

Tekniikan kandidaatintyö

Hydrometallurgisten yksikköprosessien vertailu harvinaisten maametallien talteenotossa fosforihapon valmistusprosessin sivutuotteista

Lappeenranta 2021

Antti Tolvanen

LUT-yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Antti Tolvanen

Hydrometallurgisten yksikköprosessien vertailu harvinaisten maametallien talteenotossa fosforihapon valmistusprosessin sivutuotteista

Kandidaatintyö

2021

Työn tarkastaja: Dosentti, TkT Sami Virolainen

Työn ohjaaja: Dosentti, TkT Sami Virolainen

Pvm. 16.5.2021

TIIVISTELMÄ

LUT-Yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Antti Tolvanen

Hydrometallurgisten yksikköprosessien vertailu harvinaisten maametallien talteenotossa fosforihapon valmistusprosessin sivutuotteista

Kandidaatintyö

Kevät 2021

34 sivua, 8 taulukkoa, 5 kuvaa

Hakusanat: harvinaiset maametallit, fosfokipsi, liuotus, neste-nesteuutto, resin-in-leach, ioninvaihto

Harvinaiset maametallit ovat lantanoidien, skandiumin ja yttriumin muodostama alkuaineryhmä, jotka ovat välttämättömiä useissa nykyaikaisen pitkälle kehittyneen teknologian sovelluksissa. Harvinaisten maametallien suurin tuottajavaltio on Kiina, eikä rikkaita esiintymiä länsimaissa juurikaan ole. Harvinaisista maametalleista kierrätetään vain noin prosentti, joten näiden metallien saatavuus on tulevaisuudessa länsimaissa hyvin hataralla pohjalla.

Fosfokipsi on fosforihapon sivutuotteena syntyvää kiintoainesta, jota syntyy maailmalla arvioiden mukaan noin 280 miljoonaa tonnia vuodessa. Fosfokipsi sisältää pieniä määriä harvinaisia maametalleja, joten sen hyödyntäminen voisi auttaa turvaamaan harvinaisten maametallien saatavuuden myös tulevaisuudessa. Harvinaisten maametallien talteenottoa on tutkittu erilaisilla perinteisillä hydrometallurgisilla menetelmillä, kuten liuotus ja saostus, laajimmin käytetty neste-nesteuutto, ioninvaihto, sekä nykyaikana yleistynyt resin-in-leach-menetelmä, joka yhdistää liuotuksen ja ioninvaihdon. Tässä kirjallisuustyössä tarkastellaan eri menetelmiä harvinaisten maametallien talteenottoon fosfokipsistä.

Menetelmistä tarkasteltiin eri tutkimuksissa saatujen tuotteiden puhtauksia, kokeiden kokonaisuusantoja harvinaisten maametallien suhteen, sekä prosessimenetelmien yleistä soveltuvuutta kyseiseen prosessiin. Menetelmiä vertailtiin keskenään myös ympäristönäkökulma ja energiankulutus huomioiden. Tehokkaimmaksi menetelmäksi osoittautui neste-nesteuutto, mutta resin-in-leach todettiin erittäin potentiaaliseksi menetelmäksi neste-nesteuuton korvaajana.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	3
2 HARVINAISET MAAMETALLIT	4
2.1 Harvinaisten maametallien ominaisuudet ja esiintyvyys	5
2.2 Harvinaisten maametallien käyttökohteet	7
3. HARVINAISTEN MAAMETALLIEN PERINTEISIMMÄT TALTEENOTTOMENETELMÄT FOSFORIHAPON VALMISTUKSEN SIVUTUOTTEISTA	8
3.1 Liuotus ja selektiivinen saostus	8
3.2 Neste-nesteuutto	10
3.3 Ioninvaihto ja ioninvaihtokromatografia	13
4. RESIN-IN-LEACH HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTOMENETELMÄNÄ FOSFORIHAPON VALMISTUKSEN SIVUTUOTTEISTA	15
4.1 Liuottimet resin-in-leach prosessissa.....	18
4.2 Hartsit resin-in-leach-prosessissa	19
4.3 Eluointi resin-in-leachin jälkeen.....	21
5. HYDROMETALLURGISTEN MENETELMIEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET	21
5.1 Liuotus ja saostus -menetelmä.....	22
5.2 Neste-nesteuutto	23
5.3 Resin-in-leach	24
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	24
7. LÄHDELUETTELO	28

1 JOHDANTO

Harvinaiset maametallit (engl. *rare earth elements*, REE) ovat kemiallisesti ja fysikaalisesti hyvin keskenään samanlaisen 17 alkuainemetallin muodostama ryhmä. Ryhmään kuuluvat kaikki 15 lantanoidia lantaanista lutetiumiin järjestysluvuilla 57–71. Niiden lisäksi ryhmään kuuluvat skandium ja yttrium. Nimestään huolimatta REE-metallit eivät ole erityisen harvinaisia, vaan esiintyvät maankuoressa varsin yleisesti, mutta taloudellisesti kannattavia esiintymiä on erittäin vähän. REE-metallien suurimmat tuottajavaltiot ovat Kiina, Yhdysvallat, Australia sekä Myanmar. (U.S. Geological Survey 2020).

Harvinaisia maametalleja on käytetty teollisuudessa jo yli sadan vuoden ajan, mutta suurimpana edistysaskeleena voitaneen pitää 1960-luvulla kehitettyjä ensimmäisiä kestopagneetteja. Siitä saakka REE-metalleille on kehitetty uusia käyttötarkoituksia, ja tarve raaka-aineille on kasvanut moninkertaiseksi. Nykyisin REE-metalleja käytetään markkinoiden tehokkaimmissa kestopagneeteissa, esimerkiksi sähköautojen moottoreissa tai tuulivoimaloissa. Tämän lisäksi niitä käytetään pitkälle kehittyneessä teknologiassa, kuten erilaisissa optisissa laitteissa, katalyyttina kemianteollisuudessa ja ominaisuuksia parantavana komponenttina metalliseoksissa. (Bünzli & Pecharsky 2016.)

Harvinaisista maametalleista kierrätettiin vuonna 2018 vain noin 1 % (Jowitt et al. 2018). Koska yli 90 % tällä hetkellä tuotetuista harvinaisista maametalleista on peräisin Kiinasta (Bünzli & Pecharsky 2016), on niiden saatavuus länsimaissa epävarmalla pohjalla. Jo pelkästään sähkö- ja hybridautojen määrien uskotaan kasvavan seuraavan kymmenen vuoden aikana yli 300 % (Goodenough et al. 2018). Alonso et al. (2012) arvioivat yhden sähköauton sisältävän noin 0.44–1.00 kg REE-metalleja, ja IEA:n (2020) raportin mukaan sähköajoneuvoja myytiin vuonna 2019 yli 2.1 miljoonaa kappaletta. Tästä voidaan päätellä, että REE-metallien tarve tällä alalla tulisi kasvamaan useita tuhansia tonneja tulevina vuosina. REE-metallien kierrätys on erittäin työlästä, sillä tuotteet vaativat useita vaiheita epäpuhtauksien erottamiseksi (Jowitt et al. 2018). Tämän vuoksi on tärkeää löytää uusia keinoja turvata REE-metallien Aasian ulkopuolinen saatavuus myös tulevaisuudessa. Fosfokipsi (engl. *phosphogypsum*, PG) on eräs kaivosteollisuuden prosessissa syntyvä sivutuote, joka koostuu pääosin kalsiumsulfaatista, mutta sisältää alkuperästä riippuen noin 0.4–0.5 % REE-metalleja. Fosfokipsiä syntyy fosforihapon valmistusprosessissa, kun malmin kalsiumfluorofosfaatti reagoi rikkihapon kanssa vesiliuoksessa (Hammas-Nasri et al. 1988; Yahorava et al. 2016). Vuonna 2009 fosfokipsiä arvioitiin

syntyneen fosforihapon valmistuksen sivutuotteena jopa 280 miljoonaa tonnia (Yang et al. 2009).

1960-luvulla neste-nesteuutto syrjäytti ioninvaihdon metallien yleisimpänä erotusmenetelmänä ja on tähän päivään saakka ollut yksi suurimmista, mutta myös ympäristölle raskaimmista menetelmistä metallien erotuksessa (Gupta & Krishnamurthy 1992). Virolainen et al. (2019) ovat tutkineet REE-metallien erotusta fosfokipsistä resin-in-leach-menetelmällä, ja laboratorioko-keissa saadut tulokset ovat olleet lupaavia. RIL-menetelmä voisi siis olla tulevaisuudessa pääasiallinen menetelmä harvinaisten maametallien talteenottoon suuresta fosfokipsisivuvirrasta.

Tässä kirjallisuustyössä tarkastellaan tieteellisen kirjallisuuden avulla eri menetelmien käyttöä harvinaisten maametallien talteenottoon, fosfokipsistä ja osittain myös muista materiaaleista. Työssä vertaillaan eri menetelmiä keskenään ja pyritään esittämään mahdollisimman kannattavia ratkaisuja REE-metallien erotteluun sekä yleisesti, että juuri fosfokipsistä.

2 HARVINAISET MAAMETALLIT

Harvinaiset maametallit voidaan jakaa keskenään atomipainon ja kemiallisten samankaltaisuuksien perusteella kahteen ryhmään: kevyisiin (*Light Rare Earth Elements*, LREE) ja raskaisiin (*Heavy Rare Earth Elements*, HREE) (Taulukko I). Jako on kuitenkin yleensä etenkin järjestyslukuissa keskivaiheilla olevien europiumin ja gadoliniumin suhteen vain suuntaa antava ja niiden luokittelu riippuu usein näkökulmasta. Atomipainonsa suhteen yttrium kuuluisi kevyisiin maametalleihin, mutta kemiallisen käyttäytymisensä vuoksi luetaan yleensä raskaisiin (Gollock et al. 2017). Skandium jätetään yleensä luokittelematta kumpaankaan näistä kahdesta ryhmästä (Bünzli & Pecharsky 2016).

Taulukko I. Harvinaisten maametallien jako kevyisiin ja raskaisiin. (Golloch et al. 2017)

LREE		HREE	
Lantaani	La	Gadolinium	Gd
Cerium	Ce	Terbium	Tb
Praseodyymi	Pr	Dysprosium	Dy
Neodyymi	Nd	Holmium	Ho
Prometium	Pm	Erbium	Er
Samarium	Sm	Tulium	Tm
Europium	Eu	Ytterbium	Yb
		Lutetium	Lu
Ei luokiteltu		Yttrium	Y
Skandium	Sc		

2.1 Harvinaisten maametallien ominaisuudet ja esiintyvyys

Harvinaiset maametallit muistuttavat fysikaalisesti ja kemiallisesti hyvin paljon toisiaan, mikä tekee niiden erotuksesta hyvin haastavaa, esimerkiksi maametallien liukoisuudet eri aineisiin ja niiden kyky muodostaa komplekseja eroavat hyvin vähän toisistaan. Puhtaina aineina harvinaiset maametallit ovat hopeisen tai harmaan kiiltäviä, mutta pinta tahraantuu hapettumisen vuoksi hyvinkin nopeasti. Ne muodostavat helposti sidoksia vahvasti elektronegatiivisten aineiden, kuten hapen tai fluorin kanssa. Metalleille tyypillisesti niillä on myös suuri sähkönjohtavuus. (Voncken 2016.)

Harvinaiset maametallit esiintyvät useimmiten hapetusluvulla 3+, mutta cerium, europium, ytterbium ja samarium voivat esiintyä myös 2+ ja 4+ hapetusluvuilla. Luonnossa ne esiintyvät mineraaleissa, joissa voi olla useita muita saman ryhmän metalleja. Tästä poikkeuksena on prometium, jonka isotoopit ovat radioaktiivisia nopeilla puoliutumisajoilla, joten sitä ei käytännössä esiinny luonnossa ollenkaan. (Lucas et al. 2015; Voncken 2016.)

Yleisimmät louhitut REE-metalleja sisältävät mineraalit ovat bastnäsiitti, monatsiitti sekä ksenotiimi (Xie et al. 2014). REE-metallit esiintyvät näissä mineraaleissa pääosin oksideina. Vuonna 2019 yli 60 % harvinaisista maametalleista sisältävistä mineraaleista louhittiin Kiinassa. Muita merkittäviä REE-mineraalien tuottajavaltaioita ovat Yhdysvallat, Australia sekä

Myanmar. (U.S. Geological Survey 2020). REE-metallien valtiokohtaisia tuotantomääriä on esitetty Taulukossa II.

Taulukko II. REE-metallituotteen tuotantomaita ja -määriä vuonna 2019. (Mukaiillen U.S. Geological Survey 2020)

Valtio	Tuotanto vuonna 2019, tonnia
Yhdysvallat	26 000
Australia	21 000
Brasilia	1 000
Burma (Myanmar)	22 000
Burundi	600
Kiina	132 000
Intia	3 000
Madagaskar	2 000
Venäjä	2 700
Thaimaa	1 800
Vietnam	900
Yhteensä (pyöristetty)	210 000

Mineraalien koostumuksissa on eri tuotantomaiden välillä pieniä eroja (United States Bureau of Mines 1985). Kolmen eniten louhitun mineraalin suuntaa antavat osuudet REE-metallien suhteen on esitelty taulukossa III.

Taulukko III. Harvinaisten maametallien prosenttiosuudet eri mineraaleissa. (Mukaiillen: U.S. Geological Survey, 2017)

Metalli	Bastnäsiitti, Kiina, Bayan Obo, %	Monatsiitti, Australia, %	Ksenotiimi, Kiina, Kakkois-Guangdong, %
Y	-	0.76	59.3
La	23.0	23.9	1.20
Ce	50.0	47.6	3.00
Pr	6.20	5.16	0.60
Nd	18.5	18.1	3.50
Sm	0.80	2.44	2.20
Eu	0.20	0.53	0.20
Gd	0.70	1.09	5.00
Tb	0.10	0.09	1.20
Dy	0.10	0.25	9.10
Ho	-	0.03	2.60
Er	-	0.06	5.60
Tm	-	0.01	1.30
Yb	-	0.03	6.00
Lu	-	-	1.80

2.2 Harvinaisten maametallien käyttökohteet

Useat nykYTEknologian tuotteet riippuvat vahvasti harvinaisten maametallien saatavuudesta. REE-metalleille on lukuisia eri käyttökohteita usean eri teknologian ja teollisuuden osa-alueella ja tässä kappaleessa tarkastellaan yleisimpiä käyttökohteita ja niille tyypillisiä yksittäisiä metalleja. REE-metalleja käytetään pääosin kolmessa eri muodossa. Yksi REE-metallien käyttömuoto on puhtaana metallina erilaisissa metalliseoksissa, esimerkiksi kestopagneeteissa, akkuelektrodeina tai ominaisuuksia parantavana aineena magnesiumseoksissa. Toinen käyttömuoto on valmistaa REE-metalleista hapen kanssa oksideja, joita voidaan käyttää katalyytteina, valoa säteilevissä materiaaleissa, sekä optisissa laitteissa. Kolmas vaihtoehto on muodosta metalleista suoloja, kuten klorideja, nitraatteja tai fosfaatteja, joita voidaan käyttää polttomoottoriajoneuvojen katalyysaattoreissa tai esimerkiksi luminesoivissa materiaaleissa. Tämän lisäksi harvinaisia maametalleja käytetään lisääntyvässä määrin myös lääketieteen sovelluksissa, kuten magneettikuvantamisessa tai leikkauslasereissa. Lucas et al. (2015) esittämä arvio REE-metallien käytön jakautumisesta on esitelty taulukossa IV.

Taulukko IV. Arvio harvinaisten maametallien käyttökohteista ja niiden osuuksista. (Mukailen: Lucas et al. 2015).

Käyttökohte	Osuus kaikista harvinaisten maametallien käyttökohteista, %
Kestomagneetit	20
Optiset materiaalit	16
Katalyyttina petrokemian prosesseissa	12
Ajoneuvojen katalyysaattorit	7
Uudelleenladattavien akkujen elektrodit	10
Metallurgia, esim. metalliseokset	9
Fosforit	8
Lasin lisäaineet	6
Keramiikka	5
Muut	7
Yhteensä	100

Suurin yksittäinen REE-metallien, tarkemmin neodyymin ja samariumin, käyttökohte on kestopagneetit. Neodyymiä käytetään magneeteissa raudan ja boorin kanssa, ja niistä valmistetuista magneeteista käytetäänkin nimitystä NdFeB -magneetit. Samariumia käytetään magneeteissa yleensä kobolttin kanssa ja magneetit ovat ns. SmCo -magneetteja. Neodyymimagneetit ovat magneettisilta ominaisuuksiltaan yliverlaisia muun tyyppiisiin magneetteihin verrattuna, mutta ne eivät sovellu kovinkaan korkeisiin lämpötiloihin. SmCo-magneetit ovat ominaisuuksiltaan hieman NdFeB-magneetteja heikompia, mutta kestävät hieman korkeampia lämpötiloja

menettämättä magneettisia ominaisuuksiaan. (I-Magnet Oy 2021; Xie et al. 2014; Yang et al. 2017)

Toinen huomattava käyttökohte REE-metalleille on katalyytteina öljynjalostuksen leijukatalyyttisessä krakkausessa (engl. Fluid Catalytic Cracking, FCC). REE-metallit tehostavat prosessin katalyyttien zeoliittiosien ominaisuuksia, kuten aktiivisuutta ja selektiivisyyttä. REE-metallit myös vähentävät vanadiumin aiheuttamaa haitallista hapettumista zeoliittien pinnalla. (Sousa-Aguiar et al. 2013.)

3. HARVINAISTEN MAAMETALLIEN PERINTEISIMMÄT TALTEENOTTOMENETELMÄT FOSFORIHAPON VALMISTUKSEN SIVUTUOTTEISTA

Tässä kappaleessa käsitellään erilaisia hydrometallurgisia menetelmiä harvinaisten maametallien erottamiseen kiintoaineista kuten fosfokipsistä.

3.1 Liuotus ja selektiivinen saostus

Liuotus ja selektiivinen saostus on menetelmä, jossa ensin kiinteästä materiaalista liuotetaan metalleja happoon ja sen jälkeen saostetaan metallit suoloina tietyssä järjestyksessä. Innocenzi & Veglió (2012) tutkivat lantaanin ja ceriumin erottelua nikkelimetallihydridiakuista liuotus ja saostus -menetelmällä. Aluksi hienoksi jauheeksi jauhettu akkumateriaalia, joka sisälsi 19.5 mangaania %, 19.17 % nikkeliä, 5.34 % lantaania ja 2.36 % ceriumia, liuotettiin kolme tuntia 2 tai 4 M H₂SO₄:ssa. Lähes kokonaan liuenneita metalleja olivat tyypilliset akkumetallit kuten nikkeli, mangaani sekä koboltti. Harvinaisista maametalleista happoon liukeni vain n. 30–35 %. Jäljelle jäänyttä kiintoainetta liuotettiin vielä 1-molaarisella rikkihapolla tunnin ajan, jolloin lähes kaikki loput REE-metalleista saatiin liuotettua. Liuotuksen saanto toisen vaiheen jälkeen oli lantaanille 99.51 % ja ceriumille ja 99.99 %.

Liuotuksen jälkeen saadut liuokset jäähdytettiin huoneenlämpöön, jota ei tutkimuksessa ilmoitettu. REE-metallit saostettiin kummastakin liuoksesta sulfaatteina 5-molaarisella natriumhydroksidiliuoksella. Lantaani ja cerium saatiin saostettua pH-alueella 0.7–1.6 lähes 95 prosenttisesti. Lopputuotteen puhtaudeksi REE-metallien suhteen saatiin 89–91 %. Julkaisussaan Innocenzi & Veglió toteavat saostuksen olevan varteenotettava vaihtoehto REE-metallien erotukseen, mutta tehoton menetelmä erottaa selektiivisesti muita akkumetalleja toisistaan.

Zhang & Honaker (2018) tutkivat typpihappoon liuotetun REE-metalliseoksen saostamista oksaalihapon avulla. Tutkittavana aineena oli saumahiilen prosessoinnissa syntyvä jätevesinäyte (Taulukko V).

Taulukko V. Jätevesinäytteen REE-metallikoostumus, ppm (Mukailleen Zhang & Honaker 2018)

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
0.54	1.75	0.32	0.6	0.22	0.89	0.41	0.08
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb	Lu
0.54	0.09	0.35	0.05	0.14	0.03	0.12	0.02

Näytettä saostettiin asteittain lisäämällä liuokseen natriumhydroksidia. Lopuksi saostunut kiintoaines suodatettiin erilleen liuoksesta. Jokaisella kokeen pH-alueella otettiin näyte ja pitoisuudet analysoitiin. Suurin REE-metallien talteenotto tapahtui pH-alueella 4.85–6.11, mutta myös epäpuhtausmetallit kuten alumiini ja rauta saostuivat eniten tuolla alueella. Tutkimuksessa haluttiin selvittää, kuinka saostamalla saataisiin valmistettua tarpeeksi puhdasta REE-tuotetta, jolle olisi kysyntää markkinoilla. Saostuneet tuotteet pH-alueelta 4.85–6.11 sekoitettiin keskenään ja liuotettiin 10 M typpihappoon. Saostumatta jäänyt kiintoaines erotettiin suodattamalla liuoksesta. Tämän liuotuksen saanto REE-metalleille oli n. 95 %. Liuokseen lisättiin oksaalihappoa, kunnes sen konsentraatio oli 0,02 M ja REE-metallit saostuivat oksalaatteina. Saostunut kiintoaine kuivattiin ja paahdettiin 750 °C uunissa. Lopputuotteena syntyneiden REE-metallioksidien pitoisuus oli noin 94 % ja prosessin kokonaissaanto 78 %.

Valkov et al. (2014) ovat tutkineet REE-metallien erottamista fosfokipsistä liuottamisella ja saostamisella. Tutkittu fosfokipsi sisälsi 0.8 m-% fosforipentoksidia, 0.4 m-% fluoria, 39.5 m-% kalsiumoksidia ja 0.6 m-% harvinaisia maametalleja. Fosforin ja fluorin poistamiseksi fosfokipsiä liuotettiin jatkuvasti sekoittaen 0.3–0.6 mol/L rikkihappoon, ja reaktioseokseen kuplitettiin ilmaa. Tämän jälkeen kiintoaines suodatettiin, ja jäljelle jääneeseen liuokseen lisättiin apatiittimineraalia rikkihapon neutraloimiseksi. Tätä reaktioseosta sekoitettiin 50–70 °C lämpötilassa 1–2 tuntia, jonka jälkeen kiintoaines, eli ”sekundäärinen fosfokipsi” suodatettiin erilleen. Suodos sisälsi noin 1.7 g/L REE-metalleja, jotka saostettiin lisäämällä liuokseen ammoniumhydroksidia, kunnes liuoksen pH saavutti 3,50. Jäljelle jäänyt suodos ja saostunut kiintoaine analysoitiin. Saostuksen jälkeen REE-metallipitoisuus oli alle 0.1 g/L. Näin ollen REE-metalleista saatiin saostettua yli 94 %. Lopputuotteen puhtaus REE-metallien suhteen oli kuitenkin vain 15–20 m-%, muun osuuden ollessa pitkälti kalsiumsulfaattia, eli kipsiä. Prosessissa syntyvä sekundäärinen fosfokipsi on lähestulkoon vapaata haitallisista epäpuhtauksista, kuten

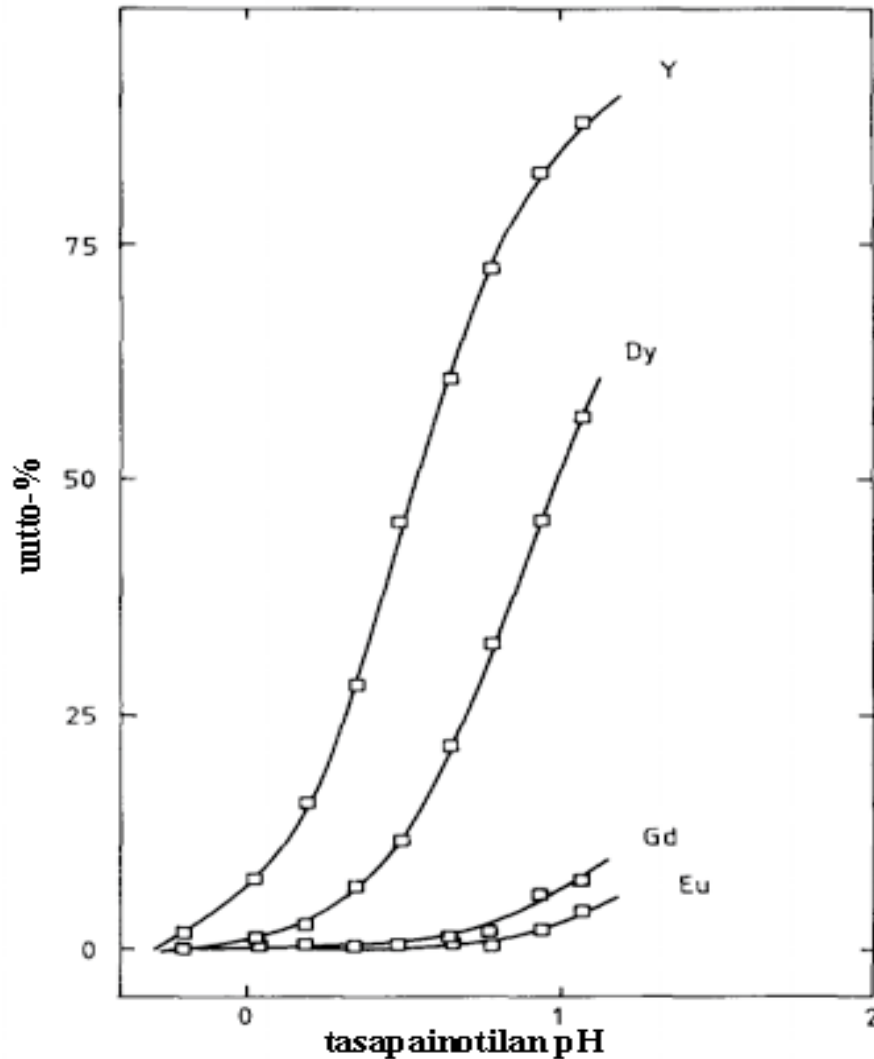
fosforista, fluorista ja vanadiumista, ja sitä voidaan Valkov et al. mukaan hyödyntää esimerkiksi asfaltoinnissa tai sementin ja muiden rakennusaineiden valmistuksessa.

