Kompleksin muodostava anioni
HDEHP	<i>Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid</i> di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo
HIBA	<i>Hydroxy-isobutyric acid</i> Hydroksi-isobutyryihappo
HREE	<i>Heavy rare earth elements</i> Raskaat harvinaiset maametallit
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma-mass spectrometer</i> Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri
IDA	<i>Iminodiacetate, iminodiacetic acid</i> Iminodiasetaatti, iminodietikkahappo
LREE	<i>Light rare earth elements</i> Kevyet harvinaiset maametallit
M <sup>+n</sup>	Metallikationi
MREE	<i>Medium rare earth elements</i> Keskiraskaat harvinaiset maametallit
R <sup>-</sup>	Ioninvaihtaja anioni
REE	<i>Rare earth elements</i> Harvinaiset maametallit
REO	<i>Rare earth oxide</i> Harvinaisen maametallin oksidi
TBP	<i>Tributyl-phosphate</i> Tributyylifosfaatti
PS-DVB	<i>Polystyrene-divinylbenzene</i> Polystyreeni-divinyylibentseeni

## SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ .....	2
ABSTRACT.....	2
SYMBOLIT JA LYHENTEET .....	4
SISÄLLYSLUETTELO .....	5
KIRJALLINEN OSA.....	6
1 JOHDANTO.....	6
2 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN LÄHTEET .....	7
2.1 Mineraalit .....	8
2.2 Vaihtoehtoiset lähteet.....	9
3 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN KEMIAALLISET EROTUSMENETELMÄT	10
3.1 REE-seoksen puhdistaminen ei toivotuista alkuaineista.....	11
3.2 Harvinaisten maametallien erottaminen toisistaan.....	11
KOKEELLINEN OSA .....	15
4 KOEJÄRJESTELYT JA MENETELMÄT .....	15
5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	18
6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO .....	20
LÄHDELUETTELO .....	22

## KIRJALLINEN OSA

### 1 JOHDANTO

Harvinaiset maametallit (REE, *Rare Earth Elements*) ovat 17 alkuaineen joukko, johon kuuluu jaksollisen järjestelmän kolmannen ryhmän alkuaineet skandium ja yttrium sekä kaikki lantanoidit. Alun perin termi harvinaiset maametallit käsittivät myös edellä mainittujen alkuaineiden oksidit, mutta on sittemmin vakiintunut tarkoittamaan pelkästään alkuaineita (Xie, F., et al., 2014 s. 11). Harvinaiset maametallit jaetaan yleensä kahteen ryhmään: kevyisiin (LREE, *Light Rare Earth Elements*), joihin kuuluu alkuaineet lantaanista europiumiin ja raskaisiin harvinaisiin maametalleihin (HREE, *Heavy Rare Earth Elements*), joihin kuuluu alkuaineet gadoliniumista lutetiumiin sekä yttrium. Skandiumia ei lueta kumpaankaan ryhmään ja joissain tapauksissa jätetään kokonaan pois harvinaisista maametalleista puhuttaessa. (Jordens, A., et al., 2013 s. 98). Harvinaisten maametallien jako eri ryhmiin vaihtelee lähteiden välillä. Joissain tapauksissa gadolinium sisällytetään LREE-ryhmään ja joissain tapauksissa harvinaiset maametallit jaetaan LREE- ja HREE-ryhmän lisäksi vielä keskiraskaisiin harvinaisiin maametalleihin (MREE, *Medium Rare Earth Elements*). (Gupta, C.K., et al., 2005 s. 75). Harvinaiset maametallit ovat erittäin tärkeitä muun muassa hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä. Tämä johtuu siitä, että harvinaisia maametalleja tarvitaan esimerkiksi kestomagneeteissa ja NiMH-akuissa, millä taas on sovelluksia uusiutuvan energian tuotannossa sekä hybridi- ja sähköautoissa. Näiden tuotteiden lisääntynyt suosio on kasvattanut harvinaisten maametallien kysyntää ja hintaa. Tällä hetkellä Kiina tuottaa noin 97 % (Jha, M.K., et al., 2016 s. 4) maailman harvinaisista maametalleista, vaikka Kiinalla on vähemmän kuin 40 % todellisista REE-varannoista (Binnemans, K., et al., 2013 s. 1). Siksi harvinaiset maametallit ovatkin erittäin mielenkiintoinen tutkimuksen aihe. Varsinkin uusien lähteiden löytäminen ja tuotantoprosessien tehostaminen harvinaisten maametallien talteenotossa perinteisistä ja vaihtoehtoisista lähteistä sekä kierrätyksen osalta on tärkeää.

Tämän työn tavoitteena on tutkia harvinaisten maametallien kemiallisia erotusmenetelmiä. Työn kirjallisuusosassa tarkastellaan harvinaisten maametallien esiintymistä maankuoressa, teollisuuden ja yhdyskuntajätteissä sekä niiden talteenottoa edellä mainituista lähteistä ja niiden kemiallisia erotusmenetelmiä. Työn kokeellisessa osassa tutkitaan harvinaisten

maametallien kemiallista erotusta niiden seoksesta puhtaina fraktioina ioninvaihtokromatografialla. Tavoitteena on tutkia miten erilaiset eluentit ja erotusmateriaalit vaikuttavat harvinaisten maametallien erottumiseen toisistaan.

## 2 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN LÄHTEET

Termi harvinaiset maametallit on harhaanjohtava sillä todellisuudessa niitä on maankuoressa suhteellisen runsaasti. Nimitystä voi kuitenkin selittää se, että yleensä harvinaiset maametallit esiintyvät harvoin suurissa pitoisuuksina mineraaleissa. (Xie, F., et al., 2014 s. 11). Harvinaisista maametalleista ainoastaan prometium ei esiinny luonnossa vakaassa muodossa, sen kaikki isotoopit radioaktiivisia (Jordens, A., et al., s. 98). Taulukossa I on esitetty harvinaisten maametallien pitoisuudet maankuoressa. Vertailukohtana voidaan käyttää uloimman maankuoren keksimääräistä kultapitoisuutta, joka on 1,3 ppb (Zhu, Z., 2016 s. 39).

