SKANDIUMIN SAANNON TUTKIMINEN PUNALIEJUN RESIN-IN-LEACH-EROTUSMENETELMÄLLÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

Maria Niemenmaa

Tarkastaja: Tutkijatohtori Niklas Jantunen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUTin insinööritieteiden tiedekunta

Kemiantekniikka

Maria Niemenmaa

Skandiumin saannon tutkiminen punaliejun resin-in-leach-erotusmenetelmällä

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2024

26 sivua, 6 kuvaa ja 4 taulukkoa

Tarkastaja: Tutkijatohtori Niklas Jantunen

Hakusanat: Resin-In-Leach, liuotus, harvinaiset maametallit, skandium

Punalieju tai englanniksi red mud (RM) on alumiinin tuotannossa syntyvä emäksinen jätevirta. Punaliejua syntyy vuosittain kasvavissa määrin, noin 1–1,5 tonnia yhtä bauksiittimalmitonnia kohden, minkä takia olisi ajankohtaista keksiä punaliejulle hyödyllisiä käyttökohteita. Punaliejussa onkin tavallista korkeampi määrä harvinaisia maametalleja, englanniksi rare earth elements (REE), kuten skandiumia. Harvinasten maametallien tuotanto on nykyään suurimmilta osin Kiinan hallinnassa, minkä seurauksena vaihtoehtoisten REE-lähteiden tutkiminen maailmalla on ajankohtaista.

Tässä työssä on kirjallisuusosa, jossa tarkastellaan punaliejua, harvinaisia maametalleja ja niiden erästä erotusmenetelmää, resin-in-leachia (RIL). Tarkastellaan myös vaihtoehtoisia RIL-liuottimia ja niistä tehtyä aiempaa tutkimusta.

Työssä on myös kokeellinen osa, jossa suoritettiin 8 koetta kahdella eri liuottimella, suolahapolla ja metaanisulfonihapolla. Kokeet suoritettiin 0,5 M, 3 M ja 6 M molaarisuuksissa. Muut kokeet suoritettiin RIL-prosessina, mutta 0,5 M koe suoritettiin myös vertailun vuoksi ilman hartsia. Kokeista saadut näytteet analysoitiin ICP-MS – analyysilaitteella ja piirrettiin happoliuosten pitoisuuskäyrät skandiumille, alumiinille ja raudalle. Alkuperäinen RM-näyte märkäpoltettiin näytteen massajakauman selvittämiseksi. Kokeista saatiin selville, että alumiinia liukeni HCl- ja MSA-liuoksiin paljon enemmän kuin rautaa tai skandiumia. Skandiumia liuottivat paremmin MSA-liuokset.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

LUT School of Engineering Science

Chemical Engineering

Maria Niemenmaa

The study of the yield of scandium in red mud's resin-in-leach process

Bachelor's thesis

2024

26 pages, 6 figures and 4 tables

Examiner: Postdoctoral researcher Niklas Jantunen

Keywords: Resin-In-Leach, leaching, rare earth elements, scandium

Red mud (RM) is an alkaline waste stream produced in the mining production of alumina. It's produced in increasing amounts every year, about 1-1,5 tons for every ton of bauxite processed, which is why it would be relevant to come up with useful purposes for RM-waste. Red mud contains a higher-than-usual amount of rare earth elements (REE), like for example, scandium. The mining of REEs is currently largely dominated by China, which makes the study of alternative sources for REEs topical.

This bachelor's thesis includes a literary part in which red mud, rare earth elements and a certain method of separation, resin-in leach (RIL) are discussed. The literary part also includes different options for leachates for the RIL process.

The thesis also includes an experimental part, in which 8 experiments were conducted with two different leaching agents, hydrochloric acid and methanesulfonic acid. The experiments were conducted with 0.5 M, 3 M and 6 M molarities. Six of the experiments were RIL experiments, but as a point of reference, the 0.5 M experiment was also conducted without the presence of a resin in the reactor. The samples collected from the experiments were analysed with ICP-MS and the concentration graphs for aluminium, iron and scandium were drawn. The original RM-sample was treated with wet combustion to figure out the mass distribution of REEs and the major elements in the RM samples. It was found that aluminium got leached a lot more than iron or scandium, and MSA leached scandium better than HCl.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset

$c_{x,\mathrm{alk}}$	alkuperäisen näytteen pitoisuus	[ppb]
$c_{x,\mathrm{ICP}}$	pitoisuus laimennetussa näytteessä	[ppb]
d	laimennuskerroin	
$m_{\mathrm{rm,ka}}$	märkäpoltettujen punaliejunäytteiden keskiarvomassa	[g]
$m_{\mathrm{rm,koe}}$	Kokeessa käytetyn punaliejun massa	[g]
$m_{x,\mathrm{ka}}$	Alkuaineen *x* eri näytteiden massojen aritmeettinen keskiarvo	[g]
$m_{x,\mathrm{sum}}$	ICP-näytteen alkuaineen *x* massojen summa	[g]
p	Aineen massan suhde märkäpoltetun aineen massaan	
p_{alk}	alkuperäisen näytteen massaprosentti	[m-%]
s	näytteiden määrä	
v_{koe}	Kokeessa käytetyn hapon tilavuus	

Lyhenteet

MSA	metaanisulfonihappo
PS-DVB	Polystyreeni-divinyylibentseeni
RM	punalieju (red mud)
RIL	resin-in leach
RIP	resin-in-pulp
REE	harvinaiset maametallit (rare earth elements)
CIX	Continuous Ion Exchange

Sisällysluettelo

1 Johdanto 6
2 Kirjallinen osa 8
2.1 Harvinaiset maametallit 8
2.2 Punalieju 9
2.3 Resin-In-Leach 9
2.3.1 Liuottimien vertailua 11
3 Kokeellinen osa 13
3.1 Koeolosuhteet ja laboratoriolaitteisto 13
3.2 Hartsin esikäsittely ja pH-mittalaitteen kalibrointi 14
3.3 Resin-In-Leach – panoskokeet 14
3.4 Punaliejun märkäpoltto 15
3.5 RIL-kokeiden näytteiden analysointi ICP-MS – analyysilaitteella 15
3.6 Laskentatavat 15
4 Tulokset ja tulosten tarkastelu 17
4.1 Alkuperäisen punaliejun märkäpoltto ja ICP-analyysi 18
4.2 pH – mittaukset 19
4.3 ICP – analyysi ..... **Virhe. Kirjanmerkkiä ei ole määritetty.**
5 Johtopäätökset 24
Lähteet 26

1 Johdanto

Harvinaisiin maametalleihin, englanniksi rare earth elements, kuuluvat yttrium, skandium ja kaikki lantanidit. Harvinaisten maametallien saatavuus maailmalla on tärkeässä asemassa etenkin nykyään, sillä niillä on monia sovelluksia esimerkiksi keramiikassa, suprajohteissa, magneeteissa ja elektroniikassa. Useissa maaperästä saatavissa resursseissa on merkittäviä määriä harvinaisia maametalleja, mutta niitä on usein työlästä erottaa, esimerkiksi monatsiitilla radioaktiivisuutensa vuoksi. Harvinaisista maametalleista kauppahinnaltaan yksi kalleimmista on skandium, joka on haluttua harvinaisuutensa vuoksi ja vaikea erottaa poikkeavien metallurgisten ominaisuuksiensa vuoksi. (Tsakanika, Ochsenkühn-Petropoulou & Mendrinos 2004, 796)

Kiinalla oli vielä vuonna 2009 miltei täysi monopoli harvinaisten maametallien tuotannossa ja louhinnassa. Silloin noin 97 % kaikesta maailman REE-tuotannosta tuli Kiinasta, mikä herätti kiinnostusta löytää vaihtoehtoisia metodeja harvinaisten maametallien louhintaan ja erotukseen. Tämä on ajankohtainen aihe varsinkin elektroniikkateollisuuden toimijoille, sillä monet laajasti käytössä olevat älylaitteet kuten älypuhelimet ja taulutelevisiot tarvitsevat harvinaisia maametalleja toimiakseen. (Voncken 2016, 1)

Viime vuosien aikana lisääntyneen alumiinin louhinnan takia luonnolle on aiheutunut ympäristöhaittoja lisääntyvissä määrin. Viime aikoina on lisääntynyt bauksiitin louhinnasta Bayer – prosessin mukana syntyneen bauksiittijätteen hävittäminen maastoon, mistä se päätyy myös vesistöihin. Tämä on yksi suurimmista alumiinin louhinnan ympäristöhaitoista. Bauksiittijäte eli punalieju on saanut nimensä punaisesta väristään. Se on emäksistä liejua, joka sisältää rautaa, natriumia, piitä, alumiinia, kalsiumia, ja titaania sekä taloudellisesti merkittäviä määriä harvinaisia maametalleja. (Richard 2018, 1–2, 32) Yhden bauksiittimalmitonnin käsittely tuottaa prosessissa noin 1–1,5 t punaliejua ja skandiumin konsentraatio punaliejussa on noin 130 g Sc / t kuivaa RM. (Tsakanika, Ochsenkühn-Petropoulou & Mendrinos 2004, 797)

Bauksiitin prosessoinnissa suurin osa sen harvinaisista maametalleista akkumuloituu punaliejuun. Taulukosta 1 nähdään, että 99 % puhtauden skandiumin kauppahinta oli vuonna 2024 noin 520 $ / kg. (mineralprices.com, 2024). Koska punaliejussa on ekonomisesti

merkittäviä määriä skandiumia ja jätteeksi laskettavaa punaliejua syntyy koko ajan enemmän, olisi ajankohtaista tutkia mahdollisia menetelmiä metallin erottamiseksi punaliejusta sen huomattavan markkinahinnan vuoksi.

Taulukko 1: Arvokkaimpien harvinaisten maametallien kauppahinnat vuonna 2024. (mineralprices.com, 2024)

	Puhtaus (%)	Hinta ($/kg)
Sc	99,9	520,26
Tb	99,9	1013
Er	99,9	800,0
Dy	99	368,9

Harvinaisten maametallien erottamiseen punaliejusta käytetään monia eri menetelmiä. Neste-nesteuuttoa käytetään paljon esimerkiksi skandiumin erottamiseen punaliejun mineraalihappoliuoksista. Menetelmän huonona puolena on se, että ennen prosessia punalieju pitää saattaa nestemäiseen muotoon ennen prosessi aloitusta, mikä lisää vaiheita prosessiin. (Liu et al. 2017, 2373) Ioninvaihto on myös harvinaisten maametallien erotukseen käytetty hydrometallurginen prosessi. Tämä prosessi on edelleen yhdistetty punaliejun uuttovaiheen kanssa resin-in-leach – nimisessä prosessissa, jota tässä työssä tutkitaan. Tässä prosessissa metallien liuotus ja ioninvaihto tapahtuvat samassa vaiheessa toisin kuin neste-nesteuutossa. (Virolainen, Repo & Sainio 2019, 2–3)

Tämän työn tavoitteena on tutkia skandiumin talteenottoa punaliejusta resin-in-leach – prosessilla. Vertaillaan suolahappoa ja metaanisulfonihappoa Resin-In-Leach – panosprosessissa kokeellisen vaiheen avulla, minkä tukena toimii työn alun kirjallinen osuus.

2 Kirjallinen osa

Työn kirjallinen osuus perehtyy harvinaisiin maametalleihin, punaliejuun ja sen merkitykseen maailmalla sekä resin-in-leach – prosessiin. Osuuden lopussa vertaillaan eri happoja RIL-prosessille ja valitaan koeolosuhteet.

2.1 Harvinaiset maametallit

Harvinaiset maametallit ovat ryhmä alkuaineita, jotka käyttäytyvät keskenään kemiallisesti hyvin samankaltaisin tavoin. Näitä metalleja on 17 erilaista. Nimestään huolimatta harvinaiset maametallit eivät ole maaperässä harvinaisia. Niitä löytyy maaperästä maailmanlaajuisesti noin 125 ppm, mutta niiden erottaminen maaperästä voi usein olla ongelmallista, mistä niiden nimi juontuu. (Goodenough et al. 2016, 839)

Kaikki 15 lantanoidia kuuluvat harvinaisiin maametalleihin, joita yhdistää niiden täydet f-orbitaalit. F-orbitaali voikin täyttyä 15 eri tavalla. Harvinaisia maametalleja on kuitenkin 17, sillä skandium ja cerium lasketaan harvinaisiksi maametalleiksi niiden kemiallisen käytöksensä takia. Harvinaisille maametalleille yleisin ionimuoto on trivalentti muoto, mikä pitää paikkansa esimerkiksi juuri skandiumilla. (Voncken 2016, 3)

Harvinaisten maametallien tarpeen on laskettu kasvavan suunnilleen 5–10 % vuodessa, tosin tarkkoja arvioita on vaikea tehdä teknologian kehityksen arvaamattomuuden takia. Nykytilanne on, että Kiinassa tuotetaan suurin osa maailmanlaajuisesti käytössä olevista harvinaisista maametalleista. (Goodenough et al. 2016, 839)

Skandium on 21. alkuaine jaksollisessa järjestelmässä. Se on hopeanvalkea metalli, joka historiallisesti lasketaan usein harvinaisten maametallien joukkoon. (Greene 2011, vii) Skandiumilla on harvinaisista maametalleista pienin atomisäde, ja sen käytös muistuttaakin enemmän ferromagneettisia siirtymämetalleja kuten esimerkiksi rautaa. Vesiliuoksissa skandium tosin käyttäytyy muiden harvinaisten maametallien tavoin. (Voncken 2016, 5) Tässä kandidaatintyössä keskitytään erityisesti skandiumin määrään punaliejussa.

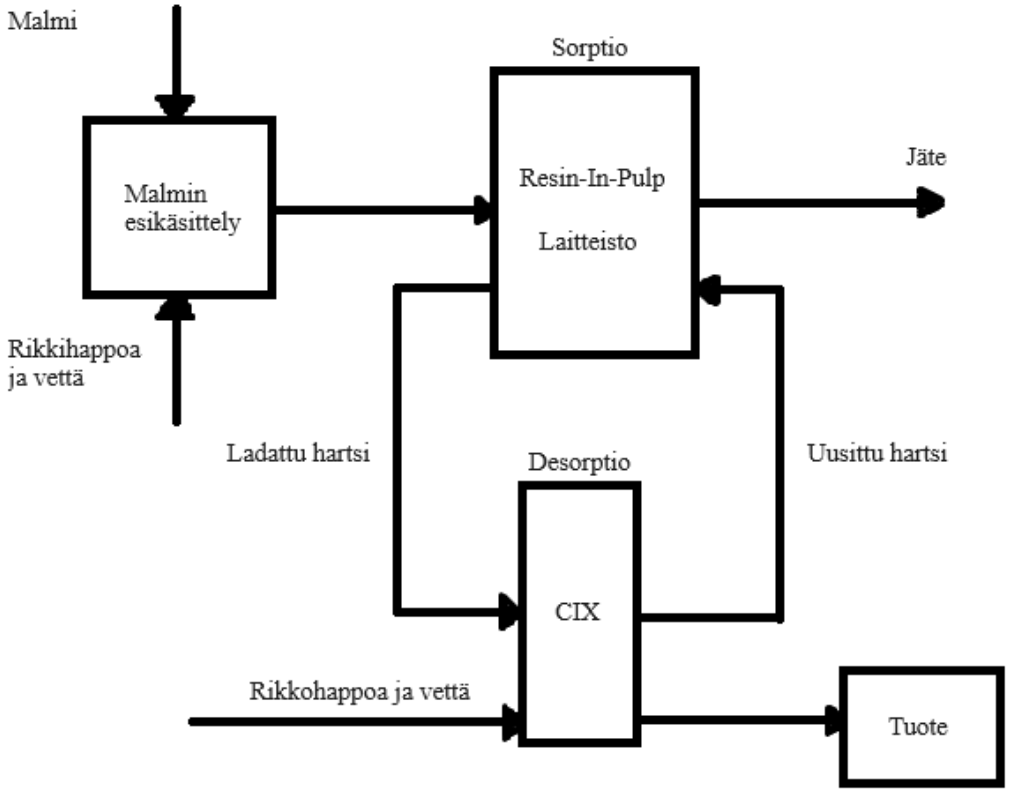
2.2 Alumiinin tuotanto ja punalieju

Alumiinia louhitaan Euroopassa välimeren ranta-alueilla Espanjasta Turkkiin asti, koska näillä alueilla on paljon tarkoitukseen sopivia savesta syntyneitä bauksiittimalmeja. Näistä bauksiittimalmeista erotetaan alumiinia, jolloin sivuvirtana syntyy emäksistä punaliejua. Harvinaisten maametallien erotukseen punalieju omaa suhteellisen matalan REE-pitoisuuden muihin vaihtoehtoihin verrattuna, mutta sitä syntyy paljon ja se on emäksinen ongelmajäte, jota hävitetään luontoon huomattavia määriä vuosittain. (Goodenough et al. 2016, 851)

Alumiinin erotukseen käytetään pääasiassa Bayer-prosessia ja sinteröintiprosessia. Nykyään yli 95 % kaikesta alumiinista tuotetaan Bayer-prosessin avulla. Näiden eri metodien punaliejun REE-koostumukset eroavat toisistaan. (Zhang, Li & Liu 2016, 887) Prosessissa 35–40 % bauksiittimalmista siirtyy emäksiseen punalieju-sivuvirtaan, ja bauksiitin laadusta riippuen 1 t bauksiittimalmia tuottaa noin 1–1,5 t punaliejua, mikä on taloudellisesti ja ympäristön kannalta merkittävä määrä.

2.3 Resin-In-Leach

Resin-In-Leach-metodi eli RIL on kiintoaineen liuottamiseen tarkoitettu prosessi, jossa yhdistyy liuotus ja ioninvaihto. Prosessissa liuotusreaktoriin laitetaan ioninvaihtohartsi, jolloin liuotuksen vapauttamat metalli-ionit siirtyvät hartsiin sorption avulla. (Virolainen et al. 2019, 2) Ioninvaihtohartsia käytetään metalli-ionien talteenottoon vesiliuoksissa. Resin-In-Leachia kutsutaan myös Resin-In-Pulpiksi, lyhennettynä RIP. (Gong et al. 2018, 2846) RIL-erotusprosessi on teollisuudessa laajasti käytetty hydrometallurginen prosessi, jolla voidaan erottaa haluttuja metalli-ioneja liuotetuista materiaaleista, kuten punaliejusta. RIL-prosessi on teollisesti edullinen esimerkiksi sen hyvän adsorptionopeuden ja -kapasiteetin ansiosta. (Gong et al. 2018, 2846) Sillä on myös etu siinä mielessä, että siinä metallien liuotus ja talteenotto tapahtuvat samassa askeleessa, yksinkertaistaen ja nopeuttaen prosessia (Virolainen et al. 2019, 3). Kuvassa 1 nähdään yksinkertaistettu lohkokaavio Resin-In-Pulp – prosessista.



Kuva 1. RIL prosessikaavio, mukaillen (ion-exchange.com.au, 2024) CIX = continuous ion exchange.

Jatkuvatoimisessa RIP-prosessissa malmi ensin esikäsitellään, minkä jälkeen se liuotetaan liuottimella hartsin ollessa mukana reaktorin sisällä. Uutta hartsia syötetään laitteistoon koko ajan ja vanhaa syötetään ulos. Vanha eli ladattu hartsi on täynnä haluttuja metalli-ioneja, jotka erotetaan hartsista jatkuvatoimisella ioninvaihdolla kuvan mukaisessa prosessissa. Näin saadaan lopulta hartsiin ladatut ionit talteen.

Punaliejun erottamisesta Resin-In-Leach-prosessilla ei ole tehty vielä laajaa tutkimusta. Kun mietitään olotilojen optimointia RIL-prosessille, tehtävänä on valita hyvä lämpötila, liuotin, ioninvaihtohartsi, kiinteän aineen ja nesteen suhde sekä ioninvaihtohartsin määrä reaktorissa. (Gong et al. 2018, 2846)

2.3.1 Liuottimien vertailu

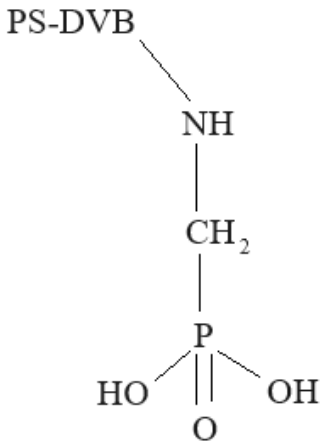
Skandiumin selektiivistä liuottamista punaliejusta eri liuottimilla ei ole tutkittu vielä paljoa, ja työtä vaikeuttaakin punaliejun suuri rautapitoisuus. Raudalla ja skandiumilla on samankaltaiset fysikokemialliset ominaisuudet, mikä vaikuttaa verrannollisesti pienen pitoisuuden omaavan skandiumin erotukseen. (Salman et al. 2022, 1)

Skandiumin tai harvinaisten maametallien liuotustehokkuutta on tutkittu esimerkiksi magnesiumsulfaatilla, jota saatiin Shoppertin et al. (2022) tutkimuksessa 24 g/L liuoksella 80 %. Lämpötilana käytettiin 80 °C ja L/S oli 10. Koeaikana pidettiin 60 minuuttia. (Shoppert et al. 2022, 14)

Toinen tutkittu liuotin on rikkihappo, jota tutkittiin sen skandiumin selektiivisyyden, alhaisen hinnan ja helpon käsiteltävyyden vuoksi. Sen happoliuoksen pH oli noin 3,6 ja siinä oli 12.7 mg/l skandiumia ja 272 mg/L rautaa. (Toli et al. 2023, 1, 4) Tolin et al. (2023) tutkimuksen mukaan sulfonihappo- (SA) ja imiinidietikkahapporyhmät (IDA) eivät keränneet skandiumia hyvin, mutta fosfaatin funktionaaliset ryhmät toimivat verrattavasti paremmin.

0,5 molaarisella suolahapolla liuotettaessa on saatu 68 % saanto skandiumille 25 °C lämpötilassa, kun S/L oli 50. Koe oli 24 tunnin pituinen. Samoissa olosuhteissa typpihapolle oli saatu 80 % saanto. (Ochsenkühn-Petropulu et al. 1996, 252). Metaanisulfonihapolle eli MSA:lle ei ole tehty paljoa tutkimusta punaliejun liuottajana, mutta sitä on tutkittu muiden metallien erotuksessa ympäristöystävällisenä vaihtoehtona (Hopf, et al. 2021, 2).

Kelatoivat hartsit ovat hyviä erottamaan raskaita metalleja kuten rautaa (Virolainen et. al. 2013, 2). Koska skandiumilla on samankaltaisia ominaisuuksia raudan kanssa, kokeessa käytetään kelatoivaa hartsia. Kuvassa 2 on työn kokeellisessa vaiheessa käytetyn Lewatit MonoPlus TP 260-hartsin rakennekaava. Se on aminometyylifosfonihapon funktionaalinen ryhmä, jossa on kiinni polystyreeni-divinyylibentseeni, joka on polymeerimatriisi.



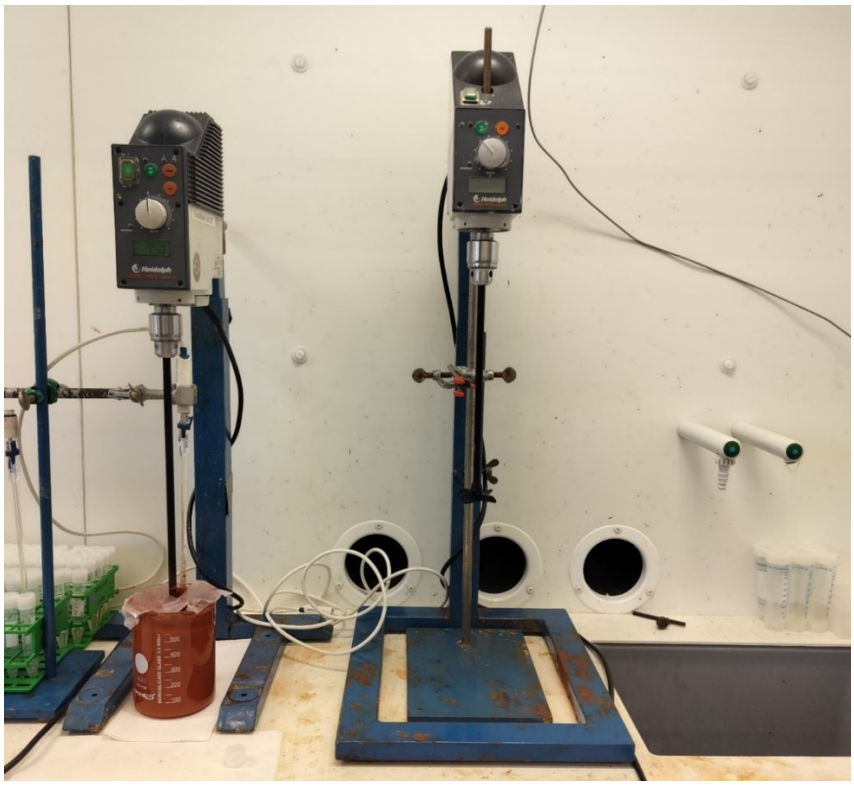
Kuva 2. Lewatit MonoPlus TP 260 rakennekaava mukaillen Virolainen, S. et al. (2013)

3 Kokeellinen osa

Tämän kandidaatin työn kokeellisessa osassa tutkittiin resin-in-leach – prosessia punaliejun kahdessa eri happoliuoksessa.

3.1 Koeolosuhteet ja laboratoriolaitteisto

Koelaitteisto koostui sekoittimesta, pH-mittarista ja reaktorina käytetystä 600 millilitran lasisesta dekantterilasista (kuva 3). Reaktori peitettiin parafilmillä turvallisuus- ja siisteyssyistä ja haihtumisen välttämiseksi kaikkien kokeiden ajaksi. Resin-In-Leach - prosessin ioninvaihtohartsina käytettiin Lewatit Monoplus TP 260 – hartsia protonimuodossa ja käytetyt kemikaalit laimennettiin kantaliuoksista. Kokeita varten käytetyt kantaliuokset olivat HCl (35 %) ja metaanisulfonihappo (70 %). Koetta varten käytettiin kreikkalaista punaliejua. Näytteenotto suoritettiin ruiskusuodattamalla 0,45 mikrometrin suodattimen avulla nestemäinen näyte korkillisiin koeputkiin.



Kuva 3. RIL-kokeissa käytetty koelaitteisto.

Kokeissa tutkittiin eri happojen happopitoisuuksien vaikutusta skandiumin saantoon ja selektiivisyyteen RIL-prosessin aikana. Jokaisessa kokeessa käytettiin lämpötilana huoneenlämpöä, joka oli noin 21 °C ja koeaikana käytettiin neljää tuntia. Kuiva-aineen ja nesteen suhde oli 1 g/4 ml ja vakiona pysyvää hartsia käytettiin joka kokeessa noin 25 g. Sekoitusnopeus pidettiin vakiona 800 rpm.

3.2 Hartsin esikäsittely ja pH-mittalaitteen kalibrointi

Kokeessa käytettävä ioninvaihtohartsi saatettiin protonimuotoon pakkaamalla Lewatit MonoPlus TP 260 – hartsia kolonniin. Hartsi huuhdottiin ensin 1 M NaOH-liuoksella, sitten 1 M HCl-liuoksella ja viimeiseksi puhtaalla vedellä. Kolonni säädettiin valuttamaan liuoksia hitaasti kolonnin läpi. Prosessi toistettiin kolme kertaa.

Jokaisessa kokeessa mitattiin näytteenoton yhteydessä pH-arvot mittarin avulla. Mittauslaitteena oli Consort C3060 ja pH-elektrodina Mettler Toledo InLab Semi-Micro-L. Elektrodit puhdistettiin ja kalibroitiin 4 ja 7 pH:n kalibrointiliuoksilla joka kokeen välissä.

3.3 Resin-In-Leach – panoskokeet

Liuottimena käytettävää happoliuosta kaadettiin 400 millilitraa lasireaktoriin, minkä jälkeen sekoitus aloitettiin. Sen jälkeen reaktoriin lisättiin 100 g kuivaa punaliejua ja 25 g Lewatit Monoplus TP 260 – ioninvaihtohartsia. Ajan ottaminen aloitettiin punaliejun lisäämishetkellä.

Kokeen aikana reaktorista otettiin ruiskulla näytteitä ensin kolme kertaa viiden minuutin välein, sitten kolme kertaa 15 minuutin välein ja lopulta 30 minuutin välein, kunnes oli kulunut neljä tuntia. Kun kiintoaine oli suodatettu näytteestä pois ruiskusuodattimella, liuosnäyte siirrettiin korkilliseen koeputkeen analyysivaihetta varten. Näytteen oton jälkeen loput näytteestä syötettiin takaisin reaktoriin. Kokeen aikana mitattiin myös liuoksen pH aina näytteenoton yhteydessä.

Kokeita tehtiin yhteensä kahdeksan kappaletta kahdelle eri hapolle, suolahapolle (HCl) ja metaanisulfonihapolle (CH_3SO_3H). Molempia testattiin ensin ilman hartsia 0,5 molaarisessa

happoliuottimessa, jonka jälken niille tehtiin kolme koetta ioninvaihtohartsin kanssa 0,5 M, 3 M ja 6 M pitoisuuksissa.

3.4 Punaliejun märkäpoltto

Alkuperäisestä punaliejunäyteestä märkäpoltettiin kolme näytettä Milestone UltraWAVE – märkäpolttolaitteessa. Näytteet valmisteltiin punnitsemalla kolme kuivasta punaliejusta otettua näytettä lasisissa koeputkissa. Sitten näytteisiin lisättiin 1 ml puhdasta vettä, 3 ml 67–69 % typpihappoa (ROMIL-SpA) ja 1 ml 34–37 % suolahappoa. Lopuksi näytteet laitettiin märkäpolttolaitteeseen.

Märkäpolttolaitteeseen laitetut näytteet kuumennettiin huoneenlämmöstä lämpötilaan 250 °C. Painemuutos oli 40 bar paineesta 130 bar paineeseen 70 minuutin lineaarisella rampilla. Näytteitä pidettiin näissä olosuhteissa kymmenen minuutin ajan. Märkäpolton jälkeen metallin sisältämä märkäpoltettu näyte laimennettiin 50 ml puhtaaseen veteen, josta se vielä edelleen suodatettiin ja laimennettiin 10-kertaiseksi ICP-MS – analyysia varten. Kokeiden aikana huomattiin, että kaikki näytteissä ei liuennut märkäpoltossa. Tähän arvioitiin todennäköiseksi syyksi näytteessä olevaa piioksidia.

3.5 RIL-kokeiden näytteiden analysointi ICP-MS – analyysilaitteella

Kokeiden jälkeen saatuja näytteitä analysoitiin Agilent Technologies 7900 ICP-MS – analyysilaitteella. Näytteet saatettiin analyysille sopiviin pitoisuuksiin laimentamalla ne ensin 100 – kertaisiksi skandiumin ja muiden harvinaisten maametallien pitoisuuksien tutkimista varten ja sitten 10 000 – kertaisiksi raudan ja alumiinin pitoisuuksien tutkimista varten.

3.6 Laskentatavat

ICP-analyysista saatujen pitoisuuksien laskemiseen käytettiin yhtälöä (1), jossa laimennetut konsentraatiot muokattiin kuvastamaan alkuperäistä näytettä.

$$c_{x,\mathrm{alk}} = c_{x,\mathrm{ICP}} * d \qquad (1)$$

jossa $c_{x,alk}$ alkuperäisen näytteen pitoisuus

$c_{x,ICP}$ pitoisuus laimennetussa näytteessä

d laimennuskerroin

Taulukon 2 prosenttiosuudet saatiin märkäpolttamalla kolme punaliejunäytettä, joiden massat sitten analysoitiin ICP-analyysilaitteella. Tämän jälkeen laskettiin kolmen näytteen kokonaismassat ja tiettyjen yleisimpien alkuaineiden pitoisuudet näytteessä, jotka muutettiin massoiksi liuoksen tilavuuden avulla. Näistä massoista laskettiin keskiarvot kaavalla 2.

Alkuaineen *x* keskiarvomassa punaliejunäytteissä laskettiin Yhtälöllä (2):

$$m_{x,ka} = \frac{m_{x,sum}}{s} \quad (2)$$

jossa $m_{x,ka}$ Alkuaineen *x* eri näytteiden massojen aritmeettinen keskiarvo

$m_{x,sum}$ ICP-näytteiden alkuaineen x massojen summa

s näytteiden määrä

Yhtälön (3) mukaan laskettiin taulukossa 2 näkyvä alkuperäisen näytteen prosenttiosuus jollekin tietylle alkuaineelle. ICP:n pitoisuustulokset muutettiin massoiksi laskuja varten kertomalla tilavuudella 0,4 l.

$$p_{x,alk} = 100\ \% * \frac{m_{x,ka}}{m_{rm,ka}} \quad (3)$$

jossa $p_{x,alk}$ alkuaineen *x* osuus punaliejunäytteessä massaprosentteina

$m_{rm,ka}$ märkäpoltettujen punaliejunäytteiden keskiarvomassa

Yhtälöllä (4) laskettiin kokeissa happoon liuenneen alkuaineen *x* määrä, kun punaliejua oli 100 g ja hapon tilavuus oli 0,4 l.

$$p_{x,\mathrm{koe}} = 100 * \frac{c_{x,\mathrm{alk}} * 0{,}001 * v_{\mathrm{koe}}}{m_{\mathrm{rm,koe}}} \quad (4)$$

jossa $p_{x,\mathrm{koe}}$ Kokeessa happoon liuenneen alkuaineen *x* määrä

v_{koe} Kokeessa käytetyn hapon tilavuus

$m_{\mathrm{rm,koe}}$ Kokeessa käytetyn punaliejun massa

Taulukossa 4 nähdään yhtälöllä (5) lasketut eri alkuaineiden massojen suhteet märkäpoltetun näytteen massaan.

$$p = 100 * \frac{p_{x,\mathrm{koe}}}{p_{x,\mathrm{alk}}} \quad (5)$$

jossa p Aineen *x* massan suhde märkäpoltetun aineen *x* massaan

4 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tässä luvussa kerrotaan kokeiden tulokset ja analysoidaan niitä. Märkäpolton avulla arvioitiin alkuperäisen punaliejunäytteen massajakaumaa ja resin-in-leach – kokeista saaduilla näytteillä arvioitiin reaktion kulkua pH:n mittaamisen ja metallien pitoisuuksien muutosten avulla.

4.1 Alkuperäisen punaliejun koostumus

ICP-analyysin ja märkäpolton perusteella tehdystä taulukosta 2 nähdään, että kokeissa käytetyssä punaliejunäytteessä oli eniten rautaa. Koska märkäpoltossa käytetyissä perusmallin lasiputkissa oli alumiinia, ICP-analyysin alumiinin tuloksista vähennettiin blank – näytteiden pitoisuudet ja arvioitiin niitä tätä kautta.

Taulukko 2: Märkäpoltetun, kokeissa käytetyn punaliejun alkuainekoostumus massaprosentteina

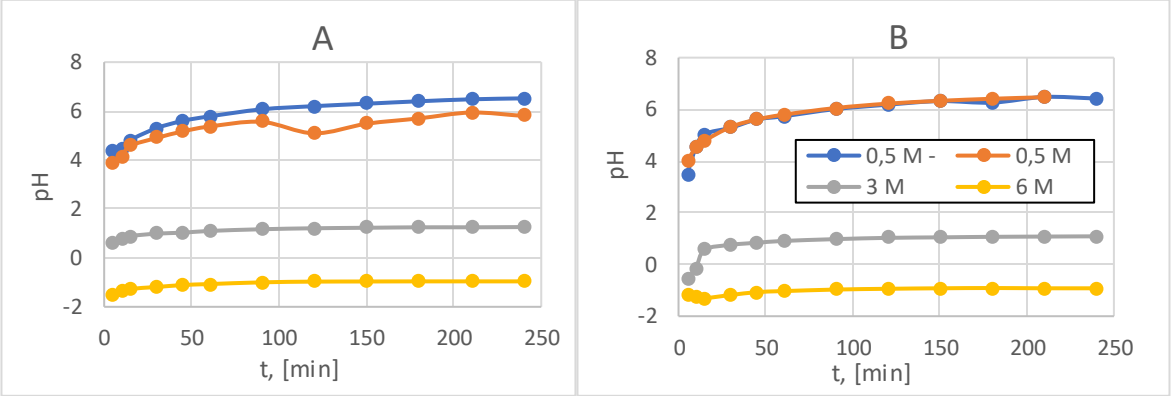
	ICP-analyysin tulosten osuus alkuperäisestä näytteestä [m-%]
Fe	19,4
Al	12,9
Na	9,91
Muita	57,71
Sc	0,053
Ce	0,036
La	0,020
Nd	0,0094
Y	0,0046

Taulukossa 2 nähdään alkuperäisen punaliejunäytteen massajakauma. Märkäpolton aikana osa näytteestä ei liuennut, mutta voitiin olettaa tämän liukenemattoman aineen olevan todennäköisesti ainakin osittain piioksidia, sillä sitä löytyy punaliejusta Abhilash et al. mukaan 8,4 m-% (Abhilash et al. 2021, 2).

Taulukosta 2 nähdään myös, että skandium on yleisin tai yksi yleisimpiä REE-metalleja kyseisessä punaliejunäytteessä. Taulukon 1 mukaan se on myös yksi viidestä korkeimman kauppahinnan omaavasta harvinaisesta maametallista. Sitä korkeammat hinnat olivat taulukon 1 mukaan Tb ja Er, mutta niiden määrä punaliejussa on skandiumiin verrattuna häviävän pieni. Näin on tulkittu, että skandiumin RIL-prosessin tutkiminen on perustellumpaa.

4.2 pH – mittaukset

Kokeiden aikana mitattiin liuoksen pH:ta ruiskusuodatusnäytteiden ottamisen yhteydessä. Kuvasta 4 huomattiin, että korkean happopitoisuuden omaavien liuosten pH tasautui nopeammin, josta voitiin olettaa hartsin latautuneen nopeammin näissä liuoksissa.

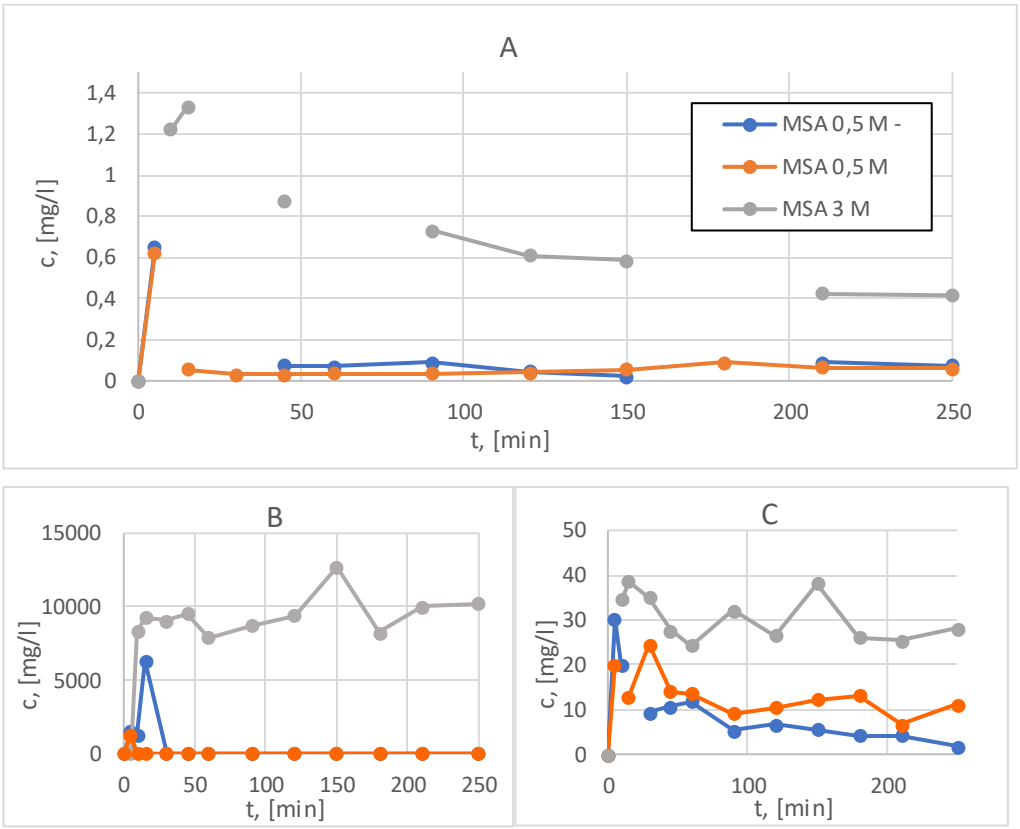


Kuva 4: a) reaktion keston vaikutus pH-arvoon, kun suolahappo on liuottimena ja b) kun MSA on liuottimena. Kokeet ilman hartsia on merkitty viivalla selitteeseen.

Suolahapon ja MSA:n 0,5 molaariset liuokset käyttäytyivät pH:n kannalta samankaltaisesti, alkaen ja loppuen suunnilleen samoihin pH-arvoihin. MSA:n happoliuoksessa pH:n muutos tapahtui tosin nopeammin kuin suolahapolla viitaten nopeampaan reaktion kulkuun. Matalampien pH-arvojen happoliuoksissa pH tasautui molemmilla liuoksilla nopeammin kuin 0,5 M liuoksilla. Tämä voi tarkoittaa sitä, että pH:n alentaminen nopeuttaa reaktiota pienellä aikavälillä. Matalimmat pH-arvot näkyivät negatiivisina. Laitettiin kuitenkin taulukkoon havainnollistamaan pH:n muutosta.

4.3 Raudan, alumiinin ja skandiumin pitoisuudet ajan funktiona

ICP-MS – analyysissä tutkittiin erityisesti raudan, alumiinin ja skandiumin pitoisuuksia happoliuoksessa. Alla näkyvässä kuvassa 5 nähdään eri alumiinin, raudan ja skandiumin pitoisuudet metaanisulfonihappoa liuottimena käyttäneissä reaktioissa. Kuvassa 6 taas nähdään samojen alkuaineiden pitoisuudet suolahapon reaktioissa.



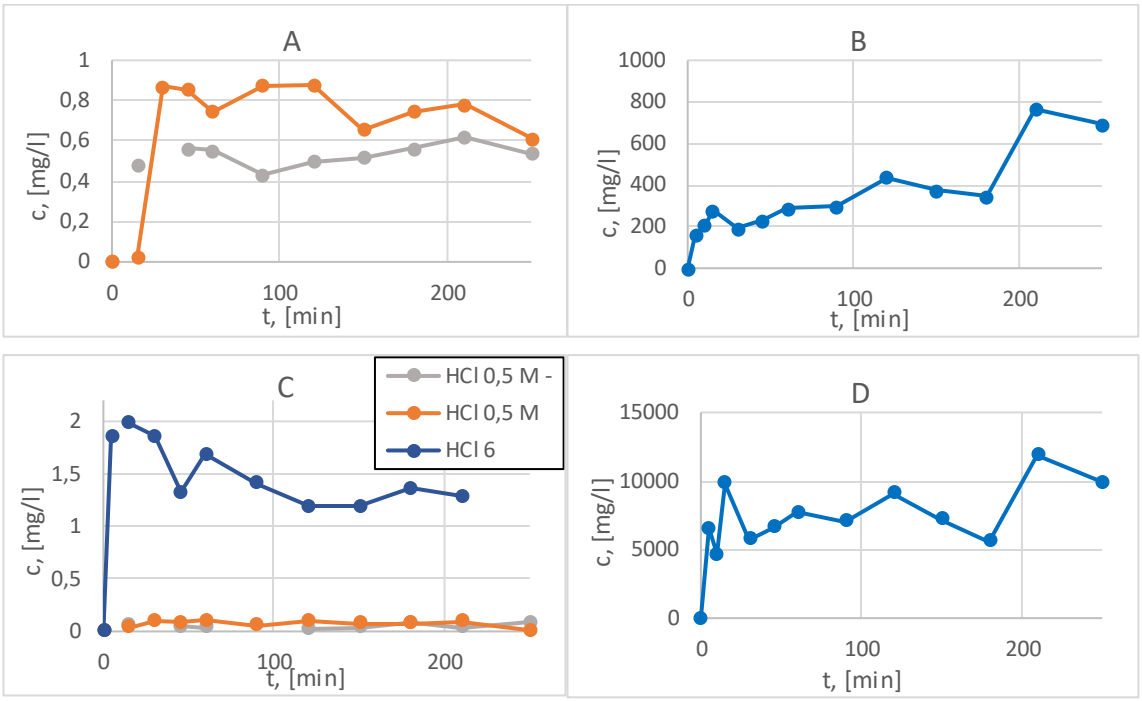
Kuva 5: a) Skandiumin, b) alumiinin ja c) raudan pitoisuudet MSA reaktioissa ajan funktiona. Hartsiton koe merkitty viivalla selitteeseen.

MSA:n 0,5 M reaktioissa skandiumin pitoisuus kasvoi aluksi vahvasti, minkä jälkeen se lähti jyrkkään laskuun. Liuosten alun korkeita kohtia ei voitu arvioida näytteiden koostumuksen vuoksi, mutta loppua kohden molemmat 0,5 M MSA liuokset käyttäytyivät samalla tavalla; liuoksissa oli todella vähän skandiumia pitoisuutena jäljellä. 3 M liuoksessa korkein piikki oli ainakin noin 1,3 mg/l, jonka jälkeen arvot laskivat ajan myötä noin 0,41 mg/l:ään.

Raudan MSA:n 0,5-molaariset reaktiot olivat samankaltaisia keskenään. Molemmilla oli reaktion alkuvaiheessa korkein kohta, noin 20–30 mg/l molemmilla. Hartsittomassa kokeessa pitoisuudet olivat matalampia, mutta laskivat samalla nopeudella reaktioajan kuluessa. Raudan 3-molaarinen MSA-liuoksen pitoisuus taas hyppäsi alussa korkeammalle, noin 38 mg/l, minkä jälkeen se pysyi suunnilleen tasaisena.

Alumiinille 0,5-molaariset MSA:n ICP-analyysitulokset tuottivat paljon negatiivisia arvoja, jotka oletettiin nollaksi. Alun piikki 0,5 M oli noin 1307 mg/l ja hartsittomassa kokeessa noin 6329 mg/l, minkä jälkeen molempien arvot menivät tulosten perusteella nollaan. MSA 3-molaarisessa kokeessa alumiini käyttäytyi eri tavoin. Alun nousu pysähtyi ensin 15 minuutin kohdalla 9262 mg/l, jonka jälkeen arvot tasautuivat ja pysyivät suunnilleen samana pientä vaihtelua lukuun ottamatta. Oletettiin että syynä voisi olla hartsin saturoituminen, eli hartsiin kiinnittyi maksimimäärä metalli-ioneja/alumiinia, jonka jälkeen reaktioliuokseen jäi ylimäärä alumiini-ioneja.

MSA:n reaktioissa punaliejusta liukeni happoon selkeästi eniten alumiinia, mikä on mielenkiintoista, sillä taulukon 2 mukaan alumiinia oli rautaa vähemmän märkäpoltetussa, alkuperