

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Skandiumin hydrometallurgiset tuotantoprosessit**

Lappeenranta 2018

Sonja Kauppi

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
School of Engineering Science  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Sonja Kauppi*

# **Skandiumin hydrometallurgiset tuotantoprosessit**

**Kandidaatintyö 2018**

Ohjaaja: Sami Virolainen

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
School of Engineering Science  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kandidaatintyö 2018  
Sonja Kauppi

### **Skandiumin hydrometallurgiset tuotantoprosessit**

44 sivua, 6 kuvaa ja 2 taulukkoa

Työn ohjaaja: TkT Sami Virolainen

Hakusanat: skandium, skandiumin tuotanto, hydrometallurgia, harvinainen maametalli

Skandium on arvokas (99,99 % Sc 15000 \$/kg vuonna 2017) metalli, joka luokitellaan harvinaiseksi maametalliksi. Skandiumia voidaan tuottaa malmeista, sivutuotteena muiden metallien jalostuksen yhteydessä sekä prosessijätteistä. Skandiumia tuotetaan yleisimmin hydrometallurgisilla menetelmillä, sillä se esiintyy raaka-aineissa pienissä pitoisuuksissa. Myös hydro- ja pyrometallurgisten menetelmien yhdistelmät ovat mahdollisia.

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on luoda yleiskuva skandiumin hydrometallurgisista tuotantoprosesseista sekä tutkimuksen nykytilasta ja tulevaisuudesta. Kirjallisuustutkimuksella löydettyjä skandiumin hydrometallurgisia tuotantoprosesseja useista raaka-aineista esitellään sekä vertaillaan, ja niiden käytettävyyttä teollisuudessa arvioidaan. Lisäksi kuvaillaan teollisuudessa käytössä olevia skandiumin tuotantoprosesseja.

Tällä hetkellä skandiumin tuotantoprosessien tutkimus keskittyy pitkälti aiemmin suunniteltujen prosessien kehittämiseen sekä yksittäisten prosessivaiheiden ja reagenssien optimointiin. Myös sivutuoteprosessien, kierrätysmateriaalien ja huomioitavien ympäristötekijöiden tutkimus on nostanut suosiotaan kiertotalousajattelun myötä. Punalieju, nikkeliateriitti ja baddeleyiitti vaikuttavat lupaavilta skandiumin raaka-aineilta tuotannon tulevaisuutta ajatellen. Kustannustehokkuus, prosessin riittävä yksinkertaisuus ja sivutuoteprosessin yhteensopivuus pääprosessin kanssa todettiin teollisuudessa käytettävän prosessivalinnan määrääviksi tekijöiksi.

## ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology  
School of Engineering Science  
Chemical Engineering  
Bachelor's Thesis 2018  
Sonja Kauppi

### **Hydrometallurgical Processes for Scandium Production**

44 pages, 6 figures and 2 tables

Supervisor: D.Sc. (Tech.) Sami Virolainen

Keywords: scandium, scandium production, hydrometallurgy, rare earth element

Scandium is a valuable (99,99 % Sc 15000 \$/kg in 2017) rare earth element. It was added on the European Union's list of critical raw materials in 2017. Scandium is produced from ores, as a by-product from processing of other metals and from process wastes. Scandium is produced mostly by hydrometallurgical methods due to its low content in raw materials. Hydro- and pyrometallurgical methods can also be combined.

The aim of this Bachelor's Thesis is to review hydrometallurgical processes for scandium production and to examine the current status and possible future of scandium research. The processes that were found through literature search are described and compared, and their suitability for industrial production is evaluated. Moreover, processes that are currently used in industrial production are reviewed.

Currently the research in scandium hydrometallurgy is mostly focused on improving the designed processes and on optimizing reagent choices, and different process parameters. As circular economy has become more popular, by-product processes, recycled materials and environmental aspects are also a growing part of this field of research. Red mud, nickel-laterite ores and baddeleyite ore are considered as promising raw materials for scandium production in the future. Cost efficiency, not too complicated process and compatibility with the main process are reported affecting qualities when choosing processes for industrial scandium production.

## Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	5
2	Tutkimusmenetelmät.....	6
3	Skandiumin tuotantoprosesseissa käytettävät yksikköprosessit.....	7
3.1	Liuotus.....	8
3.2	Neste-nesteuutto.....	9
3.3	Saostaminen.....	9
3.4	Ioninvaihto.....	10
3.5	Elektrolyysi.....	10
3.6	Kalsinointi ja pasutus.....	11
4	Skandiumin raaka-aineet.....	12
4.1	Harvinaisten maametallien esiintymät.....	12
4.2	Titaani- ja volframimalmit.....	13
4.3	Nikkelilateriitti, baddeleyiitti ja uraanimalmi.....	14
4.4	Bauksiitti ja punalieju.....	15
5	Skandiumin tuotantoprosessit.....	16
5.1	Skandiumin valmistus malmeista.....	16
5.1.1	Skandiumin valmistus harvinaisten maametallien esiintymistä.....	16
5.1.2	Skandiumin valmistus uraanimalmeista ja baddeleyiitistä.....	18
5.2	Skandiumin valmistus muiden metallien jalostusprosessien sivutuotteena.....	20
5.2.1	Skandiumin valmistus titaanimalmien jalostusprosessien yhteydessä.....	20
5.2.2	Skandiumin valmistus volframimalmien jalostusprosessien yhteydessä.....	24
5.2.3	Skandiumin valmistus nikkeliflateriitin jalostusprosessien yhteydessä.....	26
5.3	Skandiumin valmistus kierrätysmateriaaleista.....	28
5.3.1	Skandiumin valmistus metallikuonasta.....	29
5.3.2	Skandiumin valmistus punaliejusta.....	31
5.4	Skandiumin erotustutkimuksen ja tuotannon nykytilanne sekä tulevaisuuden näkymät.....	34
6	Johtopäätökset.....	37
7	Lähteet.....	39

## 1 Johdanto

Skandium (Sc) on arvokas harvinaiseksi maametalliksi luokiteltu metalli, jota valmistetaan lähinnä muiden metallien jalostusprosessien sivutuotteena (Wang et al. 2011). Se lisättiin Euroopan unionin kriittisten aineiden listalle vuonna 2017. Skandiumilla on siis vaikutusta EU:n kilpailukykyyn. Skandiumin suurimpia tuottajia ovat Kiina (66 %), Venäjä (26 %) ja Ukraina (7 %). Vuosina 2010-2014 EU oli täysin riippuvainen skandiumin tuonnista. Tänä aikana skandiumia valmistettiin yleisimmässä muodossaan eli skandiumoksidina ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) 15 t vuodessa koko maailmassa, mutta EU:ssa skandiumia ei valmistettu ollenkaan. EU:n selvityksen mukaan skandiumia prosessoidaan vuosittain noin 300 kg EU:n alueella, mutta luotettavaa tietoa käsitellyn skandiumin todellisesta määrästä EU:ssa ei ole saatavilla. (Euroopan komissio 2017)

Skandiumin kierrätysaste vuonna 2017 julkaistussa Euroopan komission selvityksessä oli 0 %, vaikka skandiumin kierrätysmahdollisuuksia metalliromusta ja prosessijätteistä on tutkittu ja kierrätysprosesseja kehitetty jo vuosia hyvin koetuloksin (Ditze & Kongolo 1997; Wang et al. 2013). Kierrätyksen ongelmana on kuitenkin prosessien haastavuus, sillä skandiumpitoisuudet ovat jätteissä muihin metalleihin verrattuina pieniä, eivätkä kierrätysprosessit ole olleet taloudellisesti kannattavia teollisuusmittakaavassa (Euroopan komissio 2017).

Skandiumin yleisimpiä käyttökohteita ovat Al-Sc -seokset sekä kiinteäoksidipolttokennot. (Euroopan komissio 2017) Seosten tavoitteena on vahvistaa skandiumin avulla lopputuotteen erilaisia ominaisuuksia. Esimerkiksi alumiiniin yhdistettynä skandium parantaa materiaalin kestävyyttä ja magnesiumiin yhdistettynä mekaanisia ominaisuuksia ja lämmönkestävyyttä. Näitä ominaisuuksia on hyödynnetty muun muassa lentokoneiden ja avaruusalusten valmistuksessa. (Ahmad 2003; Shalomeev et al. 2008) Lisäksi skandiumia voidaan käyttää elektroniikassa, lasereissa, 3D-tulostuksessa, keramiikassa sekä valaisimissa (Euroopan komissio 2016; U.S. Geological Survey 2017). Skandiumin käyttöä kuitenkin rajoittavat sen saatavuus ja hinta. Puhtaan (99,99 %) skandiummetallin hinta oli joulukuussa 2017 15000 \$/kg ja puhtaan skandiumoksidin 4200 \$/kg (Mineral Prices 2017).

Skandiumia voidaan valmistaa hydrometallurgisin menetelmin erilaisista malmeista, muiden metallien jalostusprosessien sivutuotteena sekä prosessijätteistä. Myös muut tuotantomenetelmät, kuten pyrometallurgiset menetelmät, ovat mahdollisia. Hydrometallurgiset prosessit ovat silti yleisimpiä skandiumin valmistustapoja, sillä ne soveltuvat tilanteisiin, joissa skandiumpitoisuus on hyvin pieni (vähintään 0,002 %) ja raaka-aine sisältää suurempia määriä muita metalleja (Xu & Li 1996; Wang et al. 2011). Hydrometallurgisissa prosesseissa liuotus happoon on usein ensimmäinen yksikköprosessi. Liuotuksen jälkeen seuraa erilaisia erotus- ja puhdistusprosesseja, kuten neste-nesteutto, saostus tai ioninvaihto. Pyrometallurgiset prosessit soveltuvat puolestaan parhaiten skandiumin valmistukseen malmeista, joissa on korkea skandiumpitoisuus. Pyrometallurgiset prosessit kuitenkin vaativat paljon energiaa korkeiden, yleensä 1200 °C, reaktiolämpötilojen vuoksi, eikä skandiumia useinkaan esiinny malmeissa prosessien vaatimissa pitoisuuksissa. Myös pyro- ja hydrometallurgisten menetelmien käyttö samassa prosessissa on mahdollista. (Wang et al. 2011) Pyrometallurgisia menetelmiä voidaan käyttää esimerkiksi raaka-aineen esikäsitelyssä pasuttamalla tai tuotteen puhdistuksessa kalsinoinnilla. Eräissä esiteltyissä prosesseissa onkin käytetty pyrometallurgisia menetelmiä esi- tai jälkikäsitelyissä.

Tässä työssä vertaillaan erilaisia skandiumin hydrometallurgisia tuotantoprosesseja ja pohditaan, mitä prosesseja voitaisiin hyödyntää tai jo hyödynnetään teollisuudessa ja mahdollisesti myös kierrätyksessä kirjallisuudesta löytyvien tutkimustulosten perusteella. Työn tavoitteena on luoda yleiskuva skandiumin hydrometallurgisista tuotantoprosesseista sekä tutkimuksen nykytilasta ja tulevaisuudesta.

## **2 Tutkimusmenetelmät**

Työ tehtiin kirjallisuustutkimuksena. Lähteinä käytettiin kansainvälisiä vertaisarvioituja tiedeartikkeleita, alan toimijoiden raportteja, EU:n selvityksiä sekä muuta kirjallisuutta. Aineiston hakuun käytettyjä tietokantoja olivat *Finna*, *ScienceDirect*, *Scopus*, *SciFinder*, *ResearchGate* ja *Web of Knowledge*. Lähteitä, kuten viranomaisten raportteja ja patenteja,

löytyi myös Google-haun avulla. Hakusanoja (myös yhdistelminä), joilla tiedonhakua aloitettiin, olivat *scandium*, *hydrometallurg\** ja *flowsheet*. Työn edetessä hakusanat tarkentuivat tiettyä prosessikokonaisuutta, yksikköprosessia tai raaka-ainetta käsitteleviä artikkeleita haettaessa.

Aineistona käytetyn kirjallisuuden valintaa rajoitti aineiston vähäinen saatavuus englanniksi. Skandiumin tuotantoa on tutkittu paljon Kiinassa ja monet englanninkielisen otsikon perusteella lupaavilta vaikuttaneet artikkelit olivatkin saatavilla vain kiinaksi. Skandiumin tuotantoprosesseista voisi siis olla saatavilla laajemmin eri ratkaisuja esitelleitä versioita kiinan kielellä. Skandiumin tuotantoprosessien tutkimuksesta on raportoitu paljon myös venäjäksi. Ainoastaan englannin- ja suomenkielistä aineistoa hyödynnettiin tutkimuksessa.

Työssä esitetyt skandiumin tuotantoprosessit on jaoteltu kolmeen eri luokkaan raaka-aineiden perusteella. Prosessien raaka-aineita ovat malmit, muiden metallien jalostusprosessien sivuvirrat sekä kierrätysmateriaalit, kuten metalliromu ja prosessijätteet. Prosesseja vertaillaan kirjallisuuslähteistä löytyvien tutkimustulosten perusteella. Tärkeitä vertailtavia ominaisuuksia ovat tuotteen puhtaus ja saanto. Lisäksi pohditaan prosessien soveltuvuutta teollisuusmittakaavan tuotantoon sekä niiden kustannustehokkuutta, mikäli prosessista on saatavilla kustannusarvioita. Työssä esitellään myös prosesseja, joiden tiedetään jo olevan käytössä teollisuudessa, ja pohditaan, miksi juuri näihin prosesseihin on mahdollisesti päädytty.

### **3 Skandiumin tuotantoprosesseissa käytettävät yksikköprosessit**

Skandiumin tuotantoon käytettävät prosessit ovat pääasiassa hydrometallurgisia. Hydrometallurgia on menetelmä, jota käytetään metallien erottamiseen raaka-aineista veden avulla. Menetelmää voidaan käyttää prosesseissa esimerkiksi suolojen erottamiseen mineraaleista, puhtaiden komponenttien valmistukseen jatkokäsittelyä varten tai suoraan puhtaiden metallien valmistukseen. Lisäksi menetelmää voidaan käyttää tietyn arvottoman komponentin erottamiseen raaka-aineesta, jolloin jäljelle jää vain haluttu arvokas materiaali.