Taulukko I. Harvinaisten maametallien, pois lukien skandium, pitoisuudet uloimmassa maankuoressa. (Castor, S.B., Hedrick, J.B. 2006 s. 769)

Alkuaine	Pitoisuus maankuoressa, ppm
Yttrium	22
Lantaani	30
Cerium	64
Praseodyymi	7,1
Neodyymi	26
Prometium	-
Samarium	4,5
Europium	0,88
Gadolinium	3,8
Terbium	0,64
Dysprosium	3,5
Holmium	0,80
Erbium	2,3
Tulium	0,33
Ytterbium	2,2
Lutetium	0,32

## 2.1 Mineraalit

Harvinaisia maametalleja ei koskaan esiinny luonnossa puhtaina metalleina, mutta sen sijaan niitä löytyy useista mineraaleista muun muassa silikaatteina, oksideina, karbonaatteina, fosfaatteina ja halideina. Tällä hetkellä maailmassa hyödynnetään kaupallisesti kuitenkin pääasiallisesti vain kolmea REE-mineraalia: bastnäsiitti, monatsiitti ja ksenotiimi. Bastnäsiitti ja monatsiitti ovat LREE-mineraaleja ja ksenotiimi on puolestaan HREE-mineraali (Jordens, A., et al., 2013 s. 99). Suurin osa maailman REE-resursseista koostuu Kiinan ja Yhdysvaltojen bastnäsiitti varannoista (Xia, F., et al., 2014 s. 11).

Bastnäsiitti on fluorokarbonaattimineraali  $((RE)(CO_3)F)$ , jonka REO-pitoisuus on noin 70 %. Bastnäsiitti koostuu lähes kokonaan ceriumista, lantaanista, praseodyymistä ja neodyymistä. Monatsiitti on fosfaattimineraali  $((RE)PO_4)$ , jonka REO-pitoisuus on myös noin 70 %. Myös monatsiitin pääasiallinen koostumus on bastnäsiitin kaltainen, mutta monatsiitti sisältää enemmän muita REE-metalleja pieninä pitoisuuksia. Myöskin bastnäsiitistä poiketen monatsiitti voi sisältää merkittäviä määriä toriumia ja uraania. Xenotiimi on yttriumfosfaattimineraali  $(YPO_4)$ , jonka REO-pitoisuus on noin 67 %. Edellä mainittujen mineraalien lisäksi harvinaisia maametalleja esiintyy Kiinasta löytyvissä ioniansorptiosavista ja pienemmissä määrin lukuisissa mineraaleissa (tunnetaan yli 250), mutta niiden hyödyntäminen on tapahtunut pääosin pienessä mittakaavassa. (Jordens, A., et al., 2013 s. 99–102) Taulukossa II on esitetty eniten käytettyjen REE-mineraalien tarkempia REE-koostumuksia, jotka luonnollisesti vaihtelevat sijainnin mukaan.



Taulukko II. Käytetyimpien REE-mineraalien REE-koostumuksia neljästä eri kaivoksesta (Jordens, A., et al., 2013 s. 101)

Alkuaine	Bastnäsiitti Mountain Pass, USA	Bastnäsiitti Bayan Obo, Kiina	Monatsiitti Green Cove Spring, USA	Ksenotiimi Lehat, Malesia
La (%)	33,8	23,0	17,5	1,2
Ce (%)	49,6	50,0	43,7	3,1
Pr (%)	4,1	6,2	5,0	0,5
Nd (%)	11,2	18,5	17,5	1,6
Sm (%)	0,9	0,8	4,9	1,1
Eu (%)	0,1	0,2	0,2	jäämiä
Gd (%)	0,2	0,7	6,0	3,5
Tb (%)	-	0,1	0,3	0,9
Dy (%)	-	0,1	0,9	8,3
Ho (%)	-	jäämiä	0,1	2,0
Er (%)	-	jäämiä	jäämiä	6,4
Tm (%)	-	jäämiä	jäämiä	1,1
Yb (%)	-	jäämiä	0,1	6,8
Lu (%)	jäämiä	jäämiä	jäämiä	1,0
Y (%)	0,1	jäämiä	2,5	61,0

## 2.2 Vaihtoehtoiset lähteet

Harvinaisten metallien vaikean saatavuuden ja resurssien rajallisuuden takia on tärkeää etsiä vaihtoehtoisia lähteitä. Vaihtoehtoisiin lähteisiin voi kuulua esimerkiksi harvinaisia maametalleja sisältävien tuotteiden kierrätys sekä teollisuuden jätteet ja sivuvirrat.

Vaikka harvinaisten maametallien kierrätystä on tutkittu laboratoriotasolla ja osoitettu se mahdolliseksi, vielä vuonna 2011 vain alle 1 % käytetystä REE:stä kierrätettiin. Harvinaisia maametalleja on merkittäviä määriä kestopäätteissä (sähkö- ja hybridi-autot, tuuliturbiinit), akuissa, loisteaineissa (plasma- ja LCD-näytöt, energiansäästö- ja LED-lamput), erilaisissa optisissa ratkaisuissa (kamerat, mikroskoopit, kiikarit) ja

kiillotusjauheissa. (Binnemans, K., et al., 2013 ss. 1–2). Taulukossa III on esitetty harvinaisten maametallien jakautumista suhteessa toisiinsa eri käyttökohteissa.

Taulukko III. Erialaisten harvinaisten maametallien jakautuminen eri käyttökohteissa. Jakauma vaihtelee valmistajien mukaan. (Binnemans, K., et al., 2013 s. 2)

Sovellus	La (%)	Ce (%)	Pr (%)	Nd (%)	Sm (%)	Eu (%)	Gd (%)	Tb (%)	Dy (%)	Y (%)	Muu REE (%)
Magneetit	-	-	23,4	69,4	-	-	2	0,2	5	-	
Paristot	50	33,4	3,3	10	3,3	-	-	-	-	-	-
Metalliseokset	26	52	5,5	16,5	-	-	-	-	-	-	-
Katalysaattorit	5	90	2	3	-	-	-	-	-	-	-
Krakkaus	90	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kiillotusaineet	31,5	65	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Lasin lisäaineet	24	66	1	3	-	-	-	-	-	2	4
Loisteaineet	8,5	11	-	-	-	4,9	1,8	4,6	-	69,2	-
Keramiikka	17	12	6	12	-	-	-	-	-	53	-
Muut	19	39	4	15	2	-	1	-	-	19	-

Varsinaisen kierrätyksen lisäksi harvinaisia maametalleja on mahdollista ottaa talteen monien teollisuudenalojen jätteistä ja sivuvirroista. Alumiinin valmistuksessa syntyvästä jätteestä, punaliejusta on löydetty merkittäviä määriä harvinaisia maametalleja, kuten esimerkiksi skandiumia 121 g/t, lantaania 114 g/t ja neodyymiä 98,6 g/t. Kaikista suurimmat REE-pitoisuudet ovat karbonaattikivipohjaisissa bauksiittimalmeissa, joita esiintyy enimmäkseen Euroopassa, Jamaikalla, Venäjällä ja Kiinassa (Borra, C.R., et al., 2015 s. 21). Puolassa ja Yhdistyneissä kuningaskunnissa lämmöntuotannossa käytettävän kivihiilen poltosta vapautuvissa lentotuhkissa REO-pitoisuudet ovat olleet jopa 579 ppm (Blissett, R.S., et al., 2014 s. 237).

### 3 HARVINAISTEN MAAMETALLIEN KEMIAALLISET EROTUSMENETELMÄT

Harvinaisten maametallien kemialliseen erotukseen on aikojen saatossa kehitetty ja käytetty lukuisia erilaisia menetelmiä, kuten neste-neste -uuttoa, selektiivistä hapetusta, selektiivistä saostusta, jakosaostusta, jakokiteytystä sekä kromatografisia menetelmiä kuten neste- ja ioninvaihtokromatografiaa. Menetelmistä selektiivistä hapetusta ja pelkistystä sekä jakosaostusta ja -kiteytystä käytettiin pääasiallisina erotusmenetelminä 1950-luvulle asti, mistä lähtien vallitsevina erotusmenetelminä ovat olleet neste-neste -uutto ja ioninvaihtokromatografia. Menetelmien valinta riippuu, siitä halutaanko harvinaiset maametallit erottaa puhtaina metalleina, seoksina, oksideina vai suoloina. (Gupta, C.K., et al., 2005 ss. 172–207).

### **3.1 REE-seoksen puhdistaminen ei toivotuista alkuaineista**

REE:n erottamisessa REE-pitoisista malmeista törmätään yleensä alkuaineisiin, jotka ovat joko haitallisia epäpuhtauksina tai haitallisia ympäristön kannalta. Ympäristön kannalta haitallisia metalleja ovat radioaktiiviset uraani ja torium. REE-metallien kanssa hyvin samankaltaisen rakenteen omaavat uraani ja torium esiintyvätkin usein haitallisissa pitoisuuksissa REE-metallien yhteydessä malmeissa joko yhdessä tai erikseen. Käytetyimmissä REE-mineraaleissa uraania ja toriumia voi esiintyä seuraavasti: bastnäsiitissa 0-0,3 m-% toriumia ja 0-0,09 m-% uraania, monatsiitissa 0-20 m-% toriumia ja 0-16 m-% uraania, ksenotiimissa 0-5 m-% uraania. Ksenotiimi ei yleensä sisällä lainkaan toriumia. Myös Kiinan ioniadsorptiosavissa on pieniä määriä uraania ja toriumia (20-30 ppm) Uraanin ja toriumin erottamiseen REE-seoksesta käytetään muun muassa saostusta ja neste-neste -uuttoa. (Zhu, Z., et al., 2015 s. 186).

### **3.2 Harvinaisten maametallien erottaminen toisistaan**

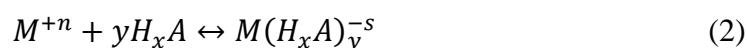
Nykyisin teollisuudessa käytetään monivaiheisia neste-neste -uuttoprosesseja harvinaisten maametallien erottamiseen toisistaan, mutta varteenotettavia vaihtoehtoja ovat monet kromatografiset menetelmät kuten ioninvaihtokromatografia. 1900-luvun puolivälissä ioninvaihtokromatografia oli paras menetelmä erittäin puhtaiden fraktioiden aikaansaamiseksi. Kuitenkin neste-neste -uuttotekniikoiden kehittyessä ioninvaihtokromatografia on jäänyt yhä enemmän taka-alalle teollisuuden näkökulmasta, ioninvaihtokromatografian ollessa hieman neste-neste -uuttoa kustannusintensiivisempi

erotusmenetelmä. (Gupta, C.K., et al., 2005 ss. 177–207) Tässä työssä keskitytään ioninvaihtokromatografiaan ja neste-neste -uuttoon.

Ioninvaihtokromatografiassa erotusmateriaaliin adsorboituvat REE:t eluoidaan sopivalla eluentilla. Eluentti johdetaan ioninvaihtomateriaalilla pakattuun kolonniin, missä erottuminen tapahtuu. Esimerkiksi kationinvaihtimella pakatussa kolonnissa voi kationin ja kationinvaihtohartsin välillä (1) sekä kationin ja kompleksoivan eluentin (2) (esim. EDTA, ks. kokeellinen osa) tapahtua seuraavanlaiset reaktiot:

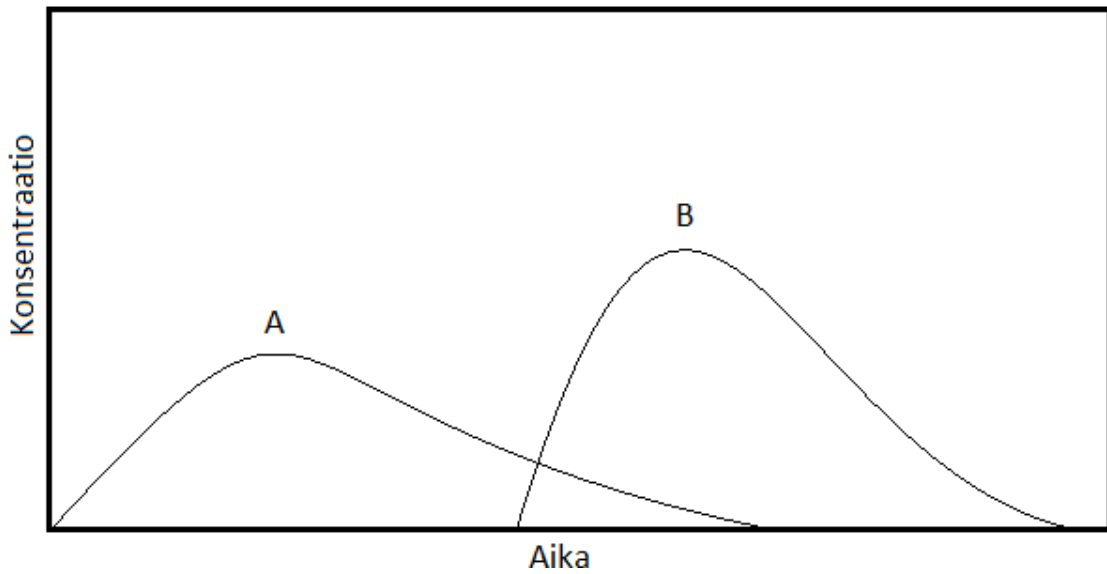


ja



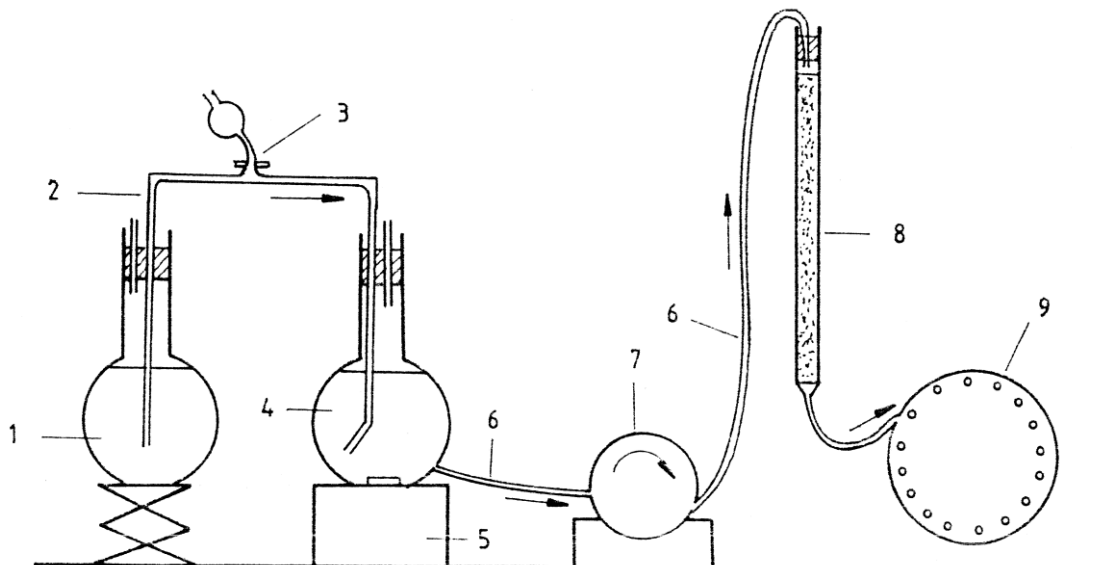
jossa	$M^{+n}$	kationi
	$R^{-}$	ioninvaihtaja-anioni
	$H_xA^{-s}$	jokin kompleksin muodostava anioni
	s	kompleksin lopullinen varaus (Walton, H.F. 1976 s. 28).

Tämän kaltaisessa ioninvaihtokromatografiassa ionien erottuminen toisistaan perustuu niiden keskinäisiin affiniteettieroihin. Eluenttia syötetään esimerkiksi kolonniin niin että eluentin ioneja on ylimäärin verrattuna erotettaviin ioneihin. Kun tässä tapauksessa eluentin ioneilla on pienempi affiniteetti erotusmateriaalia kohtaan kuin erotettavilla ioneilla, alkavat erotettavat ionit vähitellen korvautua eluentin ioneilla. Heikoimman affiniteetin erotusmateriaalia kohtaan omaavat ionit desorboituvat ensimmäisenä ja siirtyvät eluenttiin, jolloin tapahtuu erottuminen. (Gupta, C.K., et. al., 2005 s. 179). Kun effluentti kerätään talteen ja analysoidaan, saadaan tuloksista piirrettyä eluointikäyrä (havainnollistava esimerkki kuvassa 1).



Kuva 1. Esimerkki ioninvaihtokromatografisen erotuksen eluointikäyrästä eluotaessa erotusmateriaalia johon on adsorboitu ioneja A ja B.

Yksinkertaisen klassisen ioninvaihtokromatografisen erotuksen suorittamiseen tarvittava laitteisto ei ole kovin monimutkainen. Pääpiirteittäin se koostuu ioninvaihtomateriaalilla pakatusta kolonnista, jonkinlaisesta tasaisen virtauksen antavasta pumpusta, jolla eluenttia pumpataan kolonniin. Lisäksi laitteistoon voi kuulua kolonnin termostointiin tarvittavia instrumentteja sekä fraktionkeräin. Kuvassa 2 on esitetty laboratoriomittakaavan laitteisto, jolla voidaan suorittaa ioninvaihtokromatografisen erotus.



Kuva 2. Laboratoriomittakaavan kokeellinen ioninvaihtokromatografi. 1,4: pullot eluenteja varten, 2: kumiletku, 3: kumipallo, 5: magneettisekoitin, 7: pumpu, 8: ioninvaihtokolonne, 9: fraktioiden kerääjä (Akseli, A., et al., 1999 s. 247.)

Ioninvaihtokromatografia voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: anionin- ja kationinvaihtokromatografiaan. Jako perustuu siihen, onko ioninvaihtomateriaalin luovuttama ioni negatiivinen (anioninvaihdin) vai positiivinen (kationinvaihdin). (Gupta, C.K., et al., 2005 s. 177) Lisäksi on olemassa amfoteerisiä ioninvaihtomateriaaleja, jotka voivat toimia sekä anionin että kationin vaihtajina. Käytännön sovelluksissa tärkeimpiä ioninvaihtomateriaaleja ovat ioninvaihtohartsit. Ioninvaihtohartsit voivat olla esimerkiksi polymeerirunkoisia; geelimäisiä tai kiinteitä. Polymeerirunkoiset hartsit voivat olla koostua esimerkiksi ristosilloitetusta polystyreeni-divinyylibentseeni (PS-DVB, *polystyrene-divinylbenzene*). Ioninvaihtohartsit voivat sisältää muun muassa seuraavanlaisia funktionaalisia ryhmiä:  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{AsO}_3^{2-}$  (kationinvaihtimet) ja  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NH}_2^+$ ,  $-\text{N}^+$ ,  $-\text{S}^+$  (anioninvaihtimet). Ioninvaihtohartsien lisäksi joillakin luonnosta löytyvillä mineraaleilla on ioninvaihto-ominaisuuksia. Ne ovat lähinnä alumiinisilikaatteja, jotka kykenevät vaihtamaan kationeja. Myös monilla hiilillä on luonnostaan kyky vaihtaa ioneja. Edellä mainittujen lisäksi myös nesteet voivat toimia ioninvaihtomateriaalina. (Heifferich, F.G., 1995 ss. 10–20).