Myös Masmoudi-Soussi et al. (2019) tutkivat fosfokipsin liuotusta REE-metallien erottamiseksi. Aluksi fosfokipsinäyte käsiteltiin hydrotermisesti reaktorissa korkeassa paineessa ja lämpötilassa sekoittaen. Tässä reaktiossa kipsin sulfaatit muuttuvat karbonaateiksi. Tämän jälkeen esikäsitelty näyte liuotettiin noin 6 % suolahappoon käyttämällä apuna askorbiinihappoa pelkistämiseen. Tutkimuksessa tämän liuotuksen saannoksi saatiin noin 89 %. Liuosmuodosta REE-metallit tulisi vielä erottaa joko saostamalla, tai neste-nesteuutolla. Tämä vaihe luonnollisesti laskee lopputuotteen saantoa ja vaikuttaa myös tuotteen puhtauteen.

Liuoksesta saostamista voidaan pitää mahdollisena, mutta varsin heikkona menetelmänä erottaa REE-metalleja muita metalleja sisältävistä vesiliuoksista. Etenkin REE-metallien kesken selektiivinen saostaminen on kuitenkin työlästä. Lopputuotteiden puhtaus ei myöskään ole kilpailukelpoinen muiden menetelmien, kuten ioninvaihdon tai neste-nesteuuton kanssa (Gupta & Krishnamurthy 1992).

3.2 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto (Liquid-Liquid Extraction, LLE tai Solvent Extraction, SX) on nykyhetkellä yksi yleisimmistä erotusmenetelmistä metalleille. Menetelmänä se on yksinkertainen, nopea ja soveltuu hyvin suuren mittakaavan prosesseihin. Aineiden erottaminen neste-nesteuutolla perustuu niiden eri liukoisuuksiin toisiinsa liukenemattomissa orgaanisessa faasissa ja vesifaasissa. Metallit ovat prosessin alussa lähtökohtaisesti suoloina vesifaasissa. Yleisin neste-nesteuuton reaktiomekanismi metallien erotuksessa on kationinvaihto, jossa orgaaniseen laimentimeen liuennut uuttoreagenssi muodostaa eri pH-alueilla metalli-ionien kanssa komplekseja, joiden liukoisuus orgaaniseen faasiin on suurempi kuin veteen. Näin ollen metallit siirtyvät komplekseina orgaaniseen faasiin. Kun liuoksen pH strippausvaiheessa muuttuu, kompleksit hajoavat ja metalli-ionit siirtyvät takaisin vesifaasiin. (Kislik 2012.) Kompleksien muodostuminen riippuu erittäin vahvasti liuoksen pH:sta (IUPAC 1997). Kuvassa 1 on esimerkki pH:n vaikutuksesta harvinaisten maametallien erottumiseen neste-nesteuuttoprosessissa.



Kuva 1. pH:n vaikutus yttriumin, dysprosiumin, gadoliniumin ja europiumin uuttautumiseen niiden nitraattivesiliuoksesta 5 % Di-(2-etyyliheksyyli)fosforihappoa (D2EHPA) sisältävään xyleeniin. (Mukaiillen: Preston et al. 1996b)

Neste-nesteuuttoprosessi koostuu vähintään kahdesta vaiheesta: uutosta ja strippauksesta. Uuttovaiheessa halutut metallit uutetaan vesifaasista orgaaniseen faasiin. Strippausvaiheessa metallit poistetaan joko selektiivisesti yksitellen tai kaikki kerralla orgaanisesta faasista esimerkiksi happoon. Prosessissa käytettävä laitteisto on yleensä myös hyvin yksinkertainen, eikä se useinkaan vaadi haastavia olosuhteita kuten korkeaa lämpötilaa tai painetta. Usein neste-nesteuutosta voidaan tarkoilla liuotin- ja reagenssivalinnoilla muokata hyvin selektiivinen haluille liotettaville aineille. Askelten lukumäärää lisäämällä prosessilla päästään myös hyvin korkeisiin erotustehokkuuksiin ja puhtauksiin. Yleisin laitteisto neste-nesteuutossa koostuu useista sekoitin-selkeytinpareista. Eri faasit sekoitetaan tehokkaasti keskenään sekoitinsäiliössä, josta ne siirtyvät selkeyttimeen, jossa orgaaninen faasi useimmiten erottuu vesifaasin päälle. Tästä orgaaninen faasi voidaan ohjata toiseen suuntaan ja vesifaasi toiseen. Yleensä

prosessia ajetaan myös vastavirtauksena, mikä mahdollistaa korkean saannon ja latausasteen faaseissa, ja näin ollen reagenssi saadaan hyödynnettyä tehokkaammin. Vastavirtaprosessissa tuore orgaaninen liuos ohjataan useamman sekoitin-selkeytynyksikön läpi kulkeneeseen vesifaasiin ja tuore vesifaasi prosessin läpi kulkeneeseen orgaaniseen faasiin. Prosessissa voi olla lisäksi myös pesuysiköitä, joiden avulla voidaan poistaa epäpuhtauksia orgaanisesta liuoksesta. Strippausta prosessissa seuraa yleensä myös metallien varsinainen talteenottovaihe, kuten saostaminen, pelkistäminen elektrolyysillä tai kiteytys. (Kislik 2012.)

Preston et al. (1996a & 1996b) ovat tutkineet REE-metallien erotusta fosforihapon sivutuotteena syntyvästä kalsiumsulfaattilietteestä, eli fosfokipsistä. Ensin REE-metallit uutettiin selektiivisesti konsentraatiksi erilleen muista metalleista. Tämän jälkeen cerium erotettiin neste-nesteuutolla nitraattiliuoksesta käyttämällä liuottimena 2-metyylidekaani Shellsol K:ta ja uuttoreagenssina 15 til-% tributyylifosfaattia (TBP). Tuotteena saadun ceriumdioksidin puhtaudessa päästiin jopa 99.98 prosenttiin. Erotuksen saanto oli noin 70 %. Tutkimuksessa myös tarkasteltiin raskaiden REE-metallien erotusta cerium-vaiheen raffinaattiliuoksesta pilotti- ja minilaitosmittakaavan kokeissa. Uuttoaskeleita kokeissa oli kuusi, ja strippausaskeleita neljä. Minilaitoskokeissa saatujen tuotteiden puhtadeksi REE-metallien suhteen määritettiin gravimetrisellä analyysillä 99.4–99.8 %. Minilaitos- ja pilottimittakaavan ajojen REE-metallien talteenotto prosentit on esitetty taulukossa VI.

Taulukko VI. Preston et al. (1996b) neste-nesteuuttokokeissa saadut talteenotto prosentit eri REE-metalleille. Käytetty liuotin: Shellsol K, uuttoreagenssi: 5 til.-% D2EHPA, uuttoaskeleiden lkm: 6, strippausaskeleiden lkm: 4

Metalli	Minilaitos, %	Pilot, %
Yttrium	97	99
Dysprosium	50	69
Holmium	67	66
Erbium	88	92
Lutetium	68	-
Terbium	10	14
Gadolinium	2.3	3.3

Yksi neste-nesteuuton merkittävimpiä haittapuolia on, että joissain tapauksissa korkeisiin erotustehokkuuksiin pääseminen voi vaatia useita askeleita. Xie et al. (2014) mukaan REE-metallien täydellinen erotus syöttöliuoksesta ja ennen kaikkea fraktiointi toisistaan vaatii enimmillään jopa satoja uuttoaskeleita. Esimerkiksi Ranskassa Rhône-Poulencin prosessi tuotti jopa yli 99.999 % puhtaita fraktioituja REE-metalleja, mutta sisälsi yli 1000 prosessiyksikköä (McGill

2000). Yksiköiden lukumäärän kasvaessa myös investointi- ja ylläpitokustannukset kasvavat huomattavasti, jolloin prosessin kannattavuus laskee.

3.3 Ioninvaihto ja ioninvaihtokromatografia

Ioninvaihtoa ja kromatografiaa on käytetty jo aiemmin REE-metallien käsittelyssä, mutta koska neste-nesteuuttoa ryhdyttiin käyttämään laajemmin teollisuudessa, muodostui siitä 1960-luvulla yleisimmin käytetty menetelmä myös REE-metallien erotukseen (Gupta & Krishnamurthy 1992). Korkeiden kustannusten ja suuren hiilijalanjäljen vuoksi neste-nesteuutolle tulee kuitenkin etsiä korvaavia menetelmiä. Ionikromatografia voisi kehittyneen tekniikan ja lisääntyneen osaamisen vuoksi 2020-luvulla ja eteenpäin vastata teollisuuden tarpeisiin, ja korvata neste-nesteuuton harvinaisten maametallien käsittelyssä.

Menetelmänä nestekromatografia pohjautuu liuenneiden komponenttien erilaisiin etenemisnopeuksiin liuoksen virratessa paikallaan pysyvän stationäärifaasin läpi. Nestekromatografia (engl. Liquid Chromatography, LC) oli yksi ensimmäisistä kromatografian sovelluksista. Nimensä mukaisesti menetelmässä liikkuvana faasina, eli eluenttina, käytetään nestettä, jossa analysoitavat ja/tai erotettavat aineet ovat liuenneena. Nestekromatografiassa aineiden erotus perustuu lähinnä niiden adsorptioon ja desorptioon kiinteän faasin pinnalla, ja nämä sorptio-ominaisuudet ovat eri komponenteilla erilaisia (Moustafa & Morsi 2013).

Ioni- tai ioninvaihtokromatografia (engl. Ion Chromatography, IC, tai Ion Exchange Chromatography, IEC) on yksi nestekromatografian sovelluksista, jossa aineiden retentioaika perustuu ionien varauksiin ja sähköstaattisiin vuorovaikutuksiin eluentin ja kiinteän faasin kanssa (Aci-kara 2013). Aikaa, joka yhdisteellä kuluu kolonnin läpi kulkemiseen, kutsutaan retentioajaksi (engl. Retention time, RT). Yhdisteet voidaan tunnistaa ja erottaa niille tietyssä systeemissä tyypillisten retentioaikojen perusteella. Erotettujen komponenttien tunnistamista varten kolonnin jälkeen on laitteistossa yleensä kytketty detektori. Yleisimmin käytettyjä detektoreita ovat mm. johtokyky- tai massaspektrometridetektorit.

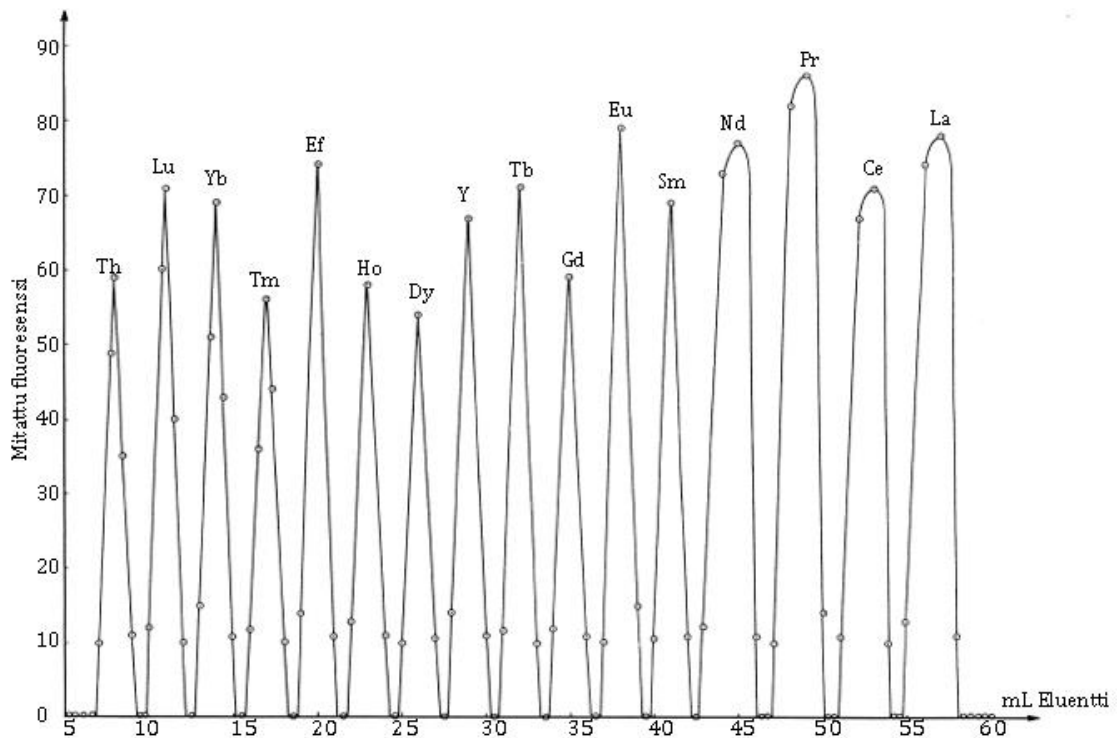
Ionikromatografiassa käytetyn kolonnin kiinteänä faasina on käytetty anionin- tai kationinvaihtohartseja. Kompleksi-ioneja muodostavat kelatoivat hartsit on kuitenkin todettu erittäin tehokkaaksi vaihtoehdoksi metallikationien erottamiseen etenkin monimutkaisista ionimatriiseista (Jones & Nesterenko 1997). Ioninvaihtohartseista on kerrottu enemmän myöhemmässä kappaleessa 4.2.

Erotettavilla ioneilla ladatun hartsin eluomiseen voidaan käyttää muun muassa happoja tai suo-
lojen vesiliuoksia (Moustafa & Morsi 2013). Myös esimerkiksi kompleksoivien biohajoavien
eluenttien käyttöä on tutkittu (Kurkinen et al. 2021). Eluointi voidaan suorittaa isokraattisesti
yhdellä eluentin pitoisuudella tai gradienttiajona, jossa eluentin pitoisuutta muutetaan ajon ede-
tessä. Gradienttiajona on yleisesti pidetty tehokkaampana vaihtoehtona REE-metallien tapauk-
sessa. (Nesterenko & Jones 1998.) Ionikromatografiassa eluentin tulee pystyä liuottamaan ero-
tettavat komponentit sekä toimia puskuriliuoksena ioninvaihtoreaktiolle samanaikaisesti.
Eluentin on myös syytä olla selektiivinen haluttuja komponentteja kohtaan (Chen et al. 2017).
Nesterenko & Jones (1998) totesivat tutkimuksessaan, että kloorilla ladatusta, emäksisestä
Dowex 1X4-anioninvaihtohartsista typpihapolla eluoidessa harvinaisista maametalleista vain
kuusi kevyttä metallia erottuivat hyvin, ja loput raskaammat metallit eluoutuivat kahtena suu-
rena piikkinä. Vaihtamalla eluentiksi kompleksi-ioneja metallien muodostava diglykolihapo,
erotustehokkuus parani huomattavasti, jolloin metalleista kahdeksan saatiin erotettua tehok-
kaasti ja loput seitsemän eluoutuivat kahtena suurena piikkinä.

Ionikromatografialla on mahdollista päästä korkeisiin saantoihin ja erittäin puhtaisiin tuotteisiin
(Chen et al. 2017). Ioninvaihdon käyttöä REE-metallien erottamiseen suoraan fosfokipsistä ei
ole juurikaan tutkittu. Tämä lienee siksi, ettei ioninvaihto yksin välttämättä sovellu pääasial-
liseksi metallien erotusmenetelmäksi kiintoaineesta. Lähtöaineet tulee myös saattaa ioninvaih-
toa varten liuosmuotoon sopivaan eluenttiin ja pitoisuuteen, ja pH tulee säätää ioninvaihdon
kannalta sopivaksi. Ioninvaihdossa myös tuotantokapasiteetti on erittäin alhainen verrattuna
muihin menetelmiin.

Ioninvaihto soveltuu kuitenkin hyvin harvinaisten maametallien fraktiointiin toisistaan, koska
sillä saavutetaan suuri selektiivisyys metallien välillä. Sungur & Akseli (2000) tutkivat kelatoiv-
van natriumtrimetafosfaatin käyttöä harvinaisten maametallien ioninvaihdossa. Vaikka tutki-
muksessa käytettiin Dowex 2-X8 anioninvaihtohartsia, on ioninvaihdon todettu soveltuvan hy-
vin REE-metalleille myös kationinvaihtohartsin tai kelatoivan hartsin toimiessa stationäärifaa-
sina. (McGillicuddy et al. 2013; Nesterenko & Jones 1998; Khawassek et al. 2018). Ioninvaih-
don tehokkuutta voidaan tarkastella eluointikäyrien avulla. Kuvassa 2 on esitetty Sungur & Ak-
selin (2000) tutkimuksessa fluoresenssidetektorilla saatu eluointikäyrä, josta nähdään REE-me-
tallien välisen erotustehokkuuden olevan erittäin hyvä. Jokaisen yksittäisen metallin piikit ovat
selkeät, eikä päällekkäisyyksiä ole. Tämä tarkoittaa, että menetelmällä on mahdollista erottaa
harvinaiset maametallit toisistaan varsin tehokkaasti. Tutkimuksessa ei erikseen mainittu

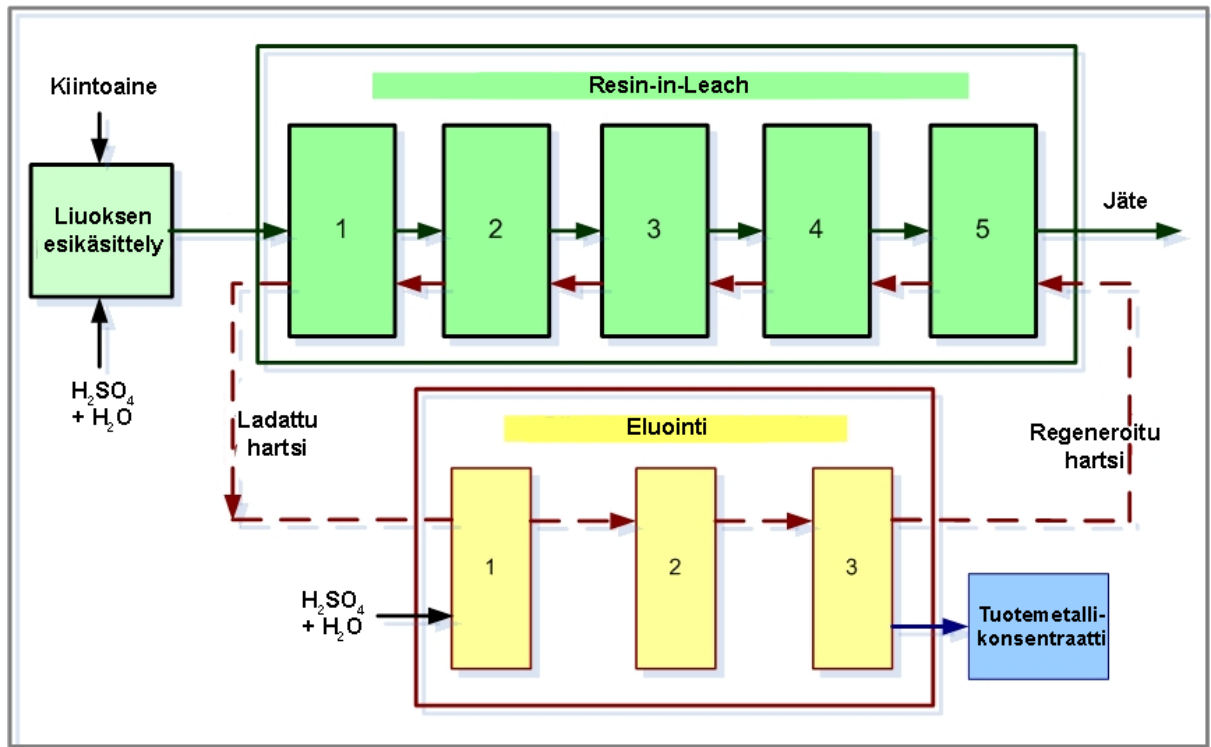
menetelmän kokonaissaantoa, eli kuinka suuri osa liuoksen REE-metalleista saatiin erotettua liuksesta.



Kuva 2. Eluointikäyrä, kun 5 mg REE-oksidgeja sisältävä natriumtrimetasulfaattiliuos eluoiitiin Dowex 2-X8 anioninvaihtohartsin läpi gradienttiajona. Eluenttia syötettiin aluksi 23 ml ja sen pitoisuus oli $7 \cdot 10^{-3}$ M. Tämän jälkeen eluenttia syötettiin 23 ml pitoisuudessa $7 \cdot 10^{-3} - 0.01$ M. Hartsipedin halkaisija oli 0.5 cm ja pituus 23 cm. Tilavuusvirta oli 2 ml/min. (Mukaillen: Sungur & Akseli 2000)

4. RESIN-IN-LEACH HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TALTEENOTTOMENETMÄNÄ FOSFORIHAPON VALMISTUKSEN SIVUTUOTTEISTA

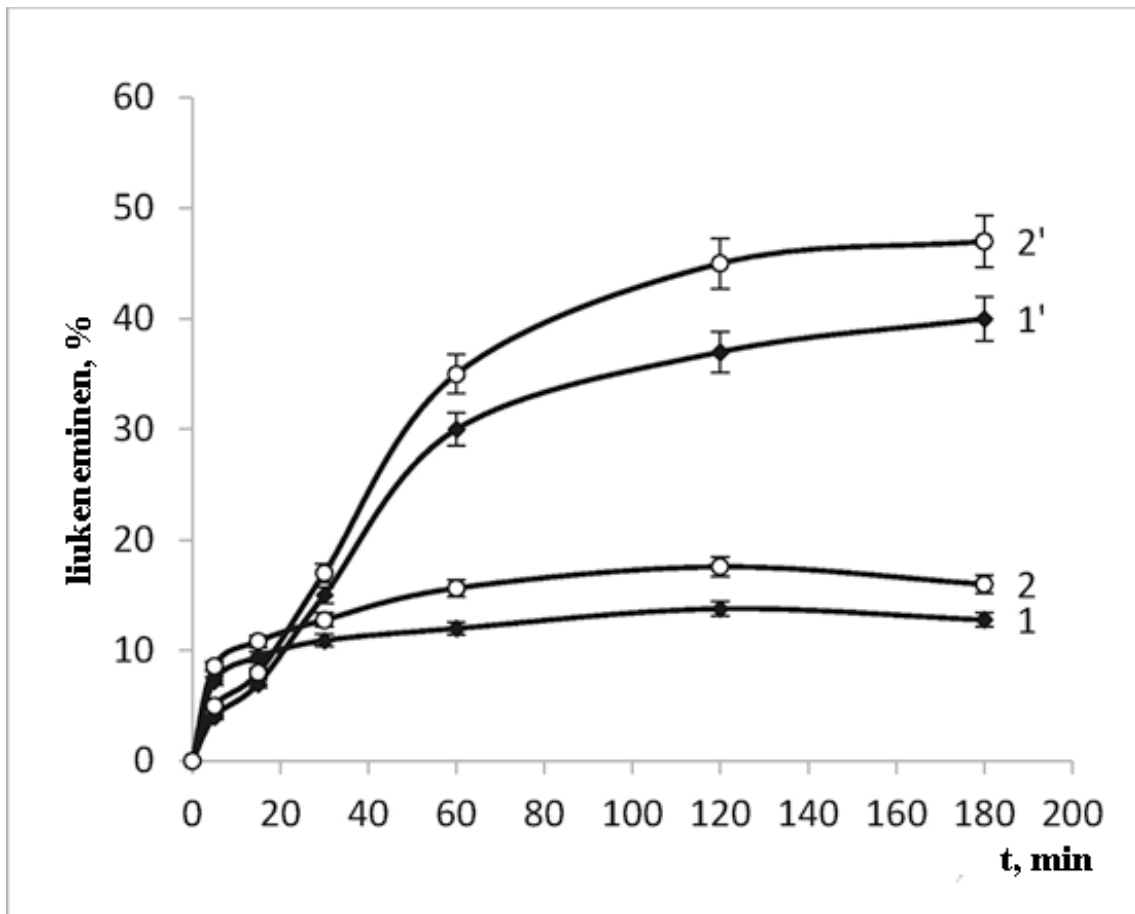
Resin-in-leach (RIL), eli vapaasti suomennettuna ”hartsin liuotuksessa”, on hydrometallurgiassa varsin yleisesti käytetty, mutta etenkin REE-metallien suhteen vähän dokumentoitu menetelmä, jolla voidaan erottaa metalleja kiinteästä raaka-aineesta. Menetelmästä käytetään myös nimeä resin-in-pulp (RIP). Menetelmässä reaktoriin syötetään kiinteän raaka-aineen lisäksi liuotinta sekä ioninvaihtohartsia. Kuvassa 3 on esitetty resin-in-leach-laitteiston prosessikaavio. Kaaviossa on havainnollistettu myös tyypillinen ioninvaihtohartsin kierto prosessissa.



Kuva 3. Yksinkertaisen Resin-in-leach-prosessin prosessikaavio taserajoineen. Prosessissa on viisi Resin-in-leach-reaktoria, sekä kolme eluointireaktoria hartsille. (Mukaiillen: Ion Exchange Australia, viitattu 4.4.2021)

Metallit liukenevat kiinteästä materiaalista liuottimeen, joka on useimmiten jonkin hapon vesiliuos. REE-metallit saostuvat helposti rikkihapon läsnä ollessa kaksinkertaisina sulfaatteina, mutta prosessiin lisätty ioninvaihtohartsi mahdollistaa metalli-ionien talteenoton myös saostuvista yhdisteistä (Rychkov et al. 2018). Protonit siirtyvät ladatusta hartsista ioninvaihtoreaktiossa liuokseen, jolloin sen protoni- eli happokonsentraatio kasvaa. Tämä tehostaa RIL-prosessin liuotusta entisestään. Happoon liuenneet metalli-ionit sorpitoituvat välittömästi ioninvaihtohartsiin, josta metallit voidaan selektiivisesti erottaa eluoimalla prosessin myöhemmässä vaiheessa. Menetelmää on aiemmin käytetty yleisesti mm. kullan (Dong et al. 2019; Gámez et al. 2019) ja kuparin (Gámez et al. 2019) erotukseen erilaisista raaka-aineista.

Rychkov et al. (2018) ovat tutkineet REE-metallien talteenottoa fosfokipsistä resin-in-leach-prosessilla. Tutkittu fosfokipsi oli Venäjältä Sverdlovskin alueelta, natriumsulfaatin valmistuksessa apatiitista muodostunutta sivutuotetta. Kuvassa 4 on esitetty tämän fosfokipsin liuotuksen tehokkuus ajan suhteen 5 ja 10 g/L rikkihappoliuoksilla sekä ilman ioninvaihtohartsia, että sen ollessa läsnä reaktorissa. Kuvasta nähdään tehokkuuden lähes kaksinkertaistuvan kationinvaihtohartsia sisältävän reaktioseoksen tapauksessa, jolloin päästään lähes 50 % saantoon.



Kuva 4. REE-metallien liukeneminen eri vahvuisiin rikkihappoliuoksiin ajan funktiona. 1, 2, 5–10 g/L rikkihappoliuos. 1', 2'. 5–10 g/L rikkihappoliuos + Purolite C160 sulfonihapporyhmän sisältämä kationinvaihtoharts. (Mukaiillen: Rychkov et al. 2018).

Jatkuvatoimisille prosesseille tyypillisesti myös RIL-prosessia voidaan suorituskyvyn muuttamiseksi ajaa useilla askeleilla ja eri virtaustyypeillä, kuten ristivirtauksella saattamalla jo käytetty hartsi aina tuoreeseen kiinteä-nesteseokseen (Virolainen et al. 2019) tai vastavirtauksella syöttämällä reaktion aineet kumpikin prosessiin eri päästä (Yahorava et al. 2016). Usean askeleen ristivirtauksella RIL-prosessissa voidaan päästä jo 50–60 % saantoihin. Menetelmän etuna on, että laimeankin hapon avulla päästään hyviin saantoihin, ja että liuotus ja talteenotto voidaan suorittaa samanaikaisesti (Virolainen et al. 2019.) Yahorava et al. (2016) ehdottaman prosessin taloudellisen tarkastelun mukaan jo vain 15 % saantoa RIL-prosessista voidaan pitää taloudellisesti kannattavana, johon verrattuna ristivirtauksella saatavaa tuottoa voitaisiin pitää taloudellisesti erittäin kannattavana vaihtoehtona.

Rychkov et al. (2018) tutkivat eri tekijöiden vaikutusta REE-metallien talteenottoon rikkihappoliuoksesta. Fosfokipsinäyte sisälsi 25 % kalsiumia, 1.5 % fosforipentoksidia, 40 % kidevettä, 0.44 % REE-oksidaa sekä erittäin pieniä määriä epäpuhtauksia, kuten fluoria, sinkkiä, kuparia

ja arseenia. Kokeessa tutkitut tehokkuuteen vaikuttavat tekijät olivat fosfokipsinäytteen jauhatusta kuulamylyllä ennen liuotusta, reaktioliuoksen ultraäänikäsitteily, sekä kationinvaihtohartsin lisääminen reaktoriin. Jokaisen vaiheen lisääminen prosessiin kasvatti prosessin erotustehokkuutta. Ultraäänikäsitteily kasvatti saantoa keskimäärin noin 10 % ja ioninvaihtohartsin lisääminen noin 20–25 %. Jauhatus tehosti muiden tutkittujen tekijöiden vaikutusta entisestään. Erotusta tutkittiin myös eri vahvuisilla rikkihappoliuoksilla. Rikkihappopitoisuuden vaikutus erotustehokkuuteen on esitetty taulukossa VII. Erotustehokkuuden nähdään kasvavan rikkihappokonsentraation kasvaessa. Tästä huolimatta Rychkov et al. (2018) toteavat matalan happokonsentraation olevan prosessin kannalta paras vaihtoehto.

Taulukko VII. Harvinaisten maametallien erotustehokkuudet fosfokipsistä eri rikkihappopitoisuuksilla, kun jauhettua fosfokipsiä sisältävään ultraäänikäsitteilyyn reaktioseokseen lisättiin ioninvaihtohartsia. (Mukaillen: Rychkov et al. 2018)

Rikkihappopitoisuus, %	5 %	10 %	20 %	30 %
Rikkihappopitoisuus, g/L	92	184	368	552
Saanto, %	56.36	71.92	72.55	72.07

4.1 Liuottimet resin-in-leach prosessissa

RIL-prosessin tehokkuuteen vaikuttaa erittäin paljon käytetty liuotin. Liuotuksen saanto ja tuotteen puhtaus riippuvat vahvasti käytetyn liuottimen konsentraatiosta, mutta myös fosfokipsin koostumus sekä kiinteä-neste-suhde vaikuttavat. Useimmiten liuottimena toimii rikki-, suolatai typpihappo. Virolainen et al. (2019) tutkivat eri liuosten käyttöä RIL-prosessissa. Tutkitut hapot olivat rikkihappo, suolahappo, fosforihappo sekä natriumkloridin vesiliuos. Näistä vahvoja kationinvaihtohartseja käytettäessä päästiin kaikilla hapoilla noin 40 % REE-pitoisuuksiin hartsissa. Kelatoivan hartsin kanssa parhaisiin tuloksiin päästiin rikki- ja suolahapolla, joista kummallakin REE-pitoisuus hartsissa oli yli 40 %. Suolahappoa käytettäessä REE-pitoisuus hartsissa oli korkeampi, mutta hartsiin päätyi myös huomattavasti enemmän kalsiumia, kuin rikkihapon tapauksessa. Kalsium muodostaa rikkihapon kanssa sulfaatteja, jotka ovat vesiliuokseen heikkoliukoisia suoloja. Suolahapon muodostamina klorideina liukoisuus on suurempi. Tämän vuoksi kalsiumia liukenee suolahappoon enemmän, ja sitä siirtyy hartsiin myös runsaammin. Tämä alentaa selektiivisyyttä REE-metallien suhteen ja vähentää lopputuotteen puhtautta. Fosforihappo ja natriumkloridi todettiin heikommiksi vaihtoehdoiksi RIL-prosessiin, eikä niitä tarkasteltu enempää. Nykyään rikkihappoa käytetään suolahappoa useammin REE-metallien erottamiseen fosfokipsistä (Virolainen et al. 2019; Yahorava et al. 2016). Tähän on syynä mm. sekä kipsin, että rikkihapon kummankin sisältämät yhtäläiset sulfaatti-ionit, ja näin

ollen kipsin niukka liukoisuus sulfaattiympäristössä. Myös hartsista vapautuvat protonit katalysoivat reaktiota vapauttamalla protoneja liuokseen, kuten jo aiemmin mainittiin. Virolainen et al. (2019) toteavat, että usean askeleen RIL-prosessissa ei ole juurikaan eroa 1 ja 5 g/L rikkihappopitoisuuksien välillä, sillä kelatoiva hartsi kykenee vapauttamaan riittävästi protoneita reaktion etenemiseksi.

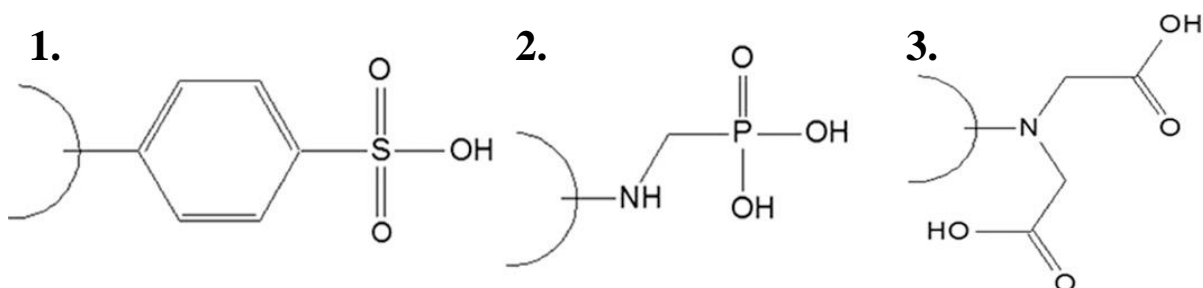
Yksi suurimmista RIL-menetelmän eduista onkin juuri se, että prosessissa voidaan päästä korkeisiin saantoihin hyvinkin laimeilla rikkihappoliuoksilla. Useissa tutkimuksissa on todettu, (Virolainen et al. 2019; Yahorava et al. 2016; Rychkov et al. 2018) että optimaalinen rikkihappopitoisuus vain yhden askeleen RIL-prosessille olisi n. 5–10 g/L. Tällä välillä REE-metallien sorptio hartsiin on varsin tehokasta, ja epäpuhtauksien, kuten kalsiumin ja raudan, pitoisuudet hartsissa pysyvät alhaisina. Muita matalan happokonsentraation etuja ovat alhainen hapon kokonaiskulutus, turvallisempi prosessiympäristö ja alhaisempi prosessilaitteiston kuluminen.

4.2 Hartsit resin-in-leach-prosessissa

Reaktiossa käytettävien hartsien tarkoituksena on tarttua kiintoaineesta happoon liukeneviin metalli-ioneihin. Hartsit muodostuvat usein polymeereistä, ja niiden ominaisuudet riippuvat niissä kiinni olevista funktionaalisisista ryhmistä. Yleisiä funktionaalisia ryhmiä kationinvaihtohartseissa ovat mm. sulfoni- (SA) ja sulfoni/fosfonihapporyhmät (SP). Kelatoivissa hartseissa funktionaalinen ryhmä voi olla esimerkiksi aminofosfonihappo (AP) tai imiinidietikkahappo (IDA). (Page et al. 2017.) Emäksisiä hartseja voidaan käyttää anioninvaihdossa, esimerkiksi nitraatin tai humuksen poistoon kaivovedestä (Suomen ympäristökeskus 2019).

Ennen käyttöä hartsi esikäsitellään haluttuun ionimuotoon esimerkiksi hapolla, emäksellä tai suolan vesiliuoksella. Ladattaessa hapon protonit tai suolan kationit kiinnittyvät hartsiin. Prosessissa hartsiin ladatut kationit vaihtuvat metalli-ioneihin ja prosessin seuraavassa vaiheessa ne voidaan erottaa kaikki yhdessä tai jopa selektiivisesti pH:ta säätämällä ns. gradienttieluoinnilla. Kelatoiva ryhmä muodostaa metalli-ionien kanssa kompleksi-ioneja, jotka käyttäytyvät kemiallisesti eri tavoin, kuin yksittäiset metalli-ionit. Kyky muodostaa komplekseja riippuu erittäin vahvasti liuoksen pH:sta (IUPAC 1997). Eluoinnin jälkeen hartsi voidaan käyttää uudelleen, kun se pestään ja ladataan uudelleen regenerointiliuoksella, kuten hapolla. Hartsia voidaan prosessista riippuen kierrättää ja käyttää uudelleen jopa useita vuosia, joka on jopa teollisessa mittakaavassa pitkä aika. (Purolite.com 2021.)

Virolainen et al. (2019) ovat tutkimuksessaan osoittaneet, että kelatoivien hartsienv avulla REE-metallien RIL-prosessissa päästään laimeammalla hapolla korkeampiin saantoihin, kuin käyttämällä vahvoja kationinvaihtohartseja. Tutkimuksessa tarkastellut kationinvaihtohartsit olivat suurihuokoinen Purolite C150 ja geelimäinen Finex CS16GC, ja ne sisälsivät molemmat sulfonihapporyhmän. Tutkittu kelatoiva hartsi oli suurihuokoinen Purolite S940, joka sisälsi aminofosfonaattiryhmän. Tutkimuksessa todettiin, että sulfonihapporyhmän sisältävillä kationinvaihtohartseilla päästiin yhden askeleen kokeessa korkeampiin REE-metallipitoisuuksiin, mutta myös kalsiumin määrä hartseissa oli merkittävä. Kelatoivassa hartseissa kalsiumpitoisuus oli 3 kertaa pienempi, kuin kationinvaihtohartseissa. Ristivirtausta käyttäessä kelatoivalla hartseilla päästiin jo ensimmäisessä askeleessa korkeampiin saantoihin REE-metallien suhteen, kuin kationinvaihtohartseilla. Ero myös kasvoi askelten lukumäärän kasvaessa. Kelatoivan hartsin suurempi tehokkuus johtuu sen korkeammasta selektiivisyydestä REE-metalleja kohtaan, kuin kalsiumia kohtaan. Tämä selektiivisyys on tyypillistä kelatoiville hartseille. Rakennetta havainnollistaa kuva 5, jossa on esitetty sulfonihapporyhmän sisältävän kationinvaihtohartsin funktionaalisen ryhmän rakenne, kelatoivan hartsin aminofosfonaattiryhmä ja kelatoivan hartsin iminiindietikkahapporyhmä. Virolainen et al. (2019) tutkimuksen mukaan RIL-prosessissa käytettävä hartsi voidaan valita esimerkiksi sen selektiivisyyden perusteella.



Kuva 5. Erilaisten ioninvaihtohartsienv funktionaalisia ryhmiä. 1. Purolite C150:n ja Finex CS16GC:n sulfonihapporyhmä. 2. Kelatoiva aminofosfonaattiryhmä, esim. Purolite S940:ssä. 3. iminiindietikkahapporyhmä, esim. Purolite S930Plus:ssa. (Mukaiillen: Page et al. 2017)

Page et al. (2017) tutkivat eri hartsienv soveltuvuutta REE-metallien talteenotossa. IDA-hartsit ovat luonteeltaan heikkoja happoja, joten ne adsorboivat REE-metalleja erittäin tehokkaasti alhaisissa happokonsentraatioissa. Tämän vuoksi IDA-hartsit vaativat, että liuoksen pH on yli 3. Kelatoiville hartseille todettiin alhaisempi kapasiteetti ja alhaisemmat reaktionopeudet, kuin vahvoille kationinvaihtohartseille. Toisaalta IDA-hartsin todettiin olevan ylivoimaisesti selektiivisempi REE-metalleja kohtaan korkeissa natrium- ja kalsiumpitoisuuksissa. IDA-hartsit myös soveltuvat harvinaisten maametallien talteenottoon laimeista sivuvirroista. Tämän vuoksi

IDA-hartsit voisi siis soveltua harvinaisten maametallien erottamiseen nimenomaan fosforihapon valmistusprosessin sivutuotteista kuten fosfokipsistä, mutta vain mikäli liuoksen pH saataisiin nostettua liuotuksen jälkeen IDA-hartsille sopivaksi. Tämä kuluttaisi paljon pH:n nostamiseen käytettäviä kemikaaleja ja lisäisi prosessin kuormittavuutta ympäristöä kohtaan.

4.3 Eluointi resin-in-leachin jälkeen

Resin-in-leach-prosessin seuraava vaihe liuotuksen jälkeen on tuotteiden eluoiminen hartsista. Eluoinnissa metalli- tai kompleksioinit erotetaan hartsista eluentilla. RIL-prosessissa ioninvaihto on käytännössä aina kationinvaihtoa, ja siinä käytetyt eluentit ovat usein happoja, tai vahvoja suolojen vesiliuoksia. Hartsin eluointia on tutkittu paljon jo ioninvaihdon ja ionikromatografian saralla, joten RIL-prosessin kehityksessä hyödynnettävää tietoa on runsaasti. Eluointivaiheen suoritustavasta riippuen, voi resin-in-leachilla olla mahdollista päästä jopa REE-metallien tehokkaaseen fraktiointiin toisistaan. Useimmiten ioninvaihdossa REE-metallien kompleksointiin käytetyt eluentit ovat erilaisia orgaanisia happoja, kuten maitohappo, glykolihappo tai 2-metyyli-2-hydroksipropionihappo (HIBA) (Bruzzoniti et al. 1996). Eluoinnin tehokkuus määrää käytännössä tuotteen puhtauden, ja vaikuttaa olennaisesti koko prosessin tehokkuuteen.

Resin-in-leachia tutkitaan ja kehitetään aktiivisesti ja innovatiivisesti. Kurkinen et al. (2021) tutkivat biohajoavien orgaanisten eluenttien käyttöä kahden askeleen eluointiprosessissa RIL-prosessin liuotusvaiheen jälkeen. Ensimmäisessä vaiheessa eluointiin pois epäpuhtaudet, kuten rauta käyttämällä 0,06 M suolahappoa, ja toisessa vaiheessa tutkittiin REE-metallien eluointia erilaisilla kelatoivilla bioeluentteilla. Tutkitut eluentit olivat GLDA (N, N-Dikarboksimetyyli-glutamiinihapon tetranatriumsuola), MGDA (metyyliglysiinidiasetaattihapon trinatriumsuola), oksaalihappo, sitruunahappo sekä iminodiasetaattihappo (IDA). Käytetty hartsit oli kelatoiva Purolite S940, jota on esitelty aiemmin kappaleessa 4.2. Tutkimuksessa MGDA:lla eluomalla saatiin erittäin puhdasta REE-konsentraattia, jonka puhtaus oli 99,01 %. Myös GLDA:n avulla saavutettiin korkea lopputuotteen puhtaus 97,31 %.

5. HYDROMETALLURGISTEN MENETELMIEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

Yleisesti hydrometallurgisten prosessien etuja, verrattuna esimerkiksi pyrometallurgisiin prosesseihin ovat varsin vähäiset ilmansaasteet, eikä prosesseissa synny jätteenä tuhkaa tai hienojakoista saastuttavaa pölyä. Hydrometallurgiset prosessit kuluttavat myös vähemmät energiaa.

Hydrometallurgian yksi merkittävimpiä haittapuolia on kuitenkin suuri puhtaan veden kulutus ja näin ollen myös suuri likaisen jäteveden määrä. Prosesseissa käytetään myös paljon väkeviä kemikaaleja. (Iannicelli-Zubiani et al. 2017.) Esimerkiksi rikkihappo on hydrometallurgiassa yleisimmin käytetty happo, ja se voi päästessään ilmakehään pisaroina ja partikkeleina sekoitua tai liueta vesihöyryyn, ja myöhemmin sataa erittäin laimeana happona maahan. Ympäristössä esiintyvät ammoniakki, magnesium ja kalsium neutraloivat pieniä määriä levinyttä rikkihappoa, mutta suuremmat määrät voivat laskea maaperän pH:ta ja näin ollen vahingoittaa eliöstöä. Happosateet voivat pidemmällä aikavälillä aiheuttaa vahinkoja ympäristön lisäksi myös rakennuksille. (National Pollutant Inventory, 2019.)

5.1 Liuotus ja saostus -menetelmä

Talens Peiró & Villalba Méndez (2013) ovat selvittäneet materiaali- ja energiavaatimuksia REE-metallien talteenottoon sen fosfaattimineraaleista. Tutkimuksessa esitettiin massatase REE-metallien erotukseen ksenotiimista rikkihapon avulla ja syntyneiden sulfaattien saostamiseen oksaalihapon avulla. Taseen mukaan tarvittaisiin lähes kahdeksan tonnia rikkihappoa, jotta kolmesta tonnista REE-fosfaattimineraalia saadaan erotettua yksi tonni REE-oksidgeja. Saostukseen tarvittavan oksaalihapon määrä on noin kaksi tonnia. Prosessin vaatima teoreettinen energia olisi noin 0.13–0.15 GJ tonnia REE-fosfaattia kohti. Talens Peiró & Villalba Méndez määrittivät yhden tonnin REE-tuotteen vaativan noin 3 tonnia REE-fosfaatteja, jolloin tuotetonna kohti kulutus olisi siis noin 0.36–0.45 gigajoulea. Suomen Tilastokeskuksen (2019) mukaan keskimääräinen sähköntuotannon hiilidioksidipäästökerroin on Suomessa 131 kg_{CO2}/MWh, jolloin menetelmä tuottaisi noin 13 kilogrammaa jokaista tonnia tuotetta kohti. Hiilidioksidipäästöt ovat varsin pienet muihin tarkasteltaviin menetelmiin verrattuna. Liuotuksen ja saostuksen avulla näillä Talens Peirón & Villalba Méndezin tutkimuksen parametreilla päästään noin 80–90 % REE-metallien talteenottoon, ja tuotteena saadaan useita REE-metalleja sisältävä konsentraatti. Mikäli tuotteesta haluttaisiin jalostaa puhtaampia REE-metallifraktioita, tulisi prosessiin lisätä sitä varten kokonaan uusi yksikköoperaatio, kuten ioninvaihto- tai uuttovaihe. Näin ollen kokonaisenergiankulutus ja päästöt myös kasvaisivat huomattavasti.

Liuotusmenetelmän tapauksessa huomioitavat ympäristö- ja turvallisuustekijät painottuvat vahvasti prosessikemikaalien ympärille. Prosessissa syntyvät happotuotteet ja -jätteet tulee käsitellä asianmukaisesti ja niiden pääsy ympäristöön sellaisenaan tulee estää.

5.2 Neste-nesteuutto

Talens Peiró & Villalba Méndez (2013) selvittivät myös neste-nesteuuton energia- ja materiaa-livaatimuksia. Arvion mukaan tonnin REE-metallien talteenotto vaatisi 7.02–7.40 tonnia tribu-tyylifosfaatti-reagenssin (TBP) ja kerosiiniin liuosta. Tuotteena saadaan REE-konsentraatti-seosta erotustehokkuudella 90–95 %. Prosessin energiankulutus riippuu käytännössä erotus-as- kelten lukumäärästä. Esimerkiksi 50 erotusaskelen prosessin energiankulutus voi olla välillä 15.60–22.7 GJ/tonni REE-tuotetta. Tämä vastaisi noin 563–825 kg hiilidioksidipäästöjä suo- malaisella sähköllä. Tuotteina voidaan askelmäärästä riippuen saada erilaisia REE-metalliseok- sia, tai jopa puhtaita fraktioituja REE-metalleja. Rhône-Poulencin yli 99.9 % puhtaita REE- metalleja tuottava prosessi sisälsi yli 1000 prosessiyksikköä ja sen vuosittainen tuotantokapa- siteetti oli noin 8000 tonnia lähes täysin puhtaita REE-metalleja (McGill 2000). Vaikka yritys- ten prosessit ovat usein tarkoin vaalittuja salaisuuksia, eikä tarkkoja laitteiston parametrejä tie- detä, voidaan silti todeta esimerkiksi Rhône-Poulencin prosessin kuluttaneen valtavan määrän energiaa pelkästään askelten lukumäärän vuoksi.

Neste-nesteuutossa käytetään valtavia määriä orgaanisia liuottimia. Esimerkiksi Talens Peiró & Villalba Méndez (2013) arvioivat REE-metallitonni tuottamisen vaativan noin 7 tonnia ke- rosiinia, joka tilavuudeksi muutettuna vastaisi noin 8500 litraa. Neste-nesteuutossa käytettäviä orgaanisia liuoksia kierrätetään prosessissa tehokkaasti (McGill 2000), mutta ajan kuluessa sekä orgaaninen liuotin, että uuttoreagenssi voivat hajota ja hapettua (Whewell et al. 1981). On myös tavallista, että pesusta huolimatta uuttoliuokseen kertyy epäpuhtauksia kuten rautaa ja kalsiumia (Koopman et al. 1999). Tämän vuoksi prosessin uuttoliuoksen vaihtamisesta tulee huolehtia. Usein neste-nesteuutossa käytetyt liuottimet, kuten kerosiini, ovat pitkiä hiilivety- ketjuja, joita valmistetaan petrokemian prosesseissa raakaöljystä (Lam et al. 2012). Vaikka ke- rosiinia ei prosessissa poltetakaan, tulee sen valmistuksen ympäristövaikutukset silti huomi- oida. Kerosiini ja muut öljyjätteet luokitellaan ongelmajätteeksi (Suomen Virallinen Tilasto 2005), joten niiden käsittelystä ja kierrätyksestä tulee huolehtia erityisen tarkasti. Pitkäaikainen altistuminen orgaanisille liuottimille voi myös aiheuttaa vakavia terveydellisiä ongelmia työn- tekijöille (Työterveyslaitos, viitattu 2.4.2021).

Neste-nesteuutto vaatii runsaasti vettä, ja prosessin jätevedet sisältävät yleensä huomattavia määriä metalleja ja jopa orgaanisia epäpuhtauksia. Hydrometallurgisissa prosesseissa veden kierrätys prosessissa on kuitenkin tehostunut vuosien saatossa runsaasti, ja vedenkulutusta on saatu vähennettyä. Vuonna 2006 kuparin tuotannossa liuotuksen ja neste-nesteuuton arvioitiin

kuluttavan 0.08–0.25 kuutiota puhdasta vettä yhtä tonnia prosessoitua mineraalia kohti. (Chilean Copper Commission 2008.)

5.3 Resin-in-leach

Yahorava et al. (2016) tutkimuksessa määritettiin massataseet REE-metallikonsentraatin valmistusprosessille resin-in-leach-menetelmällä. Tuhatta kiloa REE-tuotetta kohti tarvitaan tutkimuksen mukaan noin kymmenen tonnia väkevää rikkihappoa, eluointiin noin kaksi tonnia natriumkloridia ja saostukseen reilu tonni oksaalihappoa. Puhdasta vettä vaadittaisiin noin 385 kuutiota tonnia REE-tuotetta kohti. Yahorava et al. olettivat talteenotto prosentiksi taloudellisen kannattavuuden minimiarvon, eli 15.5 %, jolloin yhtä fosfokipsitonia kohti poistettavan jäteveden määrä kierrätyksen jälkeen olisi noin 60 kuutiota. Veden kulutus on todella korkea verrattuna Chilean Copper Commissionin (2008) ilmoittamaan 0.08–0.25 kuution kulutukseen mineraalitonia kohti muissa hydrometallurgisissa prosesseissa. RIL-prosessissa käytetään kuitenkin yleisesti ottaen erittäin laimeita happoliuoksia (Virolainen et al. 2019; Yahorava et al. 2016; Rychkov et al. 2018), mikä osaltaan selittää suurta veden kulutusta. Prosessi on REE-metallien käytössä myös varsin uusi, joten veden kierrätysmahdollisuuksia ei välttämättä ole ehditty tutkia riittävästi. Myöskään orgaanisia liuottimia ei tarvita resin-in-leachissa, vaan prosessin pääasiallisena liikkuvana osana toimivat vesiliuokset, joten jätteenkäsittelyn suhteen prosessi vastaa pitkälti liuotusmenetelmää. Resin-in-leachissa käytettävä hartsi voidaan myös kierrättää useaan otteeseen. Yahorava et al. (2016) mukaan saannon ollessa 15.5 % prosessin energiankulutus yhtä REE-metallitonia kohti olisi noin 5 MWh, eli noin 18 gigajoulea. Prosessin saannon kasvattaminen oikeiden liuotin- hartsin-, ja eluentivalintojen avulla laskisi huomattavasti energiankulutusta tuotetonna kohti. Viidenkymmenen askeleen neste-nesteuutto prosessin vaatimaan 15.60–22.7 GJ verrattaessa energiankulutus on varsin samaa luokkaa, mutta saannon kasvaessa resin-in-leach kuluttaisi huomattavasti vähemmän energiaa.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä kappaleessa vertaillaan eri hydrometallurgisten menetelmien soveltuvuutta harvinaisten maametallien talteenottoon fosfokipsistä ja vastaavista fosforihapon valmistuksen sivutuotteista. Tutkitut menetelmät olivat liuotus ja selektiivinen saostus, neste-nesteuutto sekä teollisuudessa vähemmän käytetty resin-in-leach. Menetelmistä ioninvaihdon todettiin olevan varsin heikko menetelmä käsitellä suoraan fosfokipsiä, joten se jätetään vertailusta omana kohtanaan pois. Ioninvaihdon tietoa ja soveltuvuutta kuitenkin hyödynnetään resin-in-leachia

tarkastellessa, sillä RIL-menetelmä sisältää olennaisena osana ioninvaihtoreaktioita. Menetelmistä tarkastellaan ensisijaisesti niiden suorituskykyyn liittyviä ominaisuuksia kuten saantoa, tuotteen puhtautta ja mahdollisesti REE-metallien keskenäinen fraktiointia, mutta myös muita piirteitä, kuten ympäristövaikutuksia ja menetelmän kehitysmahdollisuuksia pyritään selvittämään ja vertailemaan. Lopuksi menetelmistä pyritään esittämään parhaat vaihtoehdot tutkimuskysymyksen mukaisesti. Taulukossa VIII on esitelty eri hydrometallurgisten menetelmien tehokkuuksia harvinaisten maametallien erotuksessa eri lähtöaineista.

Taulukko VIII. Vertailu eri hydrometallurgisten menetelmien tehokkuuksista harvinaisille maametalleille

Menetelmä	Lähtöaine	Tarkasteltavat REE-metallit	saanto, %	puhtaus, %	Kommentit	Viittaus
Liuotus ja saostus	NIMH-akut	La, Ce	~89.5	~90	Vaatii ensin akkumetallien (Ni, Mn & Co) erottamisen liuoksesta.	(Innocenzi & Vegliò 2012)
Liuotus ja saostus	Saumahiilen valmistusprosessin jätevesi	Kaikki	~78	~94	Tuotteena saadaan REE-metallien konsentraattiseos.	(Zhang & Honaker 2018)
Vain liuotus	Fosfokipsi	Kaikki	~89	-	Metallit tulee erottaa tuoteliuoksesta, jolloin kokonaissaanto laskee.	(Masmoudi-Soussi et al. 2019)
Liuotus ja saostus	Fosfokipsi	Kaikki	>94	15–20	-	(Valkov et al. 2014)
Neste-nesteutto	Fosfokipsi	Kaikki	-	>98	-	(Preston et al. 1996a)
Neste-nesteutto	Fosfokipsin neste-nesteuton raffinaattiliuos	Ce	70	>99.98	-	(Preston et al. 1996b)
Neste-nesteutto	Fosfokipsin neste-nesteuton raffinaattiliuos	Y, Dy, Ho, Er	50–99	99.4–99.8	Saanto vaihtelee metallista riippuen, Y >99 %, Dy >50 %. Kokonaissaanto tuntematon.	(Preston et al. 1996b)
Resin-in-leach	Fosfokipsi	Lantanoidit	>70	~50	Fosfokipsi oli jauhettu ja prosessi sisälsi ultraäänikäsittelyn	(Rychkov et al. 2018)

Resin-in-leach	Fosfokipsi	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy	45–75	Puhtaus hartsissa 15–20 %	Lopputuotteen puhtaus riippuu eluoinnin tehokkuudesta.	(Virolainen et al. 2019)
Resin-in-leach	Fosfokipsi	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy	98	94	Puhtautta on mahdollista parantaa saantoprosentin kustannuksella	(Kurkinen et al. 2021)

Kolmesta tarkastellusta menetelmästä liuotusmenetelmällä tuotteiden puhtaus jää neste-nesteuuttoon ja resin-in-leachiin verrattuna heikommaksi. Kurkinen et al. (2021) mukaan yleisesti korkeaa saantoa voidaan kuitenkin pitää tärkeämpänä kuin erittäin puhtaita tuotteita. Liuottamalla ja saostamalla yleisesti päästään varsin kilpailukykyisiin tuloksiin, mutta Valkov et al. (2014) tutkimuksen perusteella vaikuttaisi siltä, ettei menetelmä sovellu REE-metallien talteenottoon fosfokipsistä tuotteen erittäin heikon puhtauden vuoksi. Tähän on syynä todennäköisesti fosfokipsin korkea kalsiumpitoisuus, joka voi osoittautua haitalliseksi liuotuksessa ja saostamisessa. Lopullisen tuotteen puhtaus riippuu kuitenkin pääosin vain saostusvaiheen tehokkuudesta. Mikäli epäpuhtauksia voidaan poistaa liuoksesta ennen saostamista, tai saostus voidaan suorittaa selektiivisesti REE-metalleja kohtaan, voi menetelmä tarjota kohtalaisia tuloksia. Liuotusmenetelmän ympäristövaikutukset olivat tutkituista menetelmistä pienimmät, mutta tuotteena saatiin vain varsin epäpuhdas REE-metallikonsentraatti.

Neste-nesteuutto ei ole ilman syytä ollut jo kymmeniä vuosia ollut yksi yleisimmistä hydrometallurgiaan ja harvinaisten maametallien erottamiseen käytetyistä menetelmistä. Menetelmällä päästään erittäin korkeisiin puhtauksiin, ja sitä voidaan ajaa myös todella suurissa mittakaavoissa. Satojen askeleiden prosesseissa on myös mahdollista päästä lähes täydelliseen REE-metallien fraktiointiin toisistaan. Menetelmän haittapuolina ovat kuitenkin sen riippuvuus osittain fossiilisesti valmistetuista orgaanisista liuottimista ja vaikutukset ympäristöön. Tuote- ja jätevirrat ovat prosessissa usein suuria, joten niiden puhdistaminen vaatii myös varsin edistynyttä ja suuren mittakaavan laitteistoa, jotka kuluttavat todella paljon energiaa. Suuret investointikustannukset mittavaan prosessilaitteistoon voivat olla riski, mikäli REE-metallien hinnoissa tapahtuu suuri lasku saatavuuden yllättäen parantuessa. Edellä mainittujen seikkojen vuoksi neste-nesteuutto on tehokas ja toimiva, muttei nykyisellään kuitenkaan pidemmän päälle ympäristöystävällinen eikä vihreän ja kestävä kehityksen kannalta pysyvä vaihtoehto. Koska Suomessa REE-metallien erotuksesta fosfokipsistä teollisessa mittakaavassa ei kuitenkaan

vielä löydy tietoa, voisi neste-nesteuutto olla ensimmäinen askel kohti tämän sivuvirran hyödyntämistä.

Menetelmistä vähiten REE-metallien erotukseen on tutkittu resin-in-leachia. Tutkimukset ovat kuitenkin erittäin lupaavia, sillä Yahorava et al. (2016) mukainen taloudellisesti kannattava saanto 15.5 % ylittyy jokaisessa tutkimuksessa reilusti. Menetelmä ikään kuin yhdistää liuotuksen ja ioninvaihdon, ja prosessin etuna onkin, että reaktiot tapahtuvat samanaikaisesti. Menetelmässä ei tarvita orgaanisia liuottimia kuten neste-nesteuutossa, mutta eluoinnin ja ioninvaihdon tehokkuudesta ja selektiivisyydestä riippuen, sillä on myös mahdollista päästä REE-metallien keskinäiseen fraktiointiin. Prosessin laitteisto on yleisesti ottaen varsin yksinkertainen, eikä prosessiaskeleita vaadita läheskään yhtä paljon kuin neste-nesteuutossa. Prosessissa käytettävät materiaalit ja niiden kulutus vastaavat pitkälti liuotusmenetelmän materiaaleja, lisänä kuitenkin luonnollisesti käytetty ioninvaihtohartsi ja sen regenerointi. Menetelmän energiankulutus on samaa luokkaa neste-nesteuuton energiankulutuksen kanssa, mutta saannon parantuessa resin-in-leach voidaan todeta tehokkaammaksi vaihtoehdoksi.

Resin-in-leach on toistaiseksi varsin vähän tutkittu menetelmä, mutta se tarjoaa erittäin paljon mahdollisuuksia eri metalliteollisuuden prosesseihin. Resin-in-leach voisi tulevaisuudessa tarjota erittäin tehokkaan ja varsin ympäristöystävällisen vaihtoehdon harvinaisten maametallien talteenottoon fosfokipsistä. Lisätutkimus prosessista ja siinä käytettävistä liuottimista, hartseista ja eluenteista on kuitenkin tarpeen, mikäli menetelmää halutaan ottaa laajemmin käyttöön. Mikäli tämän kirjallisuustyön pohjalta esitetään tehokkain menetelmä REE-metallien talteenottoon fosfokipsistä, olisi se kirjoitushetkellä neste-nesteuutto. Tutkimustiedon lisääntyessä on kuitenkin erittäin todennäköistä, että resin-in-leach tulee nousemaan pääasialliseksi menetelmäksi neste-nesteuuton sijaan.

7. LÄHDELUETTELO

Acikara, O.B., 2013. Ion-Exchange Chromatography and Its Applications. In: *Column Chromatography* [viitattu Feb 4, 2021]. Saatavilla: <https://www.intechopen.com/books/column-chromatography/ion-exchange-chromatography-and-its-applications> DOI 10.5772/55744.

Alonso, E., Wallington, T., Sherman, A., Everson, M., Field, F., Roth, R. and Kirchain, R., 2012. *An Assessment of the Rare Earth Element Content of Conventional and Electric Vehicles*. SAE International Journal of Materials and Manufacturing, vol. 5, s. 473-477 DOI 10.4271/2012-01-1061.

Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanini, C., Braglia, M., Cocito, G. and Kraus, J.ö, 1996. *Determination of rare earth elements by ion chromatography. Separation procedure optimization*. Analytica Chimica Acta, vol. 322, no. 1, s. 49-54. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709500596X> ISSN 0003-2670. DOI [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00596-X](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00596-X)

Bünzli, J. and Pecharsky, V.K., 2016. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 49 - Including Actinides*. Elsevier.

Chen, B., He, M., Zhang, H., Jiang, Z. and Hu, B., 2017. *Chromatographic Techniques for Rare Earth Elements Analysis*. Physical Sciences Reviews, vol. 2, no. 4, s. 20160057. Saatavilla: <https://www.degruyter.com/view/journals/psr/2/4/article-20160057.xml> DOI <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0057>.

Chilean Copper Commission COCHILCO, 2008. *Best practices and efficient use of water in the mining industry*. Saatavilla: https://www.cochilco.cl/Research/best_practices_and_the_efficient_use_of_water.pdf

Dong, Z., Jiang, T., Xu, B., Yang, Y. and Li, Q., 2019. *An eco-friendly and efficient process of low potential thiosulfate leaching-resin adsorption recovery for extracting gold from a roasted gold concentrate*. Journal of Cleaner Production, vol. 229, s. 387-398. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619315495> ISSN 0959-6526. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.033>.

Gámez, S., Garcés, K., de la Torre, E. and Guevara, A., 2019. *Precious metals recovery from waste printed circuit boards using thiosulfate leaching and ion exchange resin*. Hydrometallurgy, vol. 186, s. 1–11. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X18308764> ISSN 0304-386X. DOI <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.004>.

Gollock, A., Hu, B., He, M., Jakubowski, N., Meinhardt, J., Meyer, F.M., Niederstraßer, J., Schramm, R., Sindern, S., Stosch, H. and Bertau, M., 2017. *Handbook of Rare Earth Elements: Analytics*. Berlin, Boston: De Gruyter. Saatavilla: <https://www.degruyter.com/view/title/496951> ISBN 978-3-11-036508-5. DOI <https://doi.org/10.1515/9783110365085>.

Goodenough, K., Goodenough, K., Wall, F., Wall, F., Merriman, D. and Merriman, D., 2018. *The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations*. Natural Resources Research, Apr, vol. 27, no. 2, s. 201-216. Saatavilla:

<https://search.proquest.com/docview/2009901717> ISSN 1520-7439. DOI 10.1007/s11053-017-9336-5.

Gupta, C.K. and Krishnamurthy, N., 1992. *Extractive metallurgy of rare earths*, vol. 37, no. 1, s. 197-248. Saatavilla: <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197> ISSN 0950-6608. DOI 10.1179/imr.1992.37.1.197.

Hammam-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M. and Barca, D., 1988. *Production of a rare earths concentrate after phosphogypsum treatment with dietary NaCl and Na₂CO₃ solutions*. Minerals Engineering, vol. 132, s. 169-174. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687518305557> ISSN 0892-6875.

Iannicelli-Zubiani, E.M., Giani, M.I., Recanati, F., Dotelli, G., Puricelli, S. and Cristiani, C., 2017. *Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study*. Journal of Cleaner Production, vol. 140, s. 1204-1216. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616316389> ISSN 0959-6526. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.040>

IEA (2020), *Global EV Outlook 2020*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>

I-Magnet Oy., 2021. Magneettitieto - I-MAGNET OY. Saatavilla: <https://www.i-magnet.fi/magneettitieto/> [Viitattu Jan 21, 2021].

Innocenzi, V. and Vegliò, F., 2012. *Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations*. Journal of Power Sources, vol. 211, s. 184-191. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312006854> ISSN 0378-7753.

IUPAC, 1997. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications.

Jones, P. and Nesterenko, P.N., 1997. *High-performance chelation ion chromatography: A new dimension in the separation and determination of trace metals*. Journal of Chromatography A, November 21, vol. 789, no. 1 [viitattu Jan 10, 2021], s. 413-435. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967397008248> ISSN 0021-9673. DOI 10.1016/S0021-9673(97)00824-8.

Jowitt, S.M., Werner, T.T., Weng, Z. and Mudd, G.M., 2018. *Recycling of the rare earth elements*. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, vol. 13, s. 1-7. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223617301256> ISSN 2452-2236. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>.

Khawassek, Y.M., Eliwa, A.A., Haggag, E.S.A., Omar, S.A. and Abdel-Wahab, S., 2018. *Adsorption of rare earth elements by strong acid cation exchange resin thermodynamics, characteristics and kinetics*. SN Applied Sciences, vol. 1, no. 1, s. 51. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0051-6> ISSN 2523-3971. DOI 10.1007/s42452-018-0051-6

Kislik, V.S., 2012. *Solvent extraction classical and novel approaches*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier ISBN 1-280-58253-7

- Koopman, C., Witkamp, G.J. and Rosmalen, G.M.V., 1999. *Removal of Heavy Metals and Lanthanides from Industrial Phosphoric Acid Process Liquors*. Separation Science and Technology, January 1, vol. 34, no. 15 [viitattu Apr 2, 2021], s. 2997-3008. Saatavilla: <https://doi.org/10.1081/SS-100100818> ISSN 0149-6395. DOI 10.1081/SS-100100818.
- Kurkinen, S., Virolainen, S. and Sainio, T., 2021. *Recovery of rare earth elements from phosphogypsum waste in resin-in-leach process by eluting with biodegradable complexing agents*. Hydrometallurgy, vol. 201, s. 105569. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X21000189> ISSN 0304-386X. DOI <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105569>.
- Lam, N.L., Smith, K.R., Gauthier, A. and Bates, M.N., 2012. *Kerosene: a review of household uses and their hazards in low- and middle-income countries*. Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B, Critical Reviews, vol. 15, no. 6, s. 396-432. Saatavilla: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22934567> <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3664014/> ISSN 1521-6950. DOI 10.1080/10937404.2012.710134.
- Lucas, J., Lucas, P., Mercier, T.L., Rollat, A. and Davenport, W., 2015. *Rare Earths - Science, Technology, Production and Use*. Elsevier ISBN 9780-444627353.
- Masmoudi-Soussi, A., Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K. and Férid, M., 2019. *Study of Rare Earths Leaching After Hydrothermal Conversion of Phosphogypsum*. Chemistry Africa, vol. 2, no. 3, s. 415-422. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00048-z> ISSN 2522-5766 DOI 10.1007/s42250-019-00048-z.
- McGill, I., 2000. *Rare Earth Elements*. Reading, England: Johnson Matthey Technology Centre.
- McGillicuddy, N., Nesterenko, E.P., Nesterenko, P.N., Stack, E.M., Omamogho, J.O., Glennon, J.D. and Paull, B., 2013. *A new N-hydroxyethyliminodiacetic acid modified core-shell silica phase for chelation ion chromatography of alkaline earth, transition and rare earth elements*. Journal of Chromatography A, vol. 1321, s. 56-64. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967313016762> ISSN 0021-9673. DOI <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.057>
- Moustafa, Y.M. and Morsi, R.E., 2013. *Ion Exchange Chromatography - An Overview*. In: Column Chromatography [viitattu Feb 4, 2021], s. 1-2. Saatavilla: <https://www.intechopen.com/books/column-chromatography/ion-exchange-chromatography-an-overview> DOI 10.5772/55652.
- National Pollutant Inventory, Australian Government Department of Agriculture, Water and the Environment, 2019. *Sulfuric acid*. [viitattu May 5, 2021] Saatavilla: <http://www.npi.gov.au/resource/sulfuric-acid>
- Nesterenko, P.N. and Jones, P., 1998. *Isocratic separation of lanthanides and yttrium by high-performance chelation ion chromatography on iminodiacetic acid bonded to silica*. Journal of Chromatography A, vol. 804, no. 1, s. 223-231. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967397012727> ISSN 0021-9673. DOI 10.1016/S0021-9673(97)01272-7.
- Page, M.J., Soldenhoff, K. and Ogden, M.D., 2017. *Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery*. Hydrometallurgy, May, vol. 169, s. 275-281.

Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.006> ISSN 0304-386X. DOI [10.1016/j.hydromet.2017.02.006](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.006).

Preston, J.S., Cole, P.M., Craig, W.M. and Feather, A.M., 1996a. *The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction*. Hydrometallurgy, vol. 41, no. 1, s. 1–19. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304386X9500051H> ISSN 0304-386X. DOI [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00051-H](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00051-H)

Preston, J.S., Cole, P.M., du Preez, A.C., Fox, M.H. and Fleming, A.M., 1996b. *The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 2: The preparation of high-purity cerium dioxide and recovery of a heavy rare earth oxide concentrate*. Hydrometallurgy, vol. 41, no. 1, s. 21–44. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304386X9500067Q> ISSN 0304-386X. DOI [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00067-Q](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00067-Q)

Purolite, 2021. *What is Regeneration | Purolite* | www.purolite.com. Saatavilla: <http://www.purolite.com/about-us/what-is-regeneration> [Viitattu Mar 25, 2021]

Rychkov, V.N., Kirillov, E.V., Kirillov, S.V., Semenishchev, V.S., Bunkov, G.M., Botalov, M.S., Smyshlyaev, D.V. and Malyshev, A.S., 2018. *Recovery of rare earth elements from phosphogypsum*. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618317645> ISSN 0959-6526.

Sousa-Aguiar, E.F., Trigueiro, F.E. and Zotin, F.M.Z., 2013. *The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts*. Catalysis Today, vol. 218-219, s. 115-122. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113003192> ISSN 0920-5861 DOI <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.06.021>

Suomen Virallinen Tilasto, 2005. *Jätetilasto - Yleisimpien jätteiden sekä ongelmajätteiden luettelo*. Tilastokeskus. Saatavilla: https://www.stat.fi/til/jate/jate_2005-01-19_luo_001.html#%C3%B6ljyj%C3%A4tteenjapolton [Viitattu Apr 2, 2021]

Suomen Virallinen Tilasto, 2019. *Sähkön ja lämmön tuotannon hiilidioksidipäästöt*. Tilastokeskus. Saatavilla: https://pxhopea2.stat.fi/sahkoiset_julkaisut/energia2020/html/suom0011.htm [Viitattu May 9, 2021]

Suomen ympäristökeskus, S., 2019. *Pohja- ja kaivoveden kovuus*. Saatavilla: https://www.ymparisto.fi/fi-fi/rakentaminen/rakennushanke/talotekniset_jarjestelmat_lvi/vedenhankinta_kaivosta [Viitattu 3.3.2021].

Talens Peiró, L. and Villalba Méndez, G., 2013. *Material and Energy Requirement for Rare Earth Production*. Jom, vol. 65, no. 10, s. 1327-1340. Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0719-8> ISSN 1543-1851. DOI 10.1007/s11837-013-0719-8

United States Bureau of Mines, 1985. *Mineral Facts and Problems: 1985 Edition*. United States Bureau of Mines. Washington D.C.

U.S. Geological Survey, 2017. *2017 Minerals Yearbook RARE EARTHS [ADVANCE RELEASE]*

Valkov, A.V., Andreev, V.A., Anufrieva, A.V., Makaseev, Y.N., Bezrukova, S.A. and Demyanenko, N.V., 2014. *Phosphogypsum Technology with the Extraction of Valuable Components*. Procedia Chemistry, vol. 11, s. 176-181. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619614001818> ISSN 1876-6196. DOI <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.11.031>

Virolainen, S., Repo, E. and Sainio, T., 2019. *Recovering rare earth elements from phosphogypsum using a resin-in-leach process: Selection of resin, leaching agent, and eluent*. Journal of Hydrometallurgy, vol. 201. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X19303640>

Voncken, J.H.L., 2016. Physical and Chemical Properties of the Rare Earths. In: J.H.L. VONCKEN ed., *The Rare Earth Elements: An Introduction* Cham: Springer International Publishing, s. 53-72. Saatavilla: https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5_3 ISBN 978-3-319-26809-5. DOI 10.1007/978-3-319-26809-5_3

Whewell, R.J., Foakes, H.J. and Hughes, M.A., 1981. *Degradation in hydroxyoxime solvent extraction systems*. Hydrometallurgy, vol. 7, no. 1, s. 7–26. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304386X81900104> ISSN 0304-386X. DOI [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(81\)90010-4](https://doi.org/10.1016/0304-386X(81)90010-4).

Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D. and Doyle, F., 2014. *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions*. Minerals Engineering, vol. 56, s. 10-28. Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687513003452> ISSN 0892-6875. DOI <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.

Yahorava, V., Freeman, M. and Bazhko, V., 2016. *Viability of phosphogypsum as a secondary resource of rare earth elements*. [viitattu Feb 12, 2021]. Saatavilla: https://www.researchgate.net/profile/Olga_Yahorava/publication/323696731

Yang, J., Liu, W., Zhang, L. and Xiao, B., 2009. *Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum*. Construction and Building Materials, vol. 23, no. 2, s. 687–693. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061808000627> ISSN 0950-0618. DOI <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011>.

Zhang, W. and Honaker, R.Q., 2018. *Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse*, July 1, vol. 195, s. 189-199. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516217309588> ISSN 0166-5162.