Tällöin materiaali on helpompi jatkojalostaa haluttuun pitoisuuteen arvokasta metallia. (Habashi 1999)

Hydrometallurgisten prosessien päävaiheet ovat liuotus ja saostus. Ennen liuotusta raaka-aine käsitellään usein murskaamalla ja jauhamalla. Liuotuksen jälkeen seuraa puhdistusprosesseja, kuten neste-nesteutto ja pesu. Saostamisen jälkeen tuote voidaan vielä jatkokäsitellä esimerkiksi kalsinoinnilla ja kuivauksella. (Habashi 1999)

Pyrometallurgisia yksikköprosesseja voidaan käyttää hydrometallurgisten prosessien yhteydessä raaka-aineen esikäsitelyssä tai tuotteen jälkikäsitelyssä. Tässä työssä esiintyy prosesseja, joissa pyro- ja hydrometallurgisia yksikköprosesseja yhdistämällä on saavutettu taloudellisesti kannattavampia ja yksinkertaisempia tuotantoprosesseja. Tällaisia skandiumin tuotannossa käytettäviä pyrometallurgisia yksikköprosesseja ovat esimerkiksi kalsinointi ja pasutus.

### 3.1 Liuotus

Liuotusvaiheessa liukeneva komponentti erotetaan kiintoaineesta liuottimen avulla. Hydrometallurgiassa liuottamalla raaka-aineesta voidaan erottaa joko arvokas tai arvoton metalli. Jos arvokkaan metallin pitoisuus raaka-aineessa on hyvin pieni, se on järkevää erottaa muista materiaaleista. Jos taas arvokkaan metallin pitoisuus on hyvin suuri tai se on hankalasti liukenevaa, liuottimeen on järkevämpää liuottaa arvoton metalli raaka-aineesta. (Habashi 1999) Lähes aina hydrometallurgisessa liuotuksessa kuitenkin liukenee useita eri metalleja eikä liuotuksen lopputuote ole puhdasta kohdemetallin suhteen. Etenkin käytännön hydrometallurgiassa käytetään halpoja liuottimia (esimerkiksi mineraalihatot), joilla ei edes pyritä saavuttamaan selektiivisyyttä kohdemetallille, vaan puhdistus suoritetaan myöhemmissä prosessivaiheissa. (Virolainen 2018a)

Liuotusprosessissa käytettävän liuottimen valintaan vaikuttaa useita tekijöitä. Erotettavan metallin liukoisuus, liuottimen hinta ja selektiivisyys, sekä käytettävän laitteiston materiaalivalinnat ohjaavat sopivan liuottimen valintaa. Esimerkiksi jos liuottimen aiheuttama korroosio vaatii erikoismateriaaleista valmistettua laitteistoa, prosessin investointi- ja

ylläpitokulut voivat nousta kannattamattoman suuriksi. Liuotinta myös kuluu paljon prosessissa, joten sen hinta ja regenerointimahdollisuudet ovat tärkeitä tekijöitä. Yleisimmin käytettyjä liuottimia ovat hapot, emäkset ja suolojen vesiliuokset. Pelkkä vesi olisi ideaalinen liuotin ominaisuuksiensa puolesta, mutta monien mineraalien liukoisuus siihen on pieni. Siksi puhdasta vettä ei voida käyttää liuottimena kovinkaan monissa hydrometallurgisissa prosesseissa. (Habashi 1999)

### 3.2 Neste-nesteuutto

Uuttoprosessilla voidaan tarkoittaa neste-nesteuuttoa tai kiintoaine-nesteuuttoa. Hydrometallurgisissa prosesseissa liuotuksen jälkeen tapahtuva uutto on neste-nesteuuttoa. Neste-nesteuutossa erotetaan metalleja toisistaan ja puhdistetaan niitä. Erotuksessa käytetään veteen liukenematonta orgaanista liuotinta, johon on lisätty jotain selektiivistä uuttureagenssia. Kun liuotin yhdistetään vesiliuokseen, vesiliuoksessa ollut aine siirtyy uuttureagenssin vaikutuksesta orgaaniseen liuottimeen. Siirtynyt aine voidaan ottaa talteen esimerkiksi strippauksella toisenlaisen vesiliuoksen avulla. Uutossa käytetty liuotin voidaan usein palauttaa uuttoprosessiin strippauksen jälkeen. (Pihkala 2007)

### 3.3 Saostaminen

Saostaminen on prosessi, jossa liuoksesta erotetaan haluttu aine kiintoaineeksi eli sakaksi. Saostus voi olla fysikaalista (kiteytyys) tai kemiallista. Kemiallisessa saostuksessa tietty aine saadaan saostumaan lisäämällä saostusreagenssia liuokseen. Kemiallinen saostus voidaan jakaa neljään ryhmään saostusreaktion mekanismin perusteella: hydrolyysi, ionien välisiin reaktioihin perustuva saostus sekä pelkistys- ja korvautumisreaktioihin perustuva saostus. Hydrolyysissä saostusaine on vesi ja ionien väliseen reaktioon perustuvassa saostuksessa saostusaineena käytetään emästä. Pelkistysreaktiot voidaan puolestaan saada aikaan emästä tai elektrolyysiä käyttämällä. (Habashi 1999)

### 3.4 Ioninvaihto

Ioninvaihto on erotusmenetelmä, jossa metalli siirretään liuksesta toiseen liukseen väliaineen avulla. Väliaineena käytetään polymeeristä ioninvaihtohartsia tai epäorgaanista ioninvaihdinta, jota voidaan käyttää joko kationin tai anionin vaihtoon. Ioninvaihtohartsi lisätään liukseen partikkeleina, joiden halkaisija on yleensä noin 1 mm. (Rosenqvist 1974) Partikkeleiden pinnalla olevat ionit vaihtavat paikkaa liuksessa olevien metalli-ionien kanssa. Metallit saadaan hartsista takaisin vesiliuokseen sopivien reagenssien avulla. (Gill 1980)

Ioninvaihto on tehokas erotusmenetelmä, mutta sillä on myös heikkouksia. Niitä ovat hartsin pilaantumisriski, suuri reagenssien tarve, neste-nesteuuttoa hitaampi reaktio sekä suurikokoisempien prosessilaitteiden tarve. Hartsi voi pilaantua, jos liuksessa ollut ioni muodostaakin pysyvän sidoksen hartsiin. Tällöin ioninvaihto epäonnistuu. Prosessin vaatimaa tilaa ja materiaalitarvetta voidaan pienentää suunnittelemalla ioninvaihtoprosessi jatkuvatoimiseksi. (Rosenqvist 1974; Gill 1980) Ioninvaihtoa käytetään vedenkäsittelyssä puhdistukseen, arvometallien talteenottoon, elektrolyyttiliuosten puhdistukseen, sekä uraanin ja harvinaisten maametallien valmistusprosesseissa (Rosenqvist 1974; Habashi 1999; Virolainen 2018b). Yleisesti ioninvaihto soveltuu neste-nesteuuttoa paremmin erotusmenetelmäksi silloin, kun kohdemetallin pitoisuudet ovat pienet (Virolainen 2018a).

### 3.5 Elektrolyysi

Elektrolyysiä käytetään metallin erottamiseen liuksesta tai epäpuhtauksia sisältävästä metalliseoksesta sähkövirran avulla. Elektrolyysissä voidaan käyttää joko pelkistäviä (engl. *electrorefining*) tai rikastavia (engl. *electrowinning*) kennoja (Rosenqvist 1974). Pelkistäviä kennoja käytetään arvometallin puhdistukseen ja rikastavia kennoja käytetään arvometallin talteenottoon liuksesta. Altaissa on anodi- sekä katodilevyjä ja siihen pumpataan elektrolyyttiliuos. (Gill 1980) Elektrolyyttiliuos voi prosessista riippuen olla happo, emäs tai suolaliuos (Habashi 1999).

Elektrolyytissä pelkistyksessä epäpuhtauksia sisältävä metallilevy toimii anodina. Menetelmässä on kiinnitettävä huomiota arvometallin jalouteen. Anodilevyn jaloin metalli

kertyy katodilevyn pinnalle epäjalompien metallien jäädessä anodille. Joissain prosesseissa epäjalommat metallit saattavat myös kertyä sakaksi altaan pohjalle (Gill 1980). Katodilevyltä voidaan kerätä puhdistettu arvometalli. Metallien talteenotto liuoksesta on samankaltainen prosessi, kuin elektrolyyttinen puhdistus. Elektrolyyttisessä rikastuksessa arvometalli kuitenkin siirretään suoraan elektrolyyttiliuoksesta katodilevylle. Elektrolyyttisen rikastuksen ja pelkistyksen merkittävä ero on rikastuksen huomattavasti suurempi sähkönkulutus. (Rosenqvist 1974)

### 3.6 Kalsinointi ja pasutus

Kalsinoinnissa vesi, karbonaatti tai hydroksidi poistetaan tuotteesta kuumentamalla. Kalsinoinnilla voidaan myös parantaa metallioksidin kosteudensietokykyä. Tarvittava lämpötila riippuu käsiteltävästä aineesta. Tässä työssä esitellyissä skandiumin tuotantoprosesseissa kalsinoinnin lämpötila on 700–900 °C. Kalsinointia tarvitaan, sillä kuivauksessa poistetaan vain vesi haihduttamalla matalammassa lämpötilassa. Kuivauksessa ei yleensä poistu muita yhdisteitä eikä sillä muokata aineen ominaisuuksia, kuten kalsinoinnissa. (Rosenqvist 1974)

Pasutusta voidaan käyttää raaka-aineen esikäsitteilyyn ennen liuotusta. Tarkoituksena on muuttaa raaka-aineen koostumus sellaiseksi, että se liukenee helpommin liuottimeen. Pasuttamalla voidaan myös erottaa epäpuhtauksia raaka-aineesta. Tällöin epäpuhtaudet erottuvat kaasuina. Pasutuksessa raaka-aine lämmitetään kuumen kaasuvirran, usein ilman ja hapen, avulla. Prosessi perustuu hapettumiseen ja pelkistymiseen. Hapettumista voidaan käyttää oksidien muuttamisessa sulfideiksi tai sulfaateiksi. Pelkistystä puolestaan käytetään sulfidien pelkistykseen oksideiksi tai oksidien pelkistykseen vähähappisempaan, helpommin käsiteltävään muotoon. (Gill 1980)

## 4 Skandiumin raaka-aineet

Skandiumia valmistetaan usein sivutuotteena muiden metallien jalostusprosessien jätteistä, jätevesistä tai rikastusjätteistä (Wang et al. 2011). Kiertotalousajattelun myötä prosessien sivuvirtojen hyödyntäminen ja kierrätysmateriaalien käyttö ovatkin tulleet entistä ajankohtaisemmiksi (Brady 2016). Skandiumia voidaan valmistaa muun muassa muiden harvinaisten maametallien, uraanin, alumiinin, nikkelin, titaanin ja volframin jalostusprosessien yhteydessä (Zhang et al. 1997; Wang et al. 2011). Lisäksi skandiumia voidaan valmistaa suoraan malmeista, joissa sitä on vähintään 20 ppm (Xu & Li 1996). Skandiumia esiintyy esimerkiksi bauksiitissa, thortveitiitissä, wolframiitissa, ilmeniitissä, bastnäsiitissa, monatsiitissa ja nikkeliateriitissa. Skandium esiintyy malmeissa oksidimuodossaan (Wang et al. 2011). Taulukossa I on yhteenveto raaka-aineista ja niiden skandiumpitoisuuksista.

Taulukko I Yhteenveto skandiumin raaka-aineista ja niiden skandiumpitoisuuksista

<b>Raaka-aine</b>	<b>Sc-pitoisuus (ppm)</b>
Baddeleyiitti	780
Bastnäsiitti	20-50
Bauksiitti	10-20
IARED	9-11
Ilmeniitti	20-40
Monatsiitti	20-50
Nikkelilateriitti	50-60
Punalieju	15-170
Uraani	1-10
Wolframiitti	100-900

### 4.1 Harvinaisten maametallien esiintymät

Skandiummalmeja, kuten silikaatista ((Sc,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) koostuvaa thortveitiittiä, esiintyy hyvin vähän luonnossa. Skandiumia voidaan kuitenkin valmistaa skandiummalmeista skandiumin sublimaatioon perustuvilla pyrometallurgisilla menetelmillä. Menetelmiä ei ole voitu testata

massatuotannossa malmin heikon saatavuuden vuoksi. Saatavuusongelmien vuoksi skandiumia valmistetaan yleisemmin hydrometallurgisilla menetelmillä muista harvinaisten maametallien malmeista, joissa sitä esiintyy. Tällaisia ovat esimerkiksi bastnäsiitti ja monatsiitti, joissa on skandiumia 20-50 ppm. (Wang et al. 2011) Monatsiittia esiintyy ympäri maailmaa, mutta sitä käsitellään enimmäkseen Aasian eteläosissa ja Intiassa. Muualta löydettyissä esiintymissä on merkittäviä määriä (4-12 %) radioaktiivisia alkuaineita toriumia ja uraania, jotka vaikeuttavat monatsiitin louhintaa ja prosessointia. (Jha et al. 2016).

Kiinassa harvinaisia maametalreja valmistetaan edellä mainittujen malmien lisäksi myös IARED-esiintymistä (engl. *ionic-adsorption rare earth deposit*). Esiintymien skandiumpitoisuus on 9-11 ppm (Wang et al. 2011). IARED-esiintymiä on havaittu vain eteläisessä Kiinassa ja ne ovatkin Kiinalle tärkeä harvinaisten maametallien raaka-aine. Raaka-aineen suosio johtuu siitä, että harvinaisten maametallien valmistusta IARED-esiintymistä pidetään yksinkertaisempaa ja taloudellisempaa, kuin esimerkiksi monatsiitista ja bastnäsiitista valmistamista. Prosessin kannattavuus perustuu siihen, että IARED-aineksen voi liuottaa heti ilman esikäsitelymenetelmiä, joita muita raaka-aineita käytettäessä vaaditaan. IARED-louhinnan on kuitenkin todettu olleen haitallista ympäristölle ja louhinta-alueiden läheisyydessä asuville ihmisille. Louhintamenetelmiä tulisi siis tarkastella ja kehittää sosiaalisten vaikutusten ja ympäristövaikutusten näkökulmasta, jotta harvinaisten maametallien valmistus olisi vastuullisempaa. (Yang et al. 2013)

## 4.2 Titaani- ja volframimalmit

Titaanimalmi ilmeniitti ( $\text{FeTiO}_3$ ) ja rutiili ( $\text{TiO}_2$ ) sisältävät skandiumia. Erään vanadiinia sisältävän ilmeniitin (engl. *magnetovanilmenite*) skandiumpitoisuuden kerrotaan olevan 20-40 ppm ja sen kloorauksessa muodostuneessa rikasteessa on ollut skandiumia jopa 132 ppm (Xu & Li 1996; Wang et al. 2011). Ilmeniittiä käytetään titaanidioksidin valmistukseen. Tämän jalostusprosessin yhteydessä malmia voitaisiin käyttää myös skandiumin tuotantoon. (Li, Y. et al. 2018) Titaanidioksidia valmistetaan Suomessa Porissa, mutta raaka-aineen skandiumpitoisuudesta ei ole saatavilla tietoa. Suomessa Otanmäen kaivoksella louhittiin ilmeniittiä Porin tehtaalle, mutta toiminta lopetettiin vuonna 1985. Tämän jälkeen Porin

tuotantolaitoksen raaka-aineet ovat tulleet pelkästään ulkomailta, pääasiassa Norjasta ja Australiasta. (Riistama et al. 2003) Titaanimalmien suurimpia tuottajamaita ovatkin Norja, Australia, Intia, Etelä-Afrikka ja Kanada. Arvioiden mukaan titaanimalmeista olisi mahdollista saada skandiumia 96-194 t vuodessa (Wang et al. 2011).

Volframimalmeja wolframiittia ja scheeliittia käytetään volframin tuotantoon. Malmien jalostuksen yhteydessä syntyy wolframijäämiä, jotka sisältävät skandiumia. (Wang et al. 2011) Wolframiittirikasteessa voi olla skandiumia 100-900 ppm. Wolframiitin jalostuksessa muodostuu kuonaa, joka sisältää skandiumia, titaania, zirkoniumia ja hafniumia sekä harvinaisia maametalleja. Wolframiittia voidaan käsitellä myös paineistetulla liuotuksella, jolloin siitä erotetaan skandiumia sisältävä wolframijäännös. (Xu & Li 1996) Tästä wolframijäännöksestä on tullut ympäristöä kuormittava volframimalmien käytön lisääntymisen myötä. Koska wolframijäännöksestä voidaan tutkimusten mukaan erottaa skandiumia ja muita harvinaisia maametalleja, se kannattaisi hyödyntää sekundäärisenä raaka-aineena. (Nie et al. 2018) Volframia pidetäänkin Kiinassa tärkeänä skandiumin raaka-aineena (Xu & Li 1996). Myös Yhdysvalloissa wolframiprosessien jäännöksissä on todettu esiintyvän merkittäviä määriä skandiumia (Hendrick 1998).

### 4.3 Nikkelilateriitti, baddeleyiitti ja uraanimalmi

Nikkelilateriitti on malmi, jota käytetään nikkelin ja koboltin valmistukseen (Kaya et al. 2017). Nikkelilateriitti sisältää tyypillisesti skandiumia 50-60 ppm mutta jopa 600 ppm skandiumia sisältäneitä lateriitteja on löydetty (Kaya & Topkaya 2016; Chassé et al. 2017). Nikkelilateriittia pidetään mahdollisena skandiumin raaka-aineena sen korkean skandiumpitoisuuden ja lisääntyneen jalostuksen vuoksi (Kaya et al. 2017). Skandiumia voidaan valmistaa nikkelin ja koboltin hydrometallurgisten jalostusprosessien sivutuotteena (Ferizoğlu et al. 2016; Kaya et al. 2017).

Skandiumpitoista baddeleyiittiä louhitaan Venäjällä Kovdorissa Murmanskin alueella. Pääosin zirkoniumdioksidista ( $ZrO_2$ ) koostuva baddeleyiittimalmi sisältää skandiumia keskimäärin 780 ppm. Baddeleyiitin käyttö skandiumin tuotannossa on edelleen tutkimusvaiheessa, mutta

arvioiden mukaan Kovdorin esiintymästä voisi tuottaa vuosittain 8 t skandiumia. (Kalashnikov et al. 2016)

Useimmat uraanimalmi, kuten uraniniitti, sisältävät skandiumia (Wang et al. 2011). Näissä malmeissa on skandiumia keskimäärin 1-10 ppm (Molchanova et al. 2017). Skandiumia voidaan valmistaa uraanin jalostuksen yhteydessä. Uraanin suuren tuotantomäärän (vuonna 2009 yli 50 t) vuoksi uraanimalmeja voidaan pitää hyvänä skandiumlähteenä, vaikka malmien skandiumpitoisuudet ovat verrattain pieniä (Habashi 2013; Kalashnikov et al. 2016).

#### 4.4 Bauksiitti ja punalieju

Bayer-prosessi on alumiinin tuotantoprosessi. Prosessin raaka-aineena käytetään bauksiittia, joka on pääasiassa alumiinia sisältävä malmi. Bauksiitti sisältää skandiumia yleensä 10-20 ppm, mutta Kiinassa on löydetty esiintymiä, joissa skandiumia on ollut jopa 100 ppm (Xu & Li 1996; Molchanova et al. 2017). Bayer-prosessissa syntyy punaliejua (engl. *Red mud*), joka sisältää skandiumia ja muita metalleja. (Wang et al. 2011; Zhang et al. 2017) Bauksiittilietteen Skandiumpitoisuus riippuu siitä, mistä Bayer-prosessissa käytetty bauksiitti on louhittu ja miten sitä on käsitelty (Wang et al. 2011). Narayanan et al. (2018) kertovat, että Waghin ja Pinnockin (1987) mukaan punaliejun skandiumpitoisuus vaihtelee 15-170 ppm välillä punaliejun alkuperän mukaan.

Bauksiittiliete on ympäristölle haitallista, koska se on erittäin emäksistä ja se sisältää raskasmetalleja sekä pieniä määriä radioaktiivisia alkuaineita (Liu & Li 2015). Jätettä ei ole juurikaan kierrätetty, vaan se on tyypillisesti kerätty jätekasoihin mantereelle tai merenpohjaan. Bauksiittijätettä kuitenkin muodostuu arvioiden mukaan noin 120 miljoonaa tonnia vuodessa, joten sille on tärkeää löytää kierrätysratkaisuja. Toisaalta harvinaisten maametallien erotus lietteestä ei vähennä jätteen määrää merkittävästi ja prosessikäsittelyjen jälkeen punalieju voi olla ominaisuuksiltaan jopa hankalammin säilöttävää tai kierrätettävää. (Power et al. 2011) Punaliejun kierrätyskäyttöä teiden ja rakennusten rakennusmateriaalina sekä raudan valmistuksen raaka-aineena on myös tutkittu (World Aluminium & European Aluminium 2015). Skandiumin saatavuuden heikentymisen myötä sen valmistusta



bauksiittijätteestä on tutkittu enemmän viimevuosina, mutta tutkimusta skandiumin erotusmenetelmistä on tehty jo 1980-luvulla.

## 5 Skandiumin tuotantoprosessit

Tässä luvussa käydään läpi erilaisia skandiumin hydrometallurgisia tuotantoprosesseja. Aluksi esitellään tuotantoprosesseja, joissa on käytetty raaka-aineena erilaisia malmeja. Seuraavaksi tutustutaan skandiumin tuotantoprosesseihin muiden metallien jalostuksen sivutuotteena ja skandiumin tuotantoon kierrätysmateriaaleista. Lopuksi käydään läpi skandiumin tuotannon ja erotustutkimuksen nykytilaa sekä tulevaisuutta.

### 5.1 Skandiumin valmistus malmeista

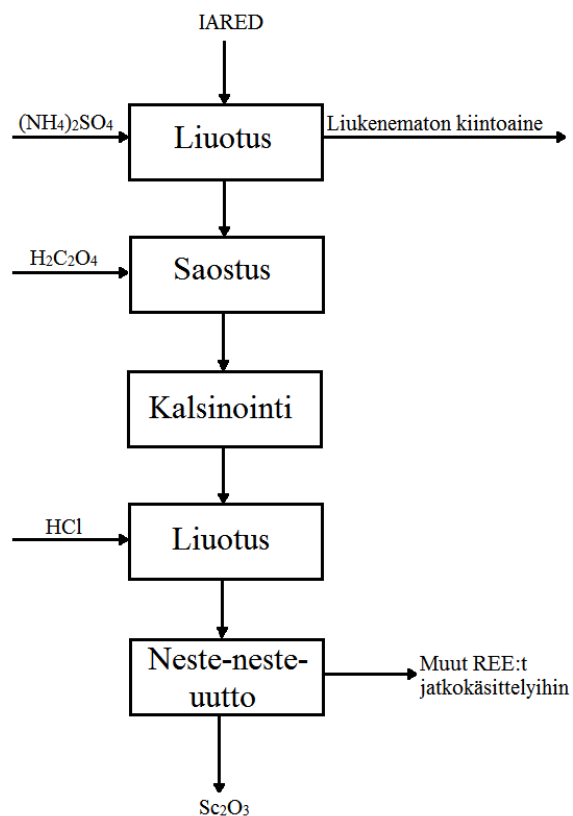
Tässä luvussa esitellään skandiumin hydrometallurgisia tuotantoprosesseja, joissa on käytetty raaka-aineena harvinaisten maametallien malmeja. Näitä ovat monatsiitti ja bastnäsiitti sekä IARED-esiintymät. Lisäksi esitellään skandiumin erotusprosessit uraanimalmeista ja baddeleyiitistä.

#### 5.1.1 Skandiumin valmistus harvinaisten maametallien esiintymistä

Skandiumia tuotetaan Kiinassa harvinaisten maametallien malmeista, kuten monatsiitista ja bastnäsiitista (Xu & Li 1996; Wang et al. 2011). Useimmissa prosesseissa liuotetaan raaka-aine esikäsitelymenetelmistä riippuen tietyllä liuottimella, kuten rikkihapolla tai vedellä. Liuotuksen jälkeen skandium erotetaan neste-nesteuutolla esimerkiksi di(2-etyyliheksyyli)fosforihapon (HDEHP) avulla. Tämän jälkeen skandiumrikaste käsitellään erilaisilla puhdistusmenetelmillä. Kiinassa eräessä yksinkertaisuudellaan huomiota herättäneessä skandiumin erotusprosessissa raaka-aineliuos käsiteltiin ensin ioninvaihtohartsilla. Ioninvaihdon jälkeen tarvittiin vain kaksi puhdistusvaihetta  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n ja  $\text{HNO}_3$ :n seoksella. (Xu & Li 1996) Näistä prosesseista ei ole kuitenkaan saatavilla tarkempia kuvauksia tai saantotietoja. Vaikka skandiumia tiettävästi erotetaan harvinaisten maametallien malmeista, saatavilla olevat tutkimukset keskittyvät usein

pääasiassa muiden harvinaisten maametallien erotukseen (Li et al. 2004; Kumari et al. 2015; Che Nor Aniza et al. 2016; Jha et al. 2016; Azizi et al. 2017). Erilaisia menetelmiä, joilla skandiumin määrää monatsiittinäytteissä voitaisiin arvioida, on kuitenkin tutkittu (Satyanarayana et al. 1998; Amin 2016). Lisäksi uudenlaisen ioninvaihtohartsin avulla voisi olla mahdollista erottaa skandiumia monatsiitin jalostuksessa syntyneestä liuoksesta (Van Nguyen et al. 2016).

Skandiumia ja muita harvinaisia maametalleja erotetaan Kiinassa myös IARED-esiintymistä. Wang et al. (2011) ovat esitelleet tällaisen prosessin (Kuva 1), jonka ovat kehittäneet Liao et al. (2001).



Kuva 1 Skandiumin tuotantoprosessi IARED-esiintymästä (Wang et al. 2011 mukailten). REE: harvinainen maametalli (engl. *rare earth element*)

Kuvassa 1 esitetystä prosessista IARED-aines liuotettiin ensin ammoniumsulfaatilla ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Jäljelle jäänyt liukenenematon kiintoaine erotettiin liuoksesta, jossa arvometallit

olivat. Tämän jälkeen liuksesta saostettiin harvinaiset maametallit  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :llä. Sakka kalsinoitiin ja sitten kuiva aines liuotettiin  $\text{HCl}$ :llä. Liuotuksen jälkeen seurasi kaksivaiheinen neste-nesteuuttoprosessi hapon, iso-oktanolin ja sulfinoidun kerosiinin seoksella. Tämän jälkeen saatu  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  puhdistettiin ja stripattiin  $\text{HCl}$ :llä. Lopputuotteen puhtaus oli 99,99 %. Skandiumista erotetut muut harvinaiset maametallit siirrettiin jatkokäsittelyihin neste-nesteuuttoprosessin jälkimmäisestä vaiheesta. (Wang et al. 2011)

Skandiumin erotus muista harvinaisista maametalleista on haastavaa niiden samankaltaisten kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien, kuten ionisäteen ja hapetusasteen, vuoksi (Sarapää et al. 2010; Wang et al. 2011). Erotusprosesseista on myös harvoin saatavilla tarkkoja prosessikuvauksia tai kustannusarvioita. Siksi prosesseja on vaikea vertailla keskenään. Tiedetään kuitenkin, että Kiinassa skandiumia erotetaan sekä IARED-esiintymistä että monatsiitista ja bastnäsiitista. Koska IARED:n kerrotaan olevan paljon käytetty raaka-aine matalampien kustannusten ja yksinkertaisempien erotusprosessien vuoksi, sitä voisi pitää skandiumin tuotannon kannalta suotuisampana vaihtoehtona. On kuitenkin huomioitava, ettei IARED-esiintymiä ole löytynyt muualta kuin eteläisestä Kiinasta, joten raaka-ainetta ei voida hyödyntää skandiumin tuotantoon muualla maailmassa.

### 5.1.2 Skandiumin valmistus uraanimalmista ja baddeleyiitistä

Skandiumia voidaan valmistaa uraanimalmista ja uraanipitoisista prosessijäännöksistä. Prosessien ongelmana on uraanin radioaktiivisuus. (Wang et al. 2011) Skandiumin erotusta uraanimalmista on kuitenkin tutkittu jo 1960-luvulta asti. Mooren ja Schiffin (1964) patentoimassa prosessissa skandiumia ja radioaktiivista toriumia erotetaan uraanimalmista. Kuvailussa prosessissa uraani erotettiin happoliuoksesta neste-nesteuutolla HDEHP:n tai kerosiinin avulla. Neste-nesteuuton jälkeen liuos stripattiin suolahapolla. Liuokseen jääneet skandium sekä torium saostettiin ammoniumfluoridin ja vetyfluoridin seoksella ja sakka suodatettiin. Skandium ja torium erotettiin toisistaan useammilla saostus- ja suodatusvaiheilla. Lopuksi suodatettu skandium kalsinoitiin  $800\text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa, jolloin tuotteeksi saatiin  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :a. (Moore & Schiff 1964)

Tuorempien tunnettujen prosessien päävaiheet ovat liuotus happoon, skandiumin rikastus ioninvaihdolla ja skandiumin erotus neste-nesteuutolla. Uraanimalmin jalostusprosessien jäännösvirroista on voitu erottaa skandiumia myös monivaiheisilla neste-nesteuuttoprosesseilla. Tuote jälkikäsiteltiin ioninvaihdolla ja kuumennuksella, jolloin saatiin 98-99 % puhdasta  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :a. (Molchanova et al. 2017) Samankaltaista neste-nesteuuttoon ja ioninvaihtoon perustuvaa prosessia on testattu koelaitosmittakaavassa. Prosessin lopputuotteeksi saatiin 99 % puhdasta  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :a, mutta tuote oli liian radioaktiivista viitearvoihin verrattuna. (Mashkovtsev et al. 2016) Myös Smirnov et al. (2017) tutkivat skandiumin ja toriumin erotusta uraaniliuoksesta ioninvaihdolla. Vaikka erotus onnistui, tämäkin prosessi vaatii jatkotutkimuksia tuotteen radioaktiivisuuden vuoksi. (Smirnov et al. 2017)

Esitellyissä prosesseissa lopputuotteiden puhtaudet olivat hyviä, mutta tuotteiden radioaktiivisuus ei ole toivottu ominaisuus. Mikäli tuotteen radioaktiivisuus saadaan matalammaksi tulevissa tutkimuksissa, prosessit voivat olla hyviä vaihtoehtoja skandiumin tuotantoon. Koelaitosmittakaavan kokeilu osoitti, että skandiumin erotus uraanista kyseisellä prosessilla on mahdollista myös teollisuudessa. Prosessien saannoista tai kustannuksista ei kuitenkaan ollut saatavilla tietoa. Prosesseja täytyisi siis kehittää muutenkin kuin lopputuotteen radioaktiivisuuden kannalta, jotta ne olisivat käyttökelpoisia skandiumin tuotantoon.

Skandiumin erotusta baddeleyiitistä on tutkittu. Erilaisia erotusmenetelmiä on kokeiltu, mutta varsinaisia prosessikuvauksia ei ole saatavilla. Eräissä kokeissa baddeleyiittikakku liuotettiin HCl:ään. Tässä vaiheessa erotettiin zirkonyylikloridi ( $\text{ZrOCl}_2$ ). Skandium ja muut metallit jäivät liuokseen. Liuos käsiteltiin tributyylifosfaatilla (TBP) ja sen jälkeen skandium ja rauta erotettiin muista metalleista ammoniumsulfaatilla ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Skandiumin ja raudan seos pestiin vedellä ja suodatettiin. Suodatuksen jälkeen skandium ja rauta erotettiin toisistaan TBP:llä. Lopuksi skandium kalsinoitiin 900 °C lämpötilassa. (Lebedev et al. 2004; Lebedev 2007)

Prosessin saannosta tai lopputuotteen puhtaudesta ei ole saatavilla tietoa. Esitellyt erotusvaiheet kuitenkin onnistuivat laboratoriokokeissa, joten tulosten pohjalta voitaisiin suunnitella tarkemmin skandiumin tuotantoprosessin vaiheita. Baddeleyiitti on luultavasti tulevaisuudessa tärkeä skandiumin raaka-aine Venäjällä korkean skandiumpitoisuutensa ja saatavuutensa

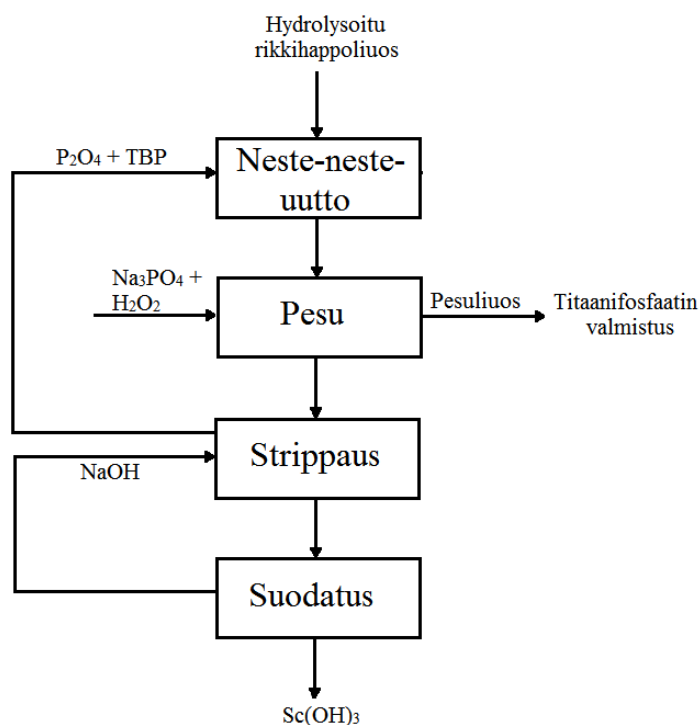
vuoksi. Vaikkei vielä ole tiedossa valmiiksi asti kehitettyjä tuotantoprosesseja, kehitystä oletettavasti tapahtuu lähivuosina tutkimusten edetessä.

## 5.2 Skandiumin valmistus muiden metallien jalostusprosessien sivutuotteena

Skandiumia valmistetaan pääosin muiden metallien jalostusprosessien sivutuotteena. Tässä luvussa esitellään prosesseja, joilla skandiumia voitaisiin valmistaa pääprosessin yhteydessä sivutuotteena. Näitä pääprosesseja ovat titaanidioksidin valmistus ilmeniitistä, wolframiitin jalostus sekä nikkelin ja koboltin tuotanto nikkeliateriitista.

### 5.2.1 Skandiumin valmistus titaanimalmien jalostusprosessien yhteydessä

Titaanidioksidin valmistuksessa muodostuu hydrolysoitua rikkihappoliuosta, joka sisältää muun muassa rautaa, titaania, alumiinia, mangaania ja skandiumia. Happoliuksesta voidaan erottaa skandiumia ja titaania skandiumoksidin ja titaanifosfaatin tuotantoon. (Li, Y. et al. 2018). Li, Y. et al. (2018) ovat kehittäneet tällaisen prosessiratkaisun (Kuva 2).



Kuva 2 Skandiumin tuotantoprosessi titaanidioksidin tuotantoprosessissa muodostuneesta rikkihappoliuoksesta (Li, Y. et al. 2018 mukailen)

Kuvan 2 prosessissa raaka-aineena käytettiin titaanidioksidin valmistusprosessista saatua rikkihappoliuosta, joka sisälsi skandiumia 0,022 g/l. Aluksi skandium erotettiin happoliuoksesta kolmivaiheisella neste-nesteuutolla  $P_2O_4$ :n, tributyylifosfaatin (TBP) ja sulfinoidun kerosiinin seoksen avulla. Reagenssit valittiin aiempien tutkimusten perusteella. Neste-nesteuuton jälkeen erotettu skandium ja sen mukana liuennut titaani pestiin  $Na_3PO_4$ :n ja  $H_2O_2$ :n seoksella. Pesussa erotettiin titaani orgaanisesta faasista. Titaanin sisältänyt pesuliuos voitiin käyttää titaanifosfaatin valmistukseen. Orgaanisessa faasissa ollut skandium stripattiin ja saostettiin NaOH:lla skandiumhydroksidiksi ( $Sc(OH)_3$ ). Sakka suodatettiin ja lopputuotteeksi saatiin 83,9 % puhtaudella  $Sc(OH)_3$ :a. Sakka suodatettiin ja lopputuotteeksi saatiin 83,9 % puhtaudella  $Sc(OH)_3$ :a. Neste-nesteuutossa ja strippauksessa käytetyt reagenssit voitiin kierrättää esitellyssä prosessissa. Lisäksi pesuvaiheessa käytetyt reagenssit voitiin palauttaa skandiumin erotusprosessiin titaanifosfaatin valmistusprosessista. (Li, Y. et al. 2018) Epäpuhdas lopputuote vaatisi vielä jälkikäsittelyjä, joita ei esitetty tutkimuksessa.

Xu ja Li (1996) ovat esitelleet samankaltaisen skandiumin tuotantoprosessin titaanidioksidin valmistusprosessin sivutuoteprosessina. Prosessissa skandium erotettiin rikkihappoliuoksesta

kolmivaiheisella neste-nesteuutolla HDEHP:n (di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo) ja TBP:n kerosiiniseoksessa. Tämän jälkeen skandiumpitoinen liuos stripattiin kolmivaiheisesti NaOH:lla. Lopputuote oli 96,5 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a 87,5 % saannolla. Prosessin kerrotaan olevan yleisesti käytössä Kiinan teollisuudessa. (Xu & Li 1996) Myös Wang et al. (2011) ovat kertoneet samankaltaisesta prosessista. Prosessissa neste-nesteuutossa käytettiin Cyanex 923 -kemikaalia, joka on trialkyylifosfiinioksidien seos. Tämän jälkeen skandiumpitoisesta liuoksesta pestiin titaani H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n seoksella. Lopputuotteen saanto oli 94 % ja puhtaus 95-96 %. (Wang et al. 2011)

Titaanidioksidiprosessin sivuvirroista on myös patentoitu skandiumin erotusprosessi. Aluksi raaka-aineena käytettävä happoliuos käsitellään esimerkiksi HDEHP:n ja TBP:n seoksella kolmivaiheisessa neste-nesteuutossa. Tämän jälkeen seuraa pesuvaiheita ja skandiumin saostus sekä suodatus. Suodatettu skandium liuotetaan HCl:ään. Tämän jälkeen liuos käsitellään neste-nesteuutolla ja suodatuksella. Lopuksi tuote kalsinoidaan 700-800 °C lämpötilassa, jolloin saadaan 99,9 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:a. Patentissa esitellään myös vaihtoehtoinen menetelmä, jossa pesuvaiheiden jälkeen käytetäänkin ioninvaihtoa skandiumin puhdistukseen. Ioninvaihdon jälkeen tuote kalsinoidaan ja kuivataan 700-800 °C lämpötilassa. Lopputuotteen puhtaus olisi 96 %. Myös happoliuoksen käsittelyä suoraan ioninvaihdolla ehdotettiin. Tällöin raaka-aineena käytettävästä happoliuoksesta erotetaan skandium ioninvaihdolla. Tämän jälkeen skandium suodatetaan ja tuote kalsinoidaan ja kuivataan 700-800 °C lämpötilassa. Tuotteen puhtaus olisi 95-99,9 % ioninvaihdon tehokkuudesta riippuen. (Hartley et al. 2014)

Li, Y. et al. (2018) kertovat kehittämänsä prosessin olevan edeltäjiään parempi erilaisten pesuvaiheen reagenssien ansiosta. Heidän mukaansa pesu Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seoksella on tehokkaampaa, kuin yleisemmin käytetyllä H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n seoksella. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:n ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n seoksella titaani saatiin erotettua aiempaa paremmin eikä skandiumia liuennut pesuliuokseen tutkimuksessa yhtä paljon, kuin sitä liukeni H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:n ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n seosta käytettäessä. (Li, Y. et al. 2018) Tulosten mukaan tämä voisi olla uusi suuntaus skandiumin tuotannossa titaanidioksidin valmistusprosessin sivutuotteena. Tämän tuotantoprosessin yhteydessä voitaisiin valmistaa myös titaanifosfaattia, jolloin raaka-aine hyödynnettäisiin tehokkaammin.

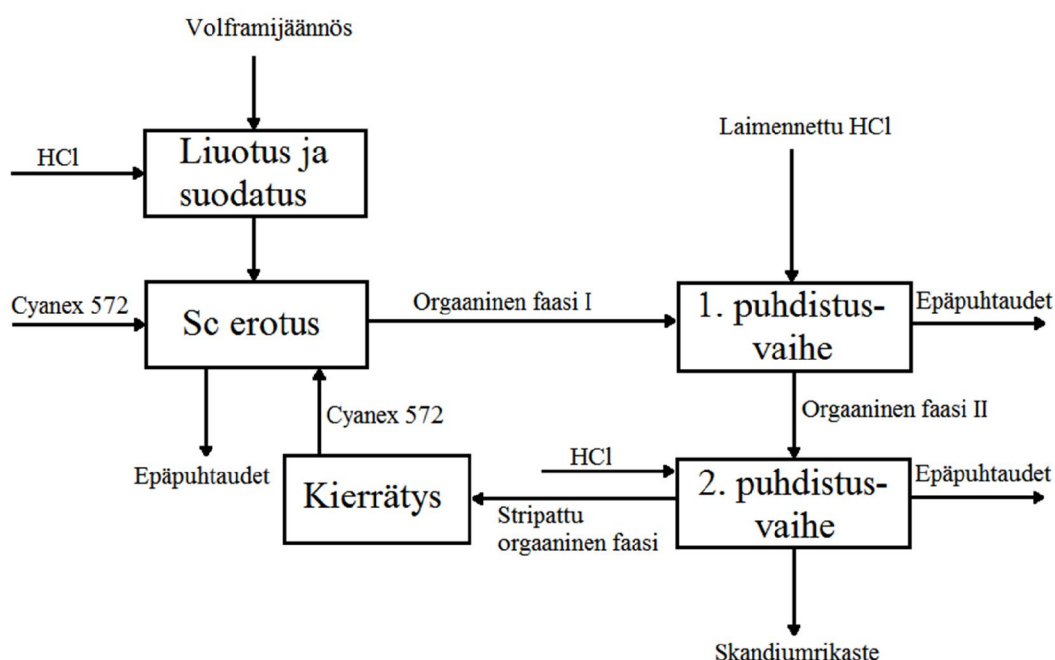
Esitellyt prosessit ovat pääpiirteiltään keskenään samankaltaisia. Kolmivaiheisessa neste-nesteuutossa ja pesuvaiheessa käytettävät reagenssit kuitenkin vaihtelevat. Lisäksi Xun ja Lin (1996) esittelemässä prosessissa neste-nesteuuton jälkeen ei vaadittu strippauksen lisäksi muita puhdistusvaiheita. Tuotteiden saannot ja puhtaudet vaihtelivat. Vaikka kuvassa 2 esitetty prosessi vaikuttaa lupaavalta kehitykseltä, on huomioitava, ettei sitä ole testattu kuin laboratoriossa eikä tuotteen jälkikäsitelymenetelmiä ole esitelty. Hartleyn et al. (2014) patentoimassa prosessissa jälkikäsitelymenetelmät ja ioninvaihdon käyttö erosivat muista esitellyistä prosesseista ja se oli myös muita monimutkaisempi. Ei kuitenkaan ole tietoa, onko kyseinen prosessi käytössä teollisuudessa. Sen sijaan Xun ja Lin (1996) esittelemän yksinkertaisemman prosessin kerrotaan olleen jo käytössä teollisuudessa. Prosessin yksinkertaisuus ja vaadittavien reagenssien pienempi määrä tekee siitä luultavasti taloudellisesti kannattavamman. Lisäksi prosessin tiedetään soveltuvan teollisuusmittakaavan tuotantoon. Olisi kuitenkin hyvä, että raaka-aineliuoksessa olevat muut metallit hyödynnettäisiin, kuten kuvassa 2 esitellyssä prosessissa tehtiin. Kenties tulevaisuudessa näitä prosesseja voitaisiin yhdistää, jolloin raaka-aine hyödynnettäisiin paremmin, mutta prosessin kustannukset eivät nousisi liian korkeiksi.