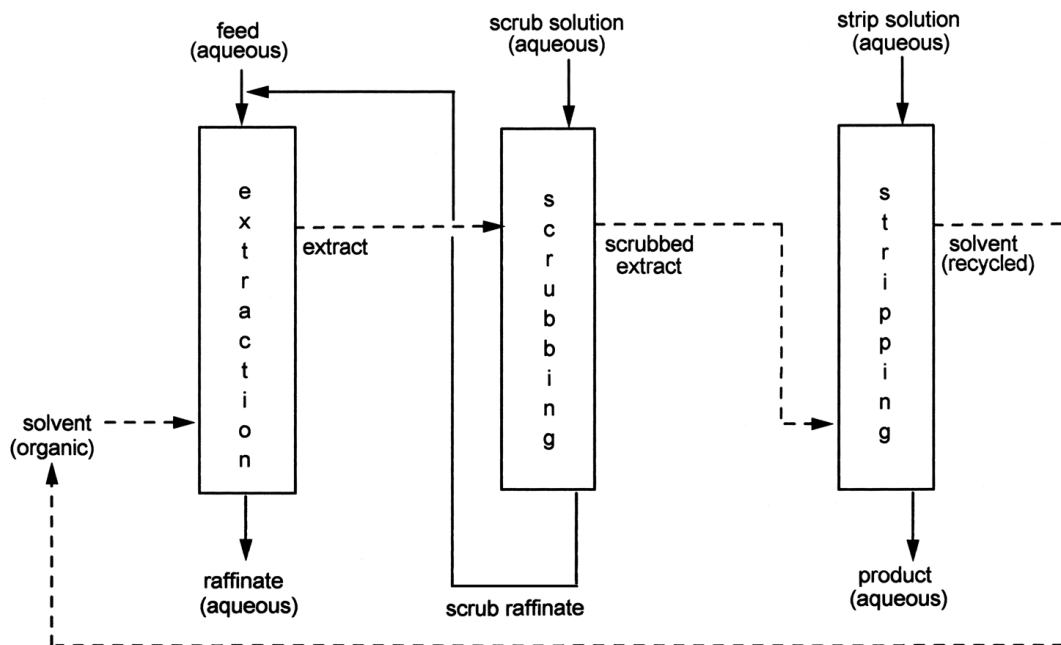
Neste-neste -uutossa harvinaisten maametallien erottuminen perustuu yksittäisten metallien jakautumiseen kahden toisiinsa liukenemattoman nestemäisen faasin välillä, yleensä vesifaasi ja orgaaninen faasi. Erotettavat metallit voivat olla faaseissa kationisina, anionisina komplekseina tai neutraalissa muodossa. Neste-neste -uuton etuja on REE:n suuret liukoisuudet liuottimiin (jopa  $180 \text{ g}_{\text{REO}} \text{ dm}^{-3}$ ), jolloin myös syöttöliuoksen konsentraation voivat olla hyvin suuria ( $100\text{--}140 \text{ g}_{\text{REO}} \text{ dm}^{-3}$ ). Tällöin neste-neste -uuttolaitteistot voivat olla pienikokoisia verrattuna tuotantomääriin. (Gupta C.K., et. al., 2005 ss. 182–183).

Neste-neste -uutossa orgaaninen faasi koostuu yleensä kahdesta tai useammasta komponentista. Orgaanisen faasin uuttoaaine joudutaan yleensä liuottamaan sopivaan liuottimeen, sillä se voi yksin olla liian viskoosi, mikä vaikeuttaa sekä faasien sekoittumista että erottumista. Kerosiinia ja joitakin aromaattisia yhdisteitä on käytetty tähän tarkoitukseen. Lisäksi orgaaniseen faasiin voidaan lisätä modifiointiaineita muokkaamaan edellä mainittuja rajapintaominaisuuksia sekä kemiallista tasapainoa. Nesteneste-uutossa käytettyjä uuttoaaineita on muun muassa tributyylifosfaatti (TBP, *tributyl-phosphate*), di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo (HDEHP, *di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*), (2-

etyyliheksyyli)fosfonihappo-mono(2-etyyliheksyyli)esteri (EHEHPA, *2-ethylhexyl-2-ethylhexyl phosphonic acid*), karboksyylihapot (mm. kauppanimellä versatic 10). (Gupta C.K., et. al., 2005 s. 183).

Erotettavat metallit eivät yleensä täysin siirry vesifaasista orgaaniseen faasiin yhdellä kontaktikerralla vaan siihen vaaditaan useita askeleita. Tämä pätee uuton lisäksi myös orgaanisen faasin pesuun eli liuenneiden epäpuhtauksien poistoon ja strippaukseen eli erotettavien metallien uuttamiseen takaisin vesifaasiin. (Gupta C.K., et. al., 2005 s. 183).

Kuvassa 3 on esitetty tyypillinen neste-neste -uuttolaitteiston virtauskaavio.



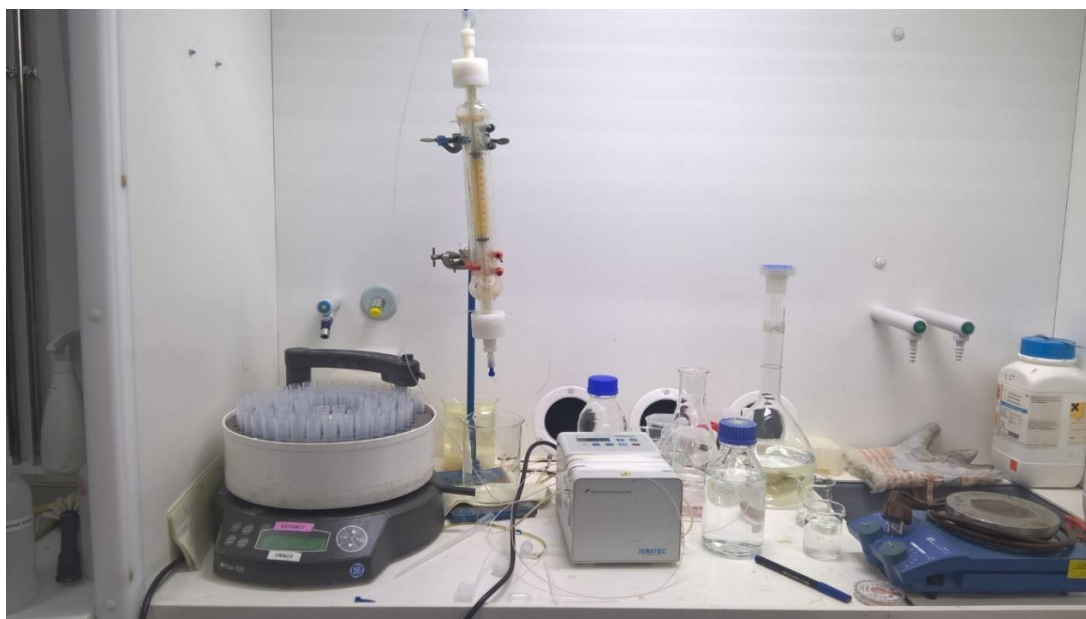
Kuva 3. Tavanomaisen neste-neste -uuttolaitteiston virtauskaavio. Vaiheet vasemmalta oikealle: uutto vesifaasista orgaaniseen faasiin, orgaanisen faasin pesu ja strippaus orgaanisesta faasista vesifaasiin. (Gupta, C.K., et. al., 2005 s. 182).

## KOKEELLINEN OSA

### 4 KOEJÄRJESTELYT JA MENETELMÄT

Kaikki kokeet suoritettiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston kemiallisen erotustekniikan laboratoriossa. Työssä käytetty koelaitteisto oli hyvin samanlainen kuin kuvassa 2 ja koostui pumpusta, lasikolonnista ja fraktionkeräimestä (kuva 4). Ioninvaihtomateriaalina käytettiin WP-2 kationinvaihtohartsia (esitely tarkemmin sivulla 16). Tutkittavat metallit saatiin

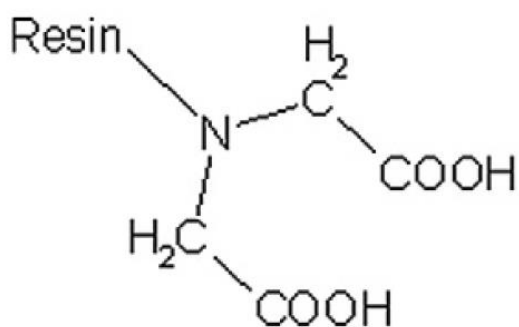
oksideina:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (puhtaus: 99,9 %),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (puhtaus: 99,9 %) ja  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (puhtaus: 99,9 %), jotka toimitti Sigma-Aldrich. Oksideissa neodyymi ja europiumi olivat kolmenarvoisia, mutta terbiumoksidi sisälsi sekä kolmen- että neljänarvoista terbiumia. Muut työssä tarvittut kemikaalit, kuten EDTA:n dinatriumsuola, oksaalihappo, HCl, NaOH,  $\text{HNO}_3$  ja käytetty vesi puhdistettiin Centra 60/120 -laitteella.



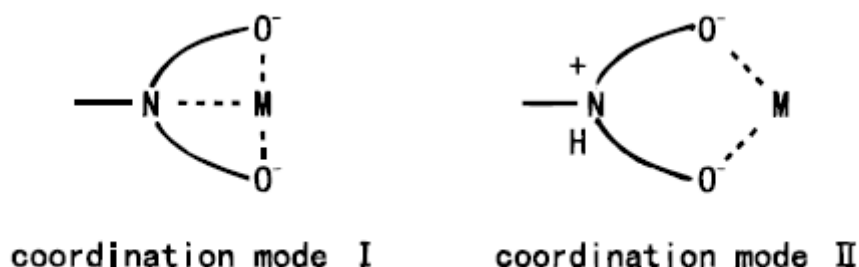
Kuva 4. Koelaitteisto, johon kuuluu pumppu, ioninvaihtohartsilla pakattu lasikolonne ja fraktionkeräin.

Työssä käytetty WP-2 kationinvaihtohartsi on silikarunkoinen hartsi, joka sisältää iminodiasetaattiryhmiä (IDA, *iminodiacetate*) (kuva 5). Muita IDA-hartseja ovat esimerkiksi Chelex 100, Amberlite IRC-718 ja Dowex A-1. Iminodiasetaatti-ryhmä voi muodostaa kolmenarvoisien metalli-ionien kanssa kaksi tai kolmihampaisia komplekseja (kuva 6), jolloin se soveltuu, myös kolmenarvoisten metallien adsorbointiin. (Yuchi, A., et al., 1997 s. 2544).





Kuva 5. WP-2 kationinvaihtohartsin rakennekaava (Virolainen, S., et. al., 2013 s. 194).



Kuva 6. Kolmenarvoisten metalli-ionien liittyminen IDA-ryhmiin (Yuchi, A., et. al., 1997 s. 2544).

Ioninvaihtohartsia pakattiin kolonniin noin 20 ml peti. Hartsipeti esikäsiteltiin pumppaamalla kolonniin ensin 1 M NaOH:a sitten 1 M HCl:a ja lopuksi puhdasta vettä, kutakin muutama petitilavuus. Edellä mainittu NaOH-HCl-H<sub>2</sub>O-sykli toistettiin yhteensä 4 kertaa ja hartsia esikäsiteltiin näin ennen jokaista eluointia. Esikäsitelyyn jälkeen hartsia ladattiin noin 600 ml:llä tutkittavia metalleja sisältävällä liuoksella. Hartsin lataukseen käytetyt syöttöliuokset valmistettiin mittaamalla jokaisen tutkittavan metallin oksidia noin 1 gramma litraan 0,5 M suolahappoa. Oksidien annettiin liueta sekoittaen ja varovasti lämmittäen 1-2 vuorokautta. Ennen hartsin latausta syöttöliuos suodatettiin ja siitä poistettiin ilmat. Jokaisen latauskerran syöttöliuoksien metallipitoisuudet analysoitiin ICP-MS-laitteistolla.

Työssä WP-2-hartsille suoritettiin yhteensä kolme eluointia. Ensimmäinen eluointi suoritettiin 0,01 M EDTA:n dinatriumsuolan vesiliuoksella, toinen 0,1 M oksaalihapolla ja kolmas 0,1 M oksaalihapolla 1 M typpihapossa. EDTA:n dinatriumsuolan vesiliuos ja oksaalihappo valmistettiin itse kiinteistä aineista liuottamalla puhtaaseen veteen.

Oksaalihapon ja typpihapon seos valmistettiin lisäämällä oksaalihappoliuokseen 65 m-%:sta typpihappoa niin, että typpihapon pitoisuus liuoksessa oli 1 M.

Eluointikokeet olivat 3-4 tunnin pituisia ja eluutin virtausnopeus oli 1 ml min<sup>-1</sup>, eli jokaisessa kokeessa ajettiin noin 18-24 petitilavuutta. Jokainen eluointi suoritettiin huoneenlämmössä (25 °C) ilman termostointia. Eluoinnit suoritettiin pumpaamalla eluenttia kolonnin yläpäähän ja effluentti kerättiin kolonnin alapäästä koeputkiin 2 min pituisina fraktioina. Kerätyt fraktiot analysoitiin ICP-MS:lla (*inductively coupled plasma-mass spectrometer*). Analyysyjä varten valmistettiin standardiliuossarja. Standardien pitoisuudet olivat 30 ppb, 150 ppb, 300 ppb, 600 ppb ja 1000 ppb.

## 5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

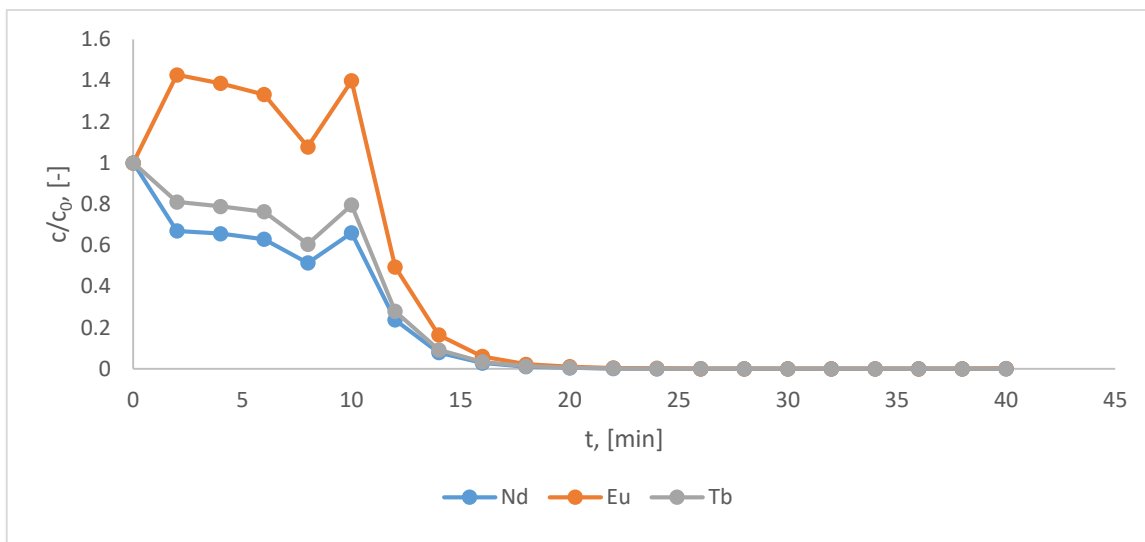
Tässä kappaleessa analysoidut tulokset. Kuvaajissa 6-8 effluentin metallipitoisuuden suhde syöttöliuoksen metallipitoisuuteen on esitetty ajan suhteen. Taulukossa IV on esitetty syöttöliuoksien metallipitoisuudet kussakin latauksessa.

Taulukko IV. Jokaisen latauskerran syöttöliuoksien konsentraatiot. A = eluenttina 0,01 M EDTANa<sub>2</sub>, B = eluenttina 0,1 M oksaalihappo ja C = eluenttina 0,1 M oksaalihappo 1 M typpihapossa.

Koe	c <sub>0</sub> , [ppm]		
	Nd	Eu	Tb
A	1020	438	804
B	1080	939	1030
C	625	541	570

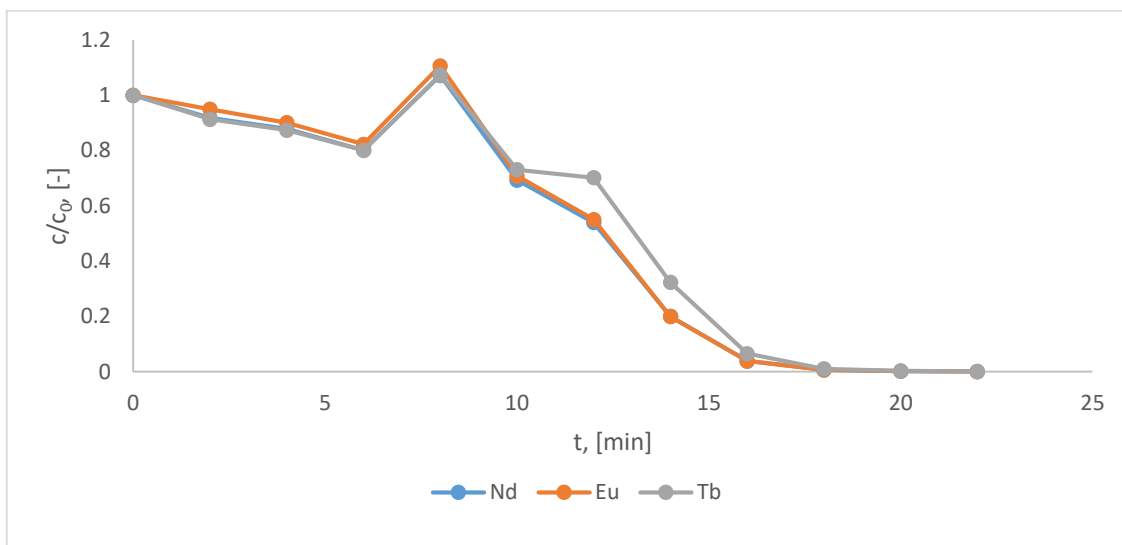
Ensimmäisessä kokeessa ladattua hartsia eluointiin 0,01 M EDTA:n dinatriumsuolan vesiliuoksella. Kuvassa 6 on esitetty eluointikäyrä eluutin ollessa 0,01 M EDTA:n dinatriumsuolan vesiliuosta. Kuvaajasta nähdään, että kaikki metallit ovat eluoituneet, kun eluenttia on ajettu läpi yksi petitilavuus. Kuvaajan perusteella näyttäisi siltä, että europiumia siirtyy eluenttiin paljon neodyymia ja terbiumia suuremmissa pitoisuuksissa. Tämä selittyy todennäköisesti sillä, että syöttöliuoksen analysointi on tässä kohtaa epäonnistunut, mihin viittaa myös taulukko IV. Sillä jos EDTA:lla olisi niin paljon suurempi selektiivisyys

europiumia kuin neodyymiä ja terbiumia kohtaan. tulisi sen myöskin eluotua muita metalleja nopeammin.



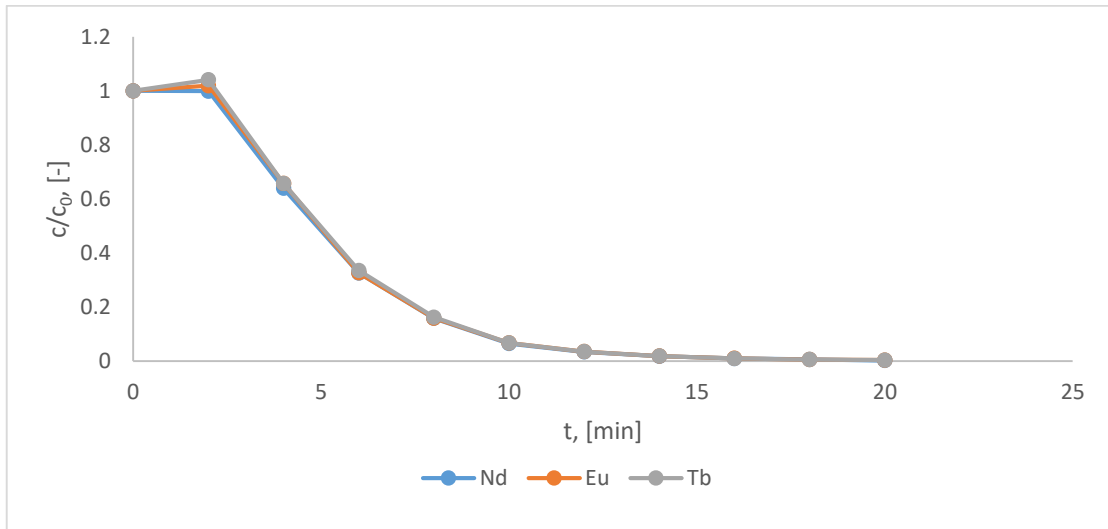
Kuva 7. Neodyymin, Europiumin ja Terbiumin eluontikäyrät eluentin ollessa 0,01 M EDTANa<sub>2</sub>.  $T = 298 \text{ K}$ ,  $q_v = 1 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $c_0 =$  syöttöliuoksen konsentraatio.

Toisessa kokeessa ladattua hartsia eluotitiin 0,1 M oksaalihapolla. Kuvassa 7 on esitetty eluontikäyrä eluentin ollessa 0,1 M oksaalihappoa. Tässä kokeessa kaikki metallit eluoutuivat hartsista jälleen, kun noin yksi petitilavuus oli ajettu. Oksaalihapolla eluointikaan ei tässä tapauksessa näyttäisi aiheuttavan juuri minkäänlaista erottumista metallien kesken.



Kuva 8. Neodyymin, Europiumin ja Terbiumin eluontikäyrät eluentin ollessa 0,1 M oksaalihappoa.  $T = 298 \text{ K}$ ,  $q_v = 1 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $c_0 =$  syöttöliuoksen konsentraatio.

Kolmannessa kokeessa hartsia eluoiitiin 0,1 M oksaalihapolla 1 M typpihappotaustassa. Kuvassa 8 on esitetty eluointikäyrä eluentin ollessa 0,1 M oksaalihappoa 1 M typpihapossa. Kuvaajan perusteella kaikki metallit eluoiutuivat hartsista ennen kuin yksi pettilavuus oli ajettu. Kolmannessa kokeessa metallit eluoiutuvat hartsista selkeästi aikaisempia kokeita nopeammin, mutta metallien erottuminen jää kaikista heikoimmaksi.



Kuva 9. Neodyymin, Europiumin ja Terbiumin eluointikäyrät eluentin ollessa 0,1 M oksaalihappoa 1 M typpihappotaustassa.  $T = 298 \text{ K}$ ,  $q_v = 1 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $c_0 =$  syöttöliuoksen konsentraatio.

Kuvista nähdään, että kyseisissä koeolosuhteissa metallien kesken erottumista ei juurikaan tapahtunut. Nopea eluoituminen selittyy todennäköisesti sillä, että eluentit ovat hyviä eluoimaan REE-ioneja ja ne olivat myös liian väkeviä. Pienet erot eluoitumisnopeuksissa kokeiden välillä voi selittyä eluenttien happamuuseroilla ( $\text{pH A} > \text{B} > \text{C}$ ).

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

Jokaisessa kokeessa metallien eluoituminen hartseista oli todella nopeaa, pääsääntöisesti alle 20 min, joka vastaa alle yhtä pettilavuutta. Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että eluentit ovat erittäin hyviä eluoimaan REE-ioneja ja toisaalta liian happamista olosuhteista. Vähäinen erottuminen ja nopea eluoituminen voi johtua myös eluenttien liian suuresta ionikonsentraatiosta. Oksaalihapon happamoittaminen typpihapolla ei parantanut erottumista vaan nopeutti edelleen metallien eluoitumista ioninvaihtohartsista. Tämä voi taas johtua  $\text{H}^+$ -ionien ylimäärästä eluentissa, kuten aiemmin oli mainittu.

Metallien välistä selektiivisyyttä voisi parantaa esimerkiksi vaihtamalla eluenteja sellaisiin, joiden ioneilla ei ole niin suurta affiniteettia IDA-ryhmiä kohtaan. Mutta todennäköisemmin eluenteiden laimentamisella ja vähemmän happamilla olosuhteilla voitaisiin päästä parempiin tuloksiin erotusmielessä. Oksaalihapon kohdalla koetta voisi parantaa nostamalla eluenteiden pH:ta tai vaihtamalla oksaalihappo esimerkiksi ammoniumoksaalaattiin, jossa on oksaalihapon  $H^+$ -ionien sijasta ammonium-ioneja. Toinen vaihtoehto olisi lisätä oksaalihappoon jotain muita aineita. Esimerkiksi Nuryono et. al. (1998) olivat tehneet eluenteita erivahvaisilla hydroksi-isobutyryihapon (HIBA, *hydroxy-isobutyric acid*) ja oksaalihapon seoksilla HPLC-laitteistolla, erotusmateriaalina sulfonihapporyhmiä sisältävä silikarunkoinen ioninvaihtohartsiharts. Kokeissa oli saatu parhaimmillaan muutamien minuuttien retentioväliajat erotettavien metallien (Yb, Er, Ho, Dy, Y, Tb) välille.

## LÄHDELUETTELO

- 1 Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D., Doyle, Fiona. 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering* vol. 56. ss. 10–28.
- 2 Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Gerven, T.V., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* vol. 51. ss. 1–22.
- 3 Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005
- 4 Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J.R., Yoo. K., Lee, J.Y. 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* vol. 165. Part 1. ss. 2–26.
- 5 Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E. 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering* vol. 41. ss. 97–114.
- 6 Castor, S.B., Hedrick, J.B. 2006. Rare Earth Elements. *Industrial Minerals and Rocks* ss. 769–792
- 7 Zhu, Z. 2016. Gold in iron oxide copper-gold deposits. *Ore Geology Reviews* vol. 72. ss. 37–42.
- 8 Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Gerven T.V. 2015 Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering* vol. 76. ss. 20–27.
- 9 Blissett, R.S., Smalley, N., Rowson, N.A. 2014. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. *Fuel* vol. 119. ss. 236–239.

- 10 Zhu, Z., Pranolo, Y., Cheng, C.Y. 2015. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production. *Minerals Engineering* vol. 77. ss. 185–196.
- 11 Walton, H.F. 1976. *Ion-Exchange Chromatography*. Pennsylvania: Halsted Press
- 12 Akseli, A., Kutun, S. 1999. Separation and determination of various elements by cation-exchange chromatography with sodium trimetaphosphate as the eluent. *Journal of Chromatography A*, 847. ss. 245–250.
- 13 Helfferich F.G. 1995. *Ion-Exchange*. New York: McGraw-Hill
- 14 Yuchi, A., Sato, T., Morimoto, Y., Mizuno, H., Wada, H. 1997. Adsorption Mechanism of Trivalent Metal Ions on Chelating Resins Containing Iminodiacetic Acid Groups with Reference to Selectivity. *Analytical Chemistry* Vol. 69, No. 18. ss. 2541–2544.
- 15 Virolainen, S., Heinonen, J., Paatero, E. 2013. Selective recovery of germanium with N-methylglucamine functional resin from sulfate solutions. *Separation and Purification Technology* 104. ss. 193-199
- 16 Nuryono, Huber, C.G., Kleboth K. 1998. Ion-Exchange Chromatography with an Oxalic Acid- $\alpha$ -Hydroxyisobutyric Acid Eluent for the Separation and Quantitation of Rare-Earth Elements in Monazite and Xenotime. *Chromatographia* vol. 48, No. 5/6. ss. 407–414.