Xu ja Li (1996) ovat esitelleet myös skandiumin tuotantoprosesseja titaanimalmi ilmieniitin kloorauksessa syntyvästä pölystä. Tällaisissa prosesseissa pöly liuotetaan veteen tai happoon. Liuotuksen jälkeen seuraa neste-nesteuuttovaiheita, joissa skandium erotetaan liuoksesta. Tutkimuksissa skandium erotettiin liuoksessa esiintyneistä muista metalleista strippaamalla HCl:llä ja neutraloimalla NaOH:lla. Lopuksi erotettu skandium kuumennettiin, jolloin lopputuotteeksi saatiin  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :a. Tuotteessa oli epäpuhtauksia vain 0,01 % Mg, 0,01 % Mn ja 0,001 % Fe. Prosessin kerrotaan olevan lupaava vaihtoehto käytännön tuotantoon. (Xu & Li 1996) Sen etuna olisi se, että pääprosessissa raaka-aineena käytetty ilmieniitti hyödynnettäisiin kokonaisvaltaisemmin, jos sen sivuvirrat käytettäisiin skandiumin tuotantoon. Tarvittavien reagenssien kulutuksesta tai prosessin mahdollisesta kehityksestä sen suunnittelun jälkeen ei kuitenkaan ole saatavilla tietoa.



### 5.2.2 Skandiumin valmistus volframimalmien jalostusprosessien yhteydessä

Nie et al. (2018) tutkivat Cyanex 572 -hapon käyttöä skandiumin erotusprosessissa volframijäännöksistä. Cyanex 572 on fosforihappojohdannaisten seos, jonka käyttöä on aiemmin tutkittu muiden harvinaisten maametallien erotusprosesseissa hyvin tuloksin. Nien et al. (2018) ehdottama prosessi voisi soveltua volframin jalostusprosessin sivutuoteprosessiksi (Kuva 3). Raaka-aineena käytetty volframijäännös oli peräisin wolframiitin jalostusprosessista. (Nie et al. 2018)



Kuva 3 Skandiumin tuontantoprosessi wolframiitin jalostusprosessin sivutuotteena volframijäännöksistä (Nie et al. 2018 mukailten)

Kuvan 3 prosessissa raaka-aineena käytettiin volframijäännöstä, joka sisälsi 0,035 % skandiumia. Ensin jäännös liuotettiin HCl:llä ja siitä suodatettiin liukenematon aines. Liuoksesta erotettiin skandium ja epäpuhtauksia neste-nesteuutolla Cyanex 572:n avulla. Erotettu skandium siirtyi orgaanisen faasin mukana puhdistusvaiheisiin, jotka koostuivat pesusta ja strippauksesta HCl:n avulla. Prosessin aikana Sc-pitoisuus kasvoi lähes 800-kertaisesti ja prosessin Sc-saanto oli 90,9 %. (Nie et al. 2018) Tuote oli epäpuhdasta (Sc-pitoisuus 28,6 %) skandiumrikastetta, joka täytyisi siis vielä jälkikäsitellä. Nie et al. (2018)

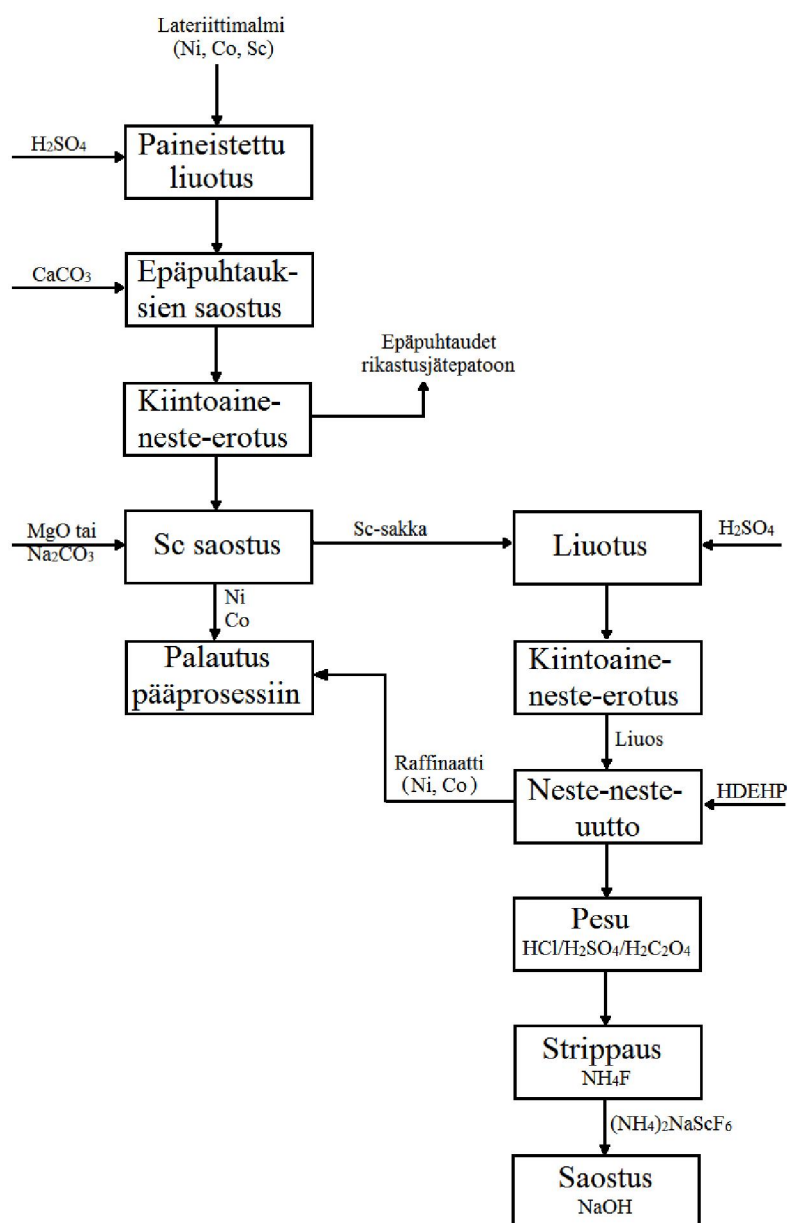
kertovat tutkivansa seuraavaksi skandiumin, zirkoniumin ja toriumin erotusta ilmeisesti tästä rikasteesta. Tutkimuksen perusteella Cyanex 572 voisi sopia skandiumin erotukseen ja rikastukseen myös muista raaka-aineista, kuten harvinaisista maametalleista (Nie et al. 2018).

Xu ja Li (1996) ovat raportoineet skandiumin valmistuksesta volframijäännöksestä Kiinassa. Esitellyssä prosessissa jauhattu volframijäännös liuotettiin kuumalla HCl:llä, minkä jälkeen skandium erotettiin liuksesta neste-nesteuutolla. Uutossa käytettiin di(2-etyyliheksyyli)fosforihapon (HDEHP) sekä kerosiinin ja sekundäärisen oktanolin seosta. Rauta erotettiin skandiumista kolmivaiheisella erotusprosessilla, jossa rauta pestiin ensin HCl:llä ja sitten skandium stripattiin kaksivaiheisesti NaOH:lla. Tämän jälkeen  $\text{Sc(OH)}_3$  -sakka liuotettiin HCl:ään ja oksaalihappoon. Kuivauksen jälkeen tuote kuumennettiin, jolloin saavutettiin 99 % puhdasta  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :a. Tutkimusten mukaan tällä prosessilla saannon pitäisi olla vähintään 85 %. Prosessin eduksi kerrotaan sen yksinkertaisuus ja matalat kustannukset. (Xu & Li 1996)

Myös Wang et al. (2011) ovat kertoneet prosesseista, joissa skandium erotetaan volframijäännöksestä. Prosessit ovat pitkälti samankaltaisia kuin Xun ja Lin (1996) esittelemä prosessi. Skandiumin erotuksessa neste-nesteuutolla HDEHP ja kerosiini vaikuttavat olleen suosittuja. Myös ioninvaihtoa on kokeiltu skandiumin erotukseen volframijäännöksestä (Wang et al. 2011). Nien et al. (2018) suunnittelema prosessi siis eroaa edeltäjistään käytettyjen reagenssien perusteella. HCl:ää ja HDEHP:tä käyttäen on saatu hyviä tuloksia skandiumin puhtaudessa ja saannossa, eivätkä tässä esitellyt volframijäännösprosessit ole olleet erityisen monimutkaisia Nien et al. (2018) kehittämään prosessiin verrattuna. Merkittävä ero on kuitenkin siinä, että Cyanex 572 -kemikaalin avulla skandium voitiin rikastaa lähes 800-kertaisesti. Tämä on huomattava tulos, joka lisää prosessin houkuttelevuutta. Prosessin kustannuksista eikä tuotteen jälkikäsitteilytavoista tai lopullisen tuotteen puhtaudesta ole vielä tietoa, joten prosessi vaatii lisätutkimuksia. Se kuitenkin vaikuttaa lupaavalta ja tuo uuden näkökulman volframijäännöksen käsittelyyn skandiumin valmistuksessa. Wolframiitin jalostusprosessin yhteyteen soveltuva sivutuoteprosessi voisi auttaa myös ehkäisemään volframijäännöksen aiheuttamaa ympäristökuormitusta, koska jäännöksestä voitaisiin erottaa skandium heti jäännöksen muodostuttua. Tällöin volframijäännös hyödynnettäisiin paremmin eikä sitä tarvitsisi varastoida väliaikaisesti erotusprosessien välillä.

### 5.2.3 Skandiumin valmistus nikkeliateriitin jalostusprosessien yhteydessä

Kaya et al. (2017) ovat kuvailleet prosessin, jossa skandiumia erotetaan nikkeliateriitista (Kuva 4). Prosessi on suunniteltu sillä periaatteella, että sitä voisi käyttää nikkelin ja koboltin valmistusprosessin yhteydessä. (Kaya et al. 2017)



Kuva 4

Skandiumin tuotantoprosessi nikkeliateriitin jalostusprosessin sivutuotteena (Kaya et al. 2017 mukailten)

Kayan et al. (2017) prosessin raaka-aineena käytettiin synteettistä liuosta, joka sisälsi 20 mg/l skandiumia, 4919 mg/l nikkeliä ja 266 mg/l kobolttia sekä muita metalleja erinäisissä pitoisuuksissa. Metallien pitoisuudet liuoksessa valittiin aiempien tutkimusten perusteella, jotta liuos vastaisi todellista mahdollisimman hyvin. Aiemmissä tutkimuksissa, joihin Kayan et al. suunnittelema prosessi perustuu, raaka-aineena käytettiin nikkeliateriittimalmia, joka sisälsi skandiumia 106 ppm. (Kaya et al. 2017)

Kuvassa 4 esitetyn tuotantoprosessin ensimmäisessä vaiheessa pääprosessivirrasta tullut nikkeliateriitti liuotettiin  $H_2SO_4$ :llä. Liuotuksen jälkeen seurasi puhdistusvaihe, jossa lietteessä olleita epäpuhtauksia (Fe, Al, Zr, Cu, Cr) saostettiin  $CaCO_3$ :lla. Tämän jälkeen seurasi kiintoaine-neste-erotus, jossa saostuksessa muodostunut epäpuhtaus sisältänyt sakka erotettiin liuoksesta. Tämän jälkeen skandium saostettiin  $MgO$ :lla tai  $Na_2CO_3$ :lla. Sakka erotettiin liuoksesta, joka sisälsi nikkeliä ja kobolttia. Liuos palautettiin prosessin pääkiertoon. Skandiumpitoinen sakka liuotettiin  $H_2SO_4$ :llä ja tähän liuokseen jääneet kiintoaineet erotettiin suodattamalla. Sitten liuos käsiteltiin neste-nesteuutolla HDEHP:n avulla. Raffinaattiin jääneet nikkelin ja koboltin jäämät palautettiin prosessin pääkiertoon. Seuraaviksi prosessivaiheiksi Kaya et al. ehdottivat pesua  $HCl$ :llä,  $H_2SO_4$ :llä tai  $H_2C_2O_4$ :lla, strippausta  $NH_4F$ :llä ja skandiumin saostusta  $(NH_4)_2NaScF_6$ -rikasteesta  $NaOH$ :lla. Kaya et al. eivät kuitenkaan tutkineet tarkemmin näitä kolmea vaihetta tai tuotteen jälkikäsittelymenetelmiä. Saostuksen jälkeen tuote voitaisiin kalsinoida, jolloin saatavaa tuotetta ( $NaScF_4$ - $Na_3ScF_6$ ) voitaisiin käyttää Sc-Al -seosten valmistukseen elektrolyysillä. (Kaya et al. 2017)

Kayan et al. (2017) esittelemän prosessin kustannuksia arvioitiin vertailemalla tarvittavien reagenssien määrää ja skandiumin saostumista. Tutkimuksissa havaittiin, että  $MgO$  ja  $Na_2CO_3$  ovat kustannustehokkaampia reagensseja, kuin  $CaCO_3$ . Nikkeliä ja kobolttia liukeni vähiten  $MgO$ :ta käytettäessä. Myös  $Na_2CO_3$ :a pidettiin sopivana vaihtoehtona saostukseen. (Kaya et al. 2017)

Myös Wang et al. (2011) ovat raportoineet erilaisista skandiumin tuotantoprosesseista nikkeliateriitista. Eräs skandiumin erotusprosessi nikkeliateriista on myös patentoitu (Yakushiji et al. 1999). Prosessit ovat melko samankaltaisia kuin Kayan et al. (2017) esittelemä prosessi. Esikäsittelyssä paineistettu liuotus  $H_2SO_4$ :llä on nikkeliateriittia käyttäviä prosesseja

yhdistävä tekijä. Sen sijaan Wang et al. (2011) kertovat, että skandiumia on saostettu ja erotettu myös neutraloinnin ja pH-säätelyn avulla. Neste-nesteuutossa HDEHP vaikuttaisi kuitenkin olevan yleisesti käytetty reagenssi. Yakushiji et al. (1999) käyttivät prosessissaan myös MgO:ta ja Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:a pH:n säätöön. Näistä prosesseista ei ollut saatavilla kustannusarvioita. Ferizoğlu et al. (2016) mukaan myös ioninvaihdon käyttöä skandiumin erotuksessa neste-nesteuuton sijaan aiotaan tutkia.

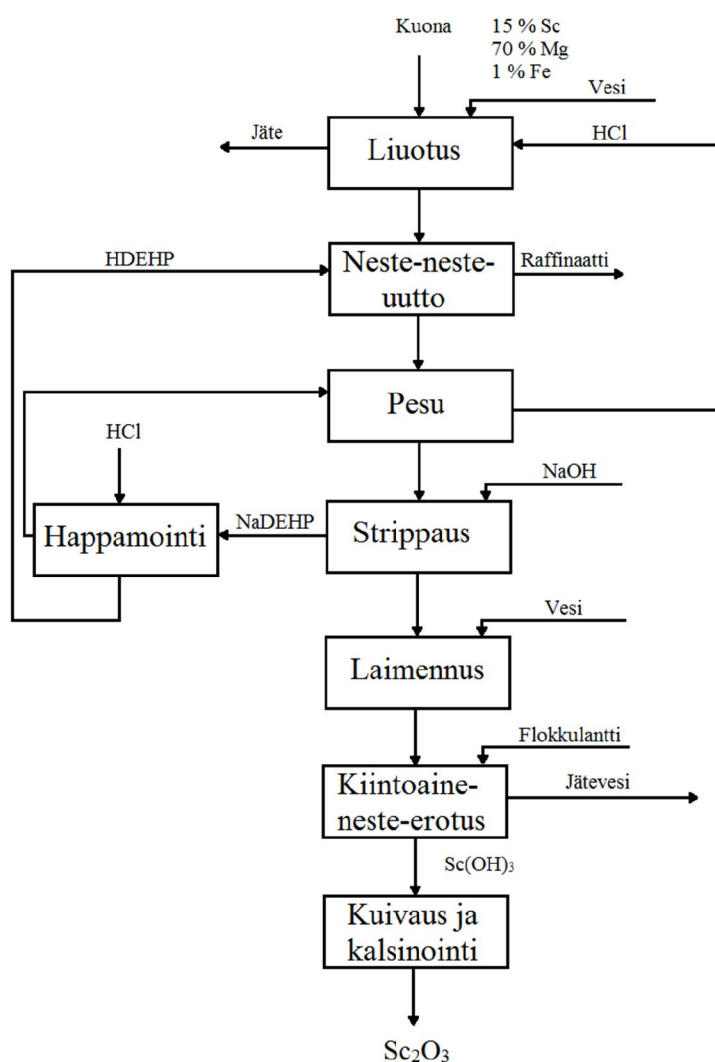
Kayan et al. (2017) kehittämä prosessi vastaa siis joiltain osin aiemmin kehitettyjä prosesseja, joissa skandiumia erotettiin nikkeliateriitista. Prosessin kerrotaankin perustuvan aiempien tutkimusten tuloksiin, mutta vielä ei ole tiedossa, onko tämä prosessi aiempia käyttökelpoisempi. Kaya et al. (2017) kertovat, ettei heidän kehittämänsä skandiumin erotusprosessi aiheuta haittaa nikkelin ja koboltin valmistusprosesseille. Prosessia on kuitenkin testattu vain erillisenä prosessina laboratoriossa ja raaka-aine oli synteettinen liuos eikä todellinen nikkeliateriitin jalostusprosessissa muodostunut liuos. Kayan et al. (2017) esittelemää prosessia täytyisi siis seuraavaksi tutkia koelaitosmittakaavassa jälkikäsittelemisen menetelmät huomioiden. Prosessin optimointi ja tarkemmat tulokset saannosta olisivat tarpeellisia, ennen kuin prosessia voidaan pitää kunnolla toteutuskelpoisena. Lisäksi skandiumin onnistunut erotus todellisesta prosessista saadusta raaka-aineesta varmistaisi prosessin toimivuutta.

### 5.3 Skandiumin valmistus kierrätysmateriaaleista

Tällä hetkellä skandiumia ei kierrätetä ollenkaan (Euroopan komissio 2017). Siksi onkin tärkeää huomioida jo kehitetyt prosessit, joilla skandiumia voitaisiin ottaa talteen kierrätysmateriaaleista. Tässä luvussa esitellään skandiumin valmistusprosesseja Mg-Sc -kuonasta sekä bauksiittiliete punaliejusta. Punalieju voisi olla suuren määränsä vuoksi huomattava skandiumlähde. Siksi skandiumin talteenottoprosesseja punaliejusta tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti. Kierrätysprosessit ovat EU-alueella merkittäviä myös siksi, että skandiumin valmistus kierrätysmateriaaleista voisi vähentää skandiumin tuontitarvetta.

### 5.3.1 Skandiumin valmistus metallikuonasta

Ditze ja Kongolo (1997) ovat tutkineet skandiumin valmistusprosesseja metallikuonasta ja -romusta. Prosessien raaka-aineina käytettiin magnesium- ja alumiinikuonaa tai -romua, jotka sisälsivät skandiumia. Tällaista kuonaa muodostuu esimerkiksi Mg-Sc- ja Al-Sc-seosten valmistuksessa. Prosessien tuloksia voidaan pitää merkittävinä, sillä skandiumin talteenottoaste oli lähes 100 %. Kehitettyjä prosesseja voisi käyttää sekä metallien kierrätyksessä että metallien jalostusprosessien sivutuoteprosesseina. (Ditze & Kongolo 1997) Ditzen ja Kongalon (1997) kehittämä skandiumin talteenotto prosessi Mg-Sc -kuonasta on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5 Skandiumin tuotantoprosessi Mg-Sc -kuonasta (Ditze & Kongolo 1997 mukailten)

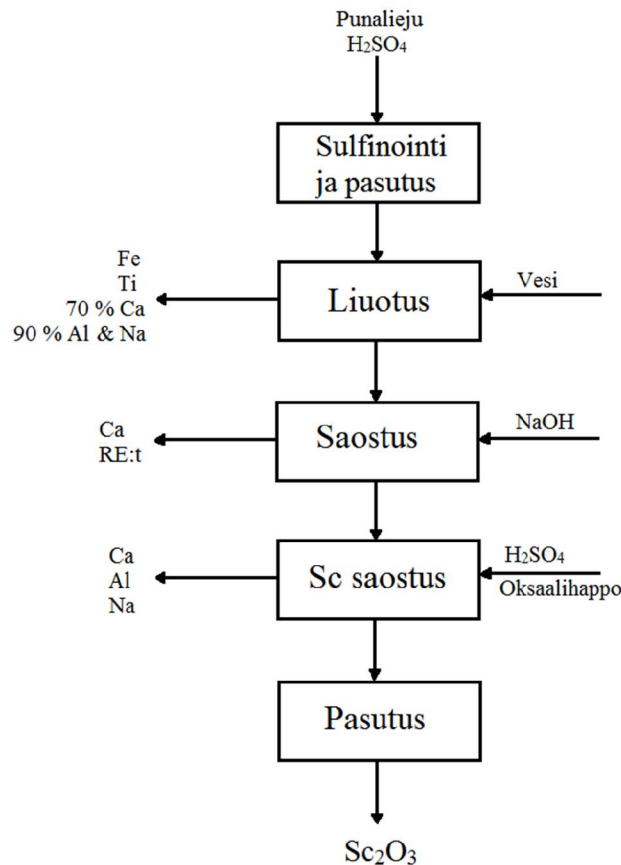
Kuvasta 5 nähdään, että Mg-Sc -kuonan erotusprosessin ensimmäinen vaihe on liuotus. Liuotuksessa käytettiin liuottimena suolahappoa. Neste-nesteuutossa käytettiin di(2-etyyliheksyyli)fosforihappoa (HDEHP). Strippauksessa käytettiin natriumhydroksidia, joka reagoi HDEHP:n kanssa NaDEHP:ksi vapauttaen skandiumin takaisin vesifaasiin. NaDEHP happamoitiin HCl:llä. Happamoinnissa HCl ja NaDEHP reagoivat, jolloin muodostui HDEHP:tä. Happamoinnin jälkeen HDEHP palautettiin prosessikiertoon. Myös suolahapon soveltuvuus strippaukseen testattiin, mutta tulokset eivät olleet hyviä. Kalsinointi tehtiin 700 °C lämpötilassa. Tuote sisälsi 64,5 % Sc, 34,6 % O, 0,5 % Mg ja 0,4 % Fe. Kaikkia epäpuhtauksia ei siis voitu erottaa tuotteesta, mutta Fe- ja Mg-pitoisuudet pienenevät huomattavasti syöttöön verrattuna. Skandiumin talteenottomäärä raaka-aineesta oli lähes 100 % laboratorioissa testatussa prosessissa. Prosessi Al-Sc -kuonaa käyttäen olisi samankaltainen, kuin Mg-Sc -kuonaa käytettäessä. (Ditze & Kongolo 1997)

Ditzen ja Kongolon (1997) esittelemä prosessi on siinä mielessä erityinen, ettei muita vastaavista raaka-aineista kehitettyjä skandiumin hydrometallurgisia tuotantoprosesseja löytynyt. Abisheva et al. (2017) ovat kuitenkin tutkineet harvinaisten maametallien erotusta keltaisen fosforin valmistusprosessissa ylijäävästä fosforikuonasta. Skandiumia saatiin erotettua kuonasta yhdessä muiden metallien kanssa, mutta prosessi ei keskittynyt skandiumin valmistukseen. (Abisheva et al. 2017)

Ditzen ja Kongolon (1997) kehittämä prosessi itsessään on kuitenkin melko tyypillinen hydrometallurginen valmistusprosessi. Skandiumin tuotantoprosesseissa vaaditaan usein monia erotusvaiheita haasteellisesti erotettavien epäpuhtauksien, kuten raudan, takia. Lisäksi HDEHP on yleisesti tunnettu ja halpa uuttoreagenssi ja NaOH:ta on tyypillisesti käytetty strippauksessa skandiumin erotusprosessissa. Prosessi vaikuttaa lupaavalta saannon ja tuotteen puhtauden kannalta. Lisäksi raaka-aineet voisivat olla ympäri maailmaa hyödynnettävissä Al-Sc - ja Mg-Sc -seosten yleisyyden vuoksi. Prosessia testattiin synteettiselle Al-Sc -liuokselle ja teollisuudesta saadulle Mg-Sc -kuonalle, muttei kierrätysmetalleille. Prosessin toimivuus kierrätysmetallin käyttöön tulisi siis varmistaa. Kyseistä prosessia ei tiettävästi ole testattu suuremmissa mittakaavassa. Se voisikin siis olla askel prosessin optimoimiseksi teollisuuteen sopivaksi.

### 5.3.2 Skandiumin valmistus punaliejusta

Narayanan et al. (2018) ovat kehittäneet prosessin skandiumin valmistukseen bauksiittilietteestä. Prosessin suunnittelussa on huomioitu reagenssien kulutus ja hinta sekä optimoitu saanto. Tekijöidensä mukaan kehitelty prosessi soveltuu edeltäjiään paremmin skandiumin laajempaan tuotantoon kustannustehokkuutensa vuoksi. Myös muiden harvinaisten maametallien talteenotto sivuvirroista olisi mahdollista. Tämä skandiumin valmistusprosessi bauksiittilietteestä on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6 Skandiumin tuotantoprosessi bauksiittiliete punaliejusta (Narayanan et al. 2018 mukaillen)

Kuvan 6 prosessissa käytettiin raaka-aineena jamaikalaisista bauksiittilietettä, jonka Sc-pitoisuus oli 55 ppm. Bauksiittiliete esikäsiteltiin sulfinoimalla se ensin  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :n avulla ja sitten pasuttamalla  $700\text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa. Liuotuksessa käytettiin apuna kuulamylyä, jonka kerrotaan nopeuttaneen liuotusprosessia. Liuottimena käytettiin vettä, johon liukenivat kaikki punaliejun



sisältämät harvinaiset maametallit. Saostuksessa pH nostettiin arvosta 3,57 arvoon 8,00 NaOH:n avulla. Saostuksessa saostui suurin osa liuoksessa olleista epäpuhtauksista. Seuraavaksi skandium erotettiin lopuista epäpuhtauksista saostamalla  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :n avulla. Saostettu skandiumoksalaatti muutettiin skandiumoksidiksi pyrometallurgisesti (pasutus tai kalsinointi). Prosessin lopullinen  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -saanto oli 75 %. (Narayanan et al. 2018)

Narayanan et al. arvioivat prosessin kannattavuutta teollisuusmittakaavassa Monte Carlo -analyysillä. Analyysin perusteella prosessia pidettiin kannattavana jo pelkän skandiumin tuotannolla. Muiden harvinaisten maametallien tuotannon vaikutusta kannattavuuteen ei arvioitu. (Narayanan et al. 2018) On kuitenkin huomioitava, ettei prosessia ole testattu koelaitosmittakaavassa. Lisäksi laboratoriossa testatun prosessin lopputuotteen puhtautta ei kerrottu tarkasti, mutta kannattavuusanalyysissä puhtaudeksi oletettiin 99 %.

Wang et al. (2013) ovat tarjonneet toisenlaisen prosessivaihtoehdon skandiumin tuotantoon bauksiittilietteestä. Aluksi 54 ppm skandiumia sisältänyt australialainen punaliejujauhe liuotettiin  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :n avulla. Liuotuksen jälkeen seurasi kaksi neste-nesteuuttoprosessia, joissa erotettiin epäpuhtauksia vaiheittain. Ensimmäisessä uutossa käytettiin liuottimena Primene JMT -kemikaalia (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-dekametyylidekyyliamiini), jolla erotettiin zirkonium ja titaani. Toisessa uutossa skandium erotettiin HDEHP/TBP -liuoksen avulla. Uuttoprosessien jälkeen seurasi raudan ja titaanin pesu liuoksesta  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :lla ja  $\text{H}_2\text{O}_2$ :lla. Pesun jälkeen liuos stripattiin NaOH:n avulla. Strippauksesta palautettiin HDEHP/TBP takaisin prosessikiertoon. Strippauksen jälkeen liuoksessa ollut  $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$  saostettiin ja suodatettiin  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ :ksi.  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  liuotettiin hapon avulla  $\text{Sc}^{3+}$  -ioniksi, joka edelleen saostettiin  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :llä  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ :ksi. Tuote käsiteltiin kalsinoinnilla, jonka jälkeen saatiin 99 % puhdasta  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :a. Prosessia testattiin vain laboratoriossa eikä prosessissa käytetyn kalsinoinnin lämpötilaa kerrottu. (Wang et al. 2013)

Monet skandiumin valmistukseen bauksiittilietteestä liittyvät tutkimukset keskittyvät sopivien liuottimien, uuttoreagenssien ja erotusmenetelmien löytämiseen. Loppuun asti kehiteltyjä prosesseja ei ole saatavilla suuria määriä, mutta bauksiittilietteen liuotusprosessin optimointia on tutkittu paljon. Ochsenkühn-Petropulu et al. (1995) ovat tutkineet HCl:n ja HDEHP:n käyttöä liuottimina hyvin tuloksin. Li, G. et al. (2018) puolestaan totesivat fosforihapon ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) olevan

parempi liuotin, kuin yleisemmin käytetyt HCl, HNO<sub>3</sub> ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Li, G. et al. 2018). Roosen et al. (2016) ovat selvittäneet hybridimateriaalien käyttöä skandiumin erotukseen HNO<sub>3</sub>:een liuotetusta punaliejusta. Tällaisia hybridimateriaaleja ovat eri tavoin funktionalisoidut kitiinisilikat. Myös ioninvaihtoa on kokeiltu skandiumin erottamiseen punaliejusta, mutta Liun ja Lin (2015) mukaan se ei ole taloudellisesti järkevää tavanomaisilla hartseilla epäpuhtauksien, kuten raudan, alumiinin ja titaanin, aiheuttaman kontaminaation vuoksi. (Ochsenkühn-Petropoulou et al. 2002; Liu & Li 2015).

Narayananin et al. (2018) kehittämä prosessi siis eroaa muista bauksiittilietteä käyttävistä prosesseista sekä esikäsitteily- että jälkikäsitteilymenetelmiltään. Myös pelkän veden käyttö liuottimena on harvinaista skandiumin valmistusprosesseissa. Prosessi on yksinkertaisempi kuin muut skandiumin erottamiseen bauksiittilietteestä kehitetyt prosessit. Muista prosesseista eroavat esikäsitteily- ja jälkikäsitteilymenetelmät voivat olla syy siihen, ettei epäpuhtauksien erottamiseen tarvittu niin montaa erotusvaihetta ja vesi sopi liuottimeksi. Myös Onghena et al. (2017) ovat tutkineet sulfinoinnin ja pasutuksen vaikutusta skandiumin erottamiseen bauksiittilietteestä. Sulfinointi ja pasutus helpottivat epäpuhtauksien erottamista bauksiittilietteestä. Ilman pyrometallurgisia yksikköprosesseja hydrometallurgiset prosessit vaativatkin yleensä useampia erotusvaiheita. Skandiumin erottamisen helpotuttua prosessissa vaadittavien reagenssien määräkin oli pienempi, mikä lisää prosessin kannattavuutta. (Onghena et al. 2017)

Vaikuttaisi siis siltä, että skandiumin tuotanto bauksiittilietteestä on taloudellisesti järkevämpää tehdä pyro- ja hydrometallurgisia yksikköprosesseja yhdistämällä. Pelkästään hydrometallurgisillakin menetelmillä voidaan saavuttaa hyvä saanto ja korkea tuotteen puhtaus, mutta se vaatii useita erotusvaiheita ja enemmän reagensseja, jotka nostavat prosessin kustannuksia. Toisaalta pasutuksenkin tiedetään olevan verrattain kallis prosessi ja lämmityksen takia se vaatii paljon energiaa (Gill 1980). Erilaisten prosessien kannattavuutta pitäisi siis vielä vertailla tarkemmin. Lisäksi pasutuksessa erotettujen kaasujen käsittelymenetelmiä ei mainittu Narayananin et al. (2018) eikä Onghenanin et al. (2017) kuvaamissa prosesseissa, vaikka kaasun käsittely saattaa vaatia useita puhdistusprosesseja. Ennen kuin näitä sekä pyro- että hydrometallurgisia menetelmiä hyödyntäviä prosesseja voidaan pitää täysin toteutuskelpoisina teollisuudessa, sivuvirtojen käsittely ja ympäristötekijät on huomioitava tarkemmin.

## 5.4 Skandiumin erotustutkimuksen ja tuotannon nykytilanne sekä tulevaisuuden näkymät

Kiina on maailman suurin skandiumin tuottaja. Ei siis ole ihme, että myös suurin osa tunnetuista teollisuudessa käytettävistä skandiumin hydrometallurgisista tuotantoprosesseista sijoittuu Kiinaan. Kiinassa tuotetaan skandiumia hydrometallurgisesti harvinaisten maametallien esiintymistä ja titaanidioksidin tuotantoprosessin sivutuotteena. Pohjois-Kiinassa Baoutoun kaupungissa tuotetaan skandiumia bastnäsiitista ja monatsiitista (Wang et al. 2011). Etelä-Kiinassa puolestaan tuotetaan skandiumia IARED-esiintymistä luvussa 5.1.1 esitetyn prosessin mukaisesti (Wang et al. 2011; Yang et al. 2013). Skandiumia tuotetaan titaanidioksidin tuotantoprosessin sivutuotteena prosessilla, joka on esitetty luvussa 5.2.1. Tietävästi skandiumia tuotetaan Kiinassa myös volframimalmien jalostusprosessien yhteydessä luvussa 5.2.2 esitetyn prosessin periaatteella. (Xu & Li 1996) Näiden prosessien lopputuotteen puhtautta ja saantoa vertaillaan taulukossa II. Tuloksia ei ollut saatavilla bastnäsiittia eikä monatsiittia raaka-aineena käyttävistä prosesseista.

Taulukko II Tunnettujen  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -tuotantoon käytettävien prosessien lopputuotteiden puhtaudet ja saannot sekä prosessikuvaukset (Wang et al. 2011; Xu & Li 1996)

Raaka-aine	Puhtaus (%)	Saanto (%)	Prosessikuvaus
IARED	99,99	- *	Liuotus $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , saostus $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , kalsinointi, liuotus (HCl), neste-nesteuutto (happo, iso-oktanol, sulfinoitu kerosiini), puhdistus ja strippaus (HCl)
TiO <sub>2</sub> :n valmistuksessa muodostunut rikkihappoliuos	96,50	87,50	Neste-nesteuutto (HDEHP, TBP, kerosiini), strippaus (NaOH)
Volframijäännös	99,00	85,00	Liuotus (HCl), neste-nesteuutto (HDEHP, kerosiini, sekundäärinen oktanoli), pesu (HCl), strippaus (NaOH), liuotus (HCl, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), kuivaus

\* tieto ei ole saatavissa

Taulukosta II nähdään, että teollisuudessa skandiumin tuotantoon käytettävien prosessien lopputuotteiden puhtaudet ja saannot ovat korkeat. IARED-esiintymästä valmistetaan korkean

puhtausasteen skandiumoksidia, mutta saantoa ei tunneta. Titaanidioksidin sivutuotteena valmistetun skandiumoksidin puhtaus on pienin, mutta saanto on korkeampi, kuin volframijäännöstä käytettäessä. Kuitenkin myös volframijäännöksestä valmistetun skandiumoksidin saanto on hyvä ja tuote melko puhdasta. Yleisesti prosessin kannattavuus on sitä parempi, mitä puhtaampaa tuote on ja mitä korkeampi prosessin saanto on. Oletettavasti nämä seikat ovatkin osaltaan vaikuttaneet siihen, miksi juuri näitä prosesseja käytetään jo skandiumin tuotannossa.

Teollisuudessa käytettävät prosessit ovat luultavasti valikoituneet niiden kustannustehokkuuden, yksinkertaisuuden ja pääprosessin kanssa yhteensopivuuden mukaan. Raaka-aineen ja reagenssien saatavuus ja hinta sekä tarvittavien erotusprosessien määrä vaikuttavat prosessin kustannustehokkuuteen. Myös tarvittavan laitteiston hinta vaikuttaa investoinnin kannattavuuteen. Tämän takia esimerkiksi reagenssivalintoihin on kiinnitettävä huomiota prosesseja kehitettäessä. Sivutuoteprosesseja voidaan ottaa käyttöön vain silloin, jos sivutuoteprosessi ei aiheuta liian suurta haittaa pääprosessille. Skandiumin tuotantokustannukset vaikuttavat myös käytettävien raaka-aineiden valintaan, jos vaihtoehtoina olevien raaka-aineiden saatavuus on hyvä. Tästä hyvä esimerkki on se, että Kiinassa skandiumia valmistetaan enemmän IARED-esiintymistä kuin bastnäsiitista tai monatsiitista, koska IARED-prosessi on yksinkertaisempi ja siten myös taloudellisesti kannattavampi (Yang et al. 2013).

Vaikkei USA:ssa tuotettu skandiumia vuonna 2016, kolmella tuotantolaitoksella kerrotaan olevan mahdollisuudet skandiumin tuotantoon rajoitetulla kapasiteetilla. Nämä tuotantolaitokset ovat Ames Iowassa, Tolleson Arizonassa ja Urbana Illinoisissa. Tuotantolaitoksilla voidaan valmistaa skandiumia harkkoina tai tislattuna metallina, mutta raaka-aineista tai käytetyistä prosesseista ei ole saatavilla tietoa. (U.S. Geological Survey 2017)

Tällä hetkellä Kiina ja Venäjä ovat skandiumin suurimpia tuottajamaita, mutta tilanne saattaa muuttua seuraavien vuosikymmenien aikana. Skandiumin tuotantomahdollisuuksia Euroopassa saatavilla olevista raaka-aineista on tutkittu kiihtyvään tahtiin. EU tutkii SCALE-projektissa mahdollisuuksia tuottaa skandiumia Euroopassa. Tutkimusta tehdään vuosina 2016-2020. Tavoitteena on kartoittaa tapoja, joilla skandiumia voitaisiin tuottaa Euroopassa teollisuusjätteistä, kuten bauksiittilietteestä. Tutkimuksessa on mukana useita eurooppalaisia

yliopistoja ja korkeakouluja. (Euroopan komissio 2016) Australialainen yritys Clean TeQ puolestaan kertoi vuonna 2016 tutkivansa skandiumin tuotantoa koelaitosmittakaavassa ioninvaihtoon perustuvalla menetelmällä (ALS Metallurgy 2016).

Geologian tutkimuskeskuksen 2008-2010 suorittamien tutkimusten mukaan Suomessa Rautalammin Kiviniemessä on Sc-Zr-Y -esiintymä. Esiintymässä Sc-pitoisuus oli keskimäärin 163 g/t, Zr-pitoisuus 1726 g/t ja Y-pitoisuus 81 g/t. Itä-Suomen yliopistossa on tutkittu tapoja, joilla esiintymän skandium saataisiin erotettua tehokkaasti muista metalleista. (Halkoaho & Niskanen 2015) Kanadalainen kaivosyhtiö Scandium International Mining Corp. on varannut alueen selvittääkseen esiintymän ominaisuuksia ja kaivostoiminnan mahdollisuuksia Kiviniemessä (Scandium International Mining Corp 2017). On siis mahdollista, että tulevaisuudessa skandiumia tuotettaisiin Suomessa.

Tällä hetkellä skandiumin talteenottoon liittyvä tutkimus keskittyy pitkälti aiemmin suunniteltujen prosessien kehittämiseen ja yksittäisten prosessivaiheiden optimointiin. Näitä ovat esimerkiksi sopivien reagenssien ja niiden määrän optimointi sekä uudenlaisten reagenssien, kuten aiemmista eroavien ioninvaihtohartsien, sovittaminen aiemmin kehitettyihin prosessivaiheisiin. Tulevaisuuden tutkimus keskittyy skandiumin tuotantoprosessien jälkikäsitelymenetelmiin ja erotusmenetelmien tehokkuuden arviointiin. Myös ympäristökuormituksen arviointi sekä sivutuoteprosessien ja kierrätysmateriaalien osuus tutkimuksissa on lisääntynyt kiertotalousajattelun myötä. Jo nyt on tutkittu prosessijätteiden ja metallikuonan ja -romun hyödyntämismahdollisuuksia skandiumin tuotannossa. Tulevaisuudessa myös elektroniikkaromu saattaisi olla skandiumin erotustutkimuksessa huomioitu kierrätysmateriaali.

## 6 Johtopäätökset

Tämän työn tavoitteena oli luoda yleiskuva skandiumin hydrometallurgisista tuotantoprosesseista kirjallisuudesta löytyneiden tulosten perusteella. Erilaisia raaka-aineita hyödyntäviä tuotantoprosesseja esiteltiin ja vertailtiin. Lisäksi avattiin skandiumin erotustutkimuksen ja tuotannon nykytilaa sekä tulevaisuuden näkymiä.

Skandiumin hydrometallurgisia tuotantoprosesseja on kehitetty jo vuosikymmeniä. Tuotantoprosessien tutkimus ja kehitys on kuitenkin entistä ajankohtaisempi aihe skandiumin saatavuuden heikennyttyä ja käyttökohteiden lisääntyttyä. Skandiumia voidaan tuottaa malmeista, sivutuotteena muiden metallien jalostuksen yhteydessä sekä prosessijätteistä. Skandiumin erotus raaka-aineista hydrometallurgisesti on perusteltua, sillä skandium esiintyy raaka-aineissa pienissä pitoisuuksissa. Eräissä prosesseissa pyrometallurgiset esi- tai jälkikäsittelymenetelmät, kuten pasutus ja kalsinointi, ovat kuitenkin vähentäneet tarvittavien erotusvaiheiden määrää ja auttaneet saavuttamaan puhtaamman lopputuotteen. Pyro- ja hydrometallurgisten menetelmien yhdistäminen on laskenut prosessikustannuksia, mikä parantaa prosessien kannattavuutta. Tämä todettiin vertaillen prosesseja, joissa skandiumia erotettiin punaliejusta.

Skandiumin hydrometallurgisille tuotantoprosesseille on yhteistä epäpuhtauksien erottamisen vaikeus, ja siihen vaaditaan usein monivaiheisia erotusprosesseja ja useita reagensseja. Yleisimpiä erotusmenetelmiä ovat neste-nesteuutto, ioninvaihto ja saostaminen. Elektrolyysin käyttö ei vaikuta olevan kovin yleistä skandiumin tuotantoprosesseissa. Sen sijaan jälkikäsittelymenetelmänä kalsinointi 700-900 °C lämpötilassa on melko yleisesti käytetty. Esitellyissä prosesseissa käytetyt reagenssit vaihtelivat sen mukaan, mistä raaka-aineesta skandiumia tuotettiin. Samaa raaka-ainetta hyödyntäneissä prosesseissa käytettiin usein samankaltaisia reagensseja ja erotusmenetelmiä. Myös aiemmista tutkimuksista poikkeavia prosessiratkaisuja, kuten erilaisia reagensseja ja niiden vaikutuksia prosessien saantoon, on selvitetty.

Useimpia esiteltyjä prosesseja on testattu vain laboratoriossa. Siksi koelaitosmittakaavan kokeilut voisivat olla seuraava vaihe prosessien optimoinnissa teollisuuteen sopiviksi. Myös yksikköprosessien optimointi sekä uusien prosessointitapojen innovointi ovat tärkeitä tulevaisuuden tutkimuksen aiheita. Prosessien suunnittelussa ja raaka-aineiden louhinnassa on viime vuosina keskitytty aiempaa enemmän ympäristötekijöihin. Prosessijätteiden loppusijoitus ja sivuvirtojen aiempaa kokonaisvaltaisempi hyödyntäminen lienevät siis suuremmassa roolissa tulevaisuuden tutkimuksessa. Myös esimerkiksi radioaktiivisuuden tutkiminen ja sen vähentäminen uraanimalmista tuotetusta skandiumista on tärkeää, jotta tuote olisi turvallinen ja sitä voisi käyttää riskittä.

Skandiumia tuotetaan tällä hetkellä pääosin Kiinassa ja Venäjällä. Myös Yhdysvalloissa tiedetään olevan tuotantolaitoksia, joissa voisi valmistaa skandiumia. EU tutkii parhaillaan skandiumin tuotantomahdollisuuksia Euroopassa teollisuusjätteistä, kuten punaliejusta. Jo käytössä olevat skandiumin tuotantoprosessit ovat kustannustehokkaita ja riittävän yksinkertaisia ollakseen kannattavia teollisuusmittakaavan tuotannossa. Käytössä olevat tunnetut tuotantoprosessit ovat skandiumin tuotanto IARED-esiintymistä ja harvinaisten maametallien malmeista, sekä skandiumin tuotanto titaani- ja volframimalmien sivutuotteena. Sivutuoteprosessit ja kierrätysraaka-aineiden käyttö tarjoavat mahdollisuuden tuottaa skandiumia alueilla, joissa skandiumipitoisia malmeja ei louhita. Ne myös hyödyntävät raaka-aineen ja prosessijäännökset pelkkää pääprosessia paremmin, jolloin prosessijätteeseen ei jää arvometalleja.

Skandiumin tuotanto punaliejusta on tällä hetkellä suosituin tutkimuskohde. Punaliejun suuri saatavuus ympäri maailmaa tekee siitä kiinnostavan raaka-aineen. Kuitenkin myös skandiumin valmistus sivutuotteena nikkeliateriitin jalostusprosessin yhteydessä on lupaava prosessivaihtoehto. Lisäksi baddeleyiitin poikkeuksellisen suuri skandiumipitoisuus lisäisi skandiumin tuotantomahdollisuuksia, mikäli toimiva tuotantoprosessi saadaan kehitettyä.

## 7 Lähteet

Abisheva, Z.S., Karshigina, Z.B., Bochevskaya, Y.G., Akcil, A., Sargelova, E.A., Kvyatkovskaya, M.N. and Silachyov, I.Y., 2017. Recovery of rare earth metals as critical raw materials from phosphorus slag of long-term storage. *Hydrometallurgy*, **173**, 271-282.

Ahmad, Z., 2003. The properties and application of scandium-reinforced aluminum. *JOM*, **55**(2), 35-39.

ALS Metallurgy, Jan 21, 2016, First Production of High Purity 99.9% Scandium Oxide at Clean TeQ Demonstration Plant residing at ALS Metallurgy Perth. [Viitattu 28.3.2018]. Saatavissa: <http://www.alsglobal.com/myals/news/2016/1/first-production-of-high-purity-scandium-oxide-at-clean-teq-demonstration>

Amin, A.S., 2016. Determination of scandium in monazite and environmental samples using cloud point extraction coupled with a spectrophotometric technique. *RSC Advances*, **6**(77), 73797-73804.

Azizi, D., Sarvaramini, A. and Larachi, F., 2017. Liquid-liquid mineral separation via ionic-liquid complexation of monazite and bastnäsite—An alternate route for rare-earth mineral beneficiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **520**, 301-323.

Brady, K., 2016. *Mining and metals and the circular economy*. London: International Council on Mining and Metals.

Chassé, M., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y. and Calas, G., 2017. Scandium speciation in a world-class lateritic deposit. *Geochemical Perspectives Letters*, **3**(2), 105-114.

Che Nor Aniza, C.Z.B Wadeah, M.A.A., Amran, A.M. and Mohd Izzat Fahmi, M.R., 2016. Production Of Rare Earth Elements From Malaysian Monazite By Selective Precipitation. *Malaysian Journal of Analytical Science*, **20**(1), 44-50.

Ditze, A. and Kongolo, K., 1997. Recovery of scandium from magnesium, aluminium and iron scrap. *Hydrometallurgy*, **44**(1), 179-184.

Euroopan komissio, Nov 14, 2016, SCALE: Production of Scandium compounds and Scandium Aluminum alloys from European metallurgical by- products [Viitattu 14.2.2018]. Saatavissa: [https://cordis.europa.eu/project/rcn/206331\\_en.html](https://cordis.europa.eu/project/rcn/206331_en.html).

Euroopan komissio, 2017. *Study on the review of the list of critical raw materials, Critical Raw Materials Factsheets*. Luxembourg: Publications Office of the European Union. ISBN: 978-92-79-72119-9.



Ferizoğlu, E., Kaya, Ş and Topkaya, Y., 2016. Recovery of Scandium from Lateritic Nickel Ores, *18th International Metallurgy & Materials Congress 2016*, 736-739.

Gill, C.B., 1980. *Nonferrous extractive metallurgy*. New York: Wiley. ISBN: 0-471-05980-3 inbunden.

Habashi, F., 2013. Extractive metallurgy of rare earths. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **52**(3), 224-233.

Habashi, F., 1999. *Textbook of hydrometallurgy*. 2nd edn. Sainte-Foy: Métallurgie Extractive. ISBN: 2980324779.

Halkoaho, T. and Niskanen, M., 2015. *Tutkimustyöselostus Rautalammin kunnassa valtausalueella Kiviniemi 1 (kaivosrekisterinumero 8777/1) suoritetuista skandium- ja zirkoniumesiintymätutkimuksista vuosina 2008-2010*. Geologian tutkimuskeskus. Valtauseraportti.

Hartley, C.J., Hazen, W.W., Baughman, D.R., Bemelmans, C.M.A., Belits, B.F., Lanyk, T.J., Porter, B.F., Liao, L., McAllister, J. and Yang, M., 2014. *Methods of Recovering Scandium from Titanium Residue Streams*. Patent number: US 2014/0193317 A1.

Hendrick, J.B., 1998. Mineral commodity summaries 1998: Scandium. U.S. Geological Survey.

Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Rajesh Kumar, J., Yoo, K. and Lee, J.Y., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, **165**, 2-26.

Kalashnikov, A.O., Yakovenchuk, V.N., Pakhomovsky, Y.A., Bazai, A.V., Sokharev, V.A., Konopleva, N.G., Mikhailova, J.A., Goryainov, P.M. and Ivanyuk, G.Y., 2016. Scandium of the Kovdor baddeleyite–apatite–magnetite deposit (Murmansk Region, Russia): Mineralogy, spatial distribution, and potential resource. *Ore Geology Reviews*, **72**, 532-537.

Kaya, Ş and Topkaya, Y.A., 2016. Chapter 11 - Extraction Behavior of Scandium From a Refractory Nickel Laterite Ore During the Pressure Acid Leaching Process. *Rare Earths Industry*. 171-182.

Kaya, Ş, Dittrich, C., Stopic, S. and Friedrich, B., 2017. Concentration and Separation of Scandium from Ni Laterite Ore Processing Streams. *Metals*, **7**(12), 557.

Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Lee, J.Y., Kumar, J.R. and Kumar, V., 2015. Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 696-703.

Lebedev, V., 2007. Extraction and refining of scandium upon the processing of baddeleyite concentrates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **41**(5), 718-722.

- Lebedev, V., Lokshin, E., Mel'nik, N., Shchur, T. and Popova, L., 2004. Possibility of Integrated Processing of the Baddeleyite Concentrate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **77**(5), 708-710.
- Li, D., Zuo, Y. and Meng, S., 2004. Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method. *Journal of Alloys and Compounds*, **374**(1), 431-433.
- Li, G., Ye, Q., Deng, B., Luo, J., Rao, M., Peng, Z. and Jiang, T., 2018. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues. *Hydrometallurgy*, **176**, 62-68.
- Li, Y., Li, Q., Zhang, G., Zeng, L., Cao, Z., Guan, W. and Wang, L., 2018. Separation and recovery of scandium and titanium from spent sulfuric acid solution from the titanium dioxide production process. *Hydrometallurgy*, Accepted manuscript
- Liu, Z. and Li, H., 2015. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review. *Hydrometallurgy*, **155**, 29-43.
- Mashkovtsev, M., Botalov, M., Smyshlyaev, D., Pajarre, R., Kangas, P., Rychkov, V. and Koukkari, P., 2016. Pilot-scale recovery of rare earths and scandium from phosphogypsum and uranium leachates. *E3S Web of Conferences*, **8**, 1-10.
- Mineral Prices, 31.12., 2017, Mineral Prices. [Viitattu 30.3.2018].  
Saatavissa: <http://mineralprices.com/>
- Molchanova, T.V., Akimova, I.D., Smirnov, K.M., Krylova, O.K. and Zharova, E.V., 2017. Hydrometallurgical methods of recovery of scandium from the wastes of various technologies. *Russian Metallurgy*, **2017**(3), 170.
- Moore, J.D. and Schiff, N.N., 1964. *Process for Separating Scandium from Mixtures Containing Scandium and Thorium Values*. Patent number: 3146063.
- Narayanan, R.P., Kazantzis, N.K. and Emmert, M.H., 2018. Selective Process Steps for the Recovery of Scandium from Jamaican Bauxite Residue (Red Mud). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **6**(1), 1478-1488.
- Nie, H., Wang, Y., Wang, Y., Zhao, Z., Dong, Y. and Sun, X., 2018. Recovery of scandium from leaching solutions of tungsten residue using solvent extraction with Cyanex 572. *Hydrometallurgy*, **175**, 117-123.
- Ochsenkühn-Petropoulou, M.T., Hatzilyberis, K.S., Mendrinou, L.N. and Salmas, C.E., 2002. Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**(23), 5794-5801.

Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T. and Parissakis, G., 1995. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method. *Analytica Chimica Acta*, **315**(1), 231-237.

Onghena, B., Borra, C.R., Van Gerven, T. and Binnemans, K., 2017. Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Separation and Purification Technology*, **176**, 208-219.

Pihkala, J., 2007. *Prosessitekniiikan yksikköprosessit*. 3. painos. Helsinki: Hakapaino Oy. ISBN: 952-13-1820-1.

Power, G., Gräfe, M. and Klauber, C., 2011. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, **108**(1), 33-45.

Riistama, K., Laitinen, J. and Vuori, M., 2003. *Suomen kemianteollisuus*. 5. painos. Helsinki: Chemas. ISBN: 952-9597-54-1.

Roosen, J., Van Roosendael, S., Borra, C.R., Van Gerven, T., Mullens, S. and Binnemans, K., 2016. Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosansilica hybrid materials. *Green Chemistry*, **18**(7), 2005-2013.

Rosenqvist, T., 1974. *Principles of extractive metallurgy*. New York: McGraw-Hill. ISBN: 0-07-053847-6.

Sarapää, O., Ahtola, T., Al-Ani, T., Kärkkäinen, N., Lahti, S., Laxström, H., Lehtonen, M., Torppa, A. and Turunen, P., 2010, *Hi-tech metallien globaalit varannot, tuotanto ja käyttö sekä Suomen potentiaali*, Geologian tutkimuskeskus.

Satyanarayana, K., Durani, S. and Ramanaiah, G.V., 1998. Determination of scandium in geological materials, rare earth minerals and niobate/tantalate-type of samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after solvent extraction/acid hydrolysis separation. *Analytica Chimica Acta*, **376**(3), 273-281.

Scandium International Mining Corp, 25.9.2017, Scandium International Secures Scandium Exploration Property in Finland. [Viitattu 14.2.2018]. Saatavissa: <http://www.scandiummining.com/s/newsreleases.asp?ReportID=803601>.

Shalomeev, V.A., Lysenko, N.A., Tsivirko, E.I., Lukinov, V.V. and Klochikhin, V.V., 2008. Structure and properties of magnesium alloys with scandium. *Metal Science and Heat Treatment*, **50**(1), 34-37.

Smirnov, A., Titova, S., Rychkov, V., Bunkov, G., Semenishchev, V., Kirillov, E., Poponin, N. and Svirsky, I., 2017. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **312**(2), 277-283.

U.S. Geological Survey, 2017. Mineral commodity summaries 2017.

Van Nguyen, N., Iizuka, A., Shibata, E. and Nakamura, T., 2016. Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions. *Hydrometallurgy*, **165**(1), 51-56

Virolainen, S., 19.4.2018 (2018a). Henkilökohtainen tiedoksianto. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Virolainen, S. 2018b. Hydrometallurgy: Ion exchange. Kurssimateriaali. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Wang, W., Pranolo, Y. and Cheng, C.Y., 2011. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review. *Hydrometallurgy*, **108**(1), 100-108.

Wang, W., Pranolo, Y. and Cheng, C.Y., 2013. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Separation and Purification Technology*, **108**, 96-102.

World Aluminium and European Aluminium, 2015. Bauxite Residue Management - Best Practice.

Xu, S. and Li, S., 1996. Review of the extractive metallurgy of scandium in China (1978-1991). *Hydrometallurgy*, **42**(3), 337-343.

Yakushiji, H., Murai, K. and Kimura, A., 1999. *Process for recovering scandium from nickel-containing oxide ore*. Patent number: GR3030943TT3.

Yang, X.J., Lin, A., Li, X., Wu, Y., Zhou, W. and Chen, Z., 2013. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development*, **8**, 131-136.

Zhang, N., Li, H., Cheng, H. and Liu, X., 2017. Electron probe microanalysis for revealing occurrence mode of scandium in Bayer red mud. *Rare Metals*, **36**(4), 295-303.

Zhang, P., You, S., Zhang, L., Feng, S. and Hou, S., 1997. A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide. *Hydrometallurgy*, **47**(1), 47-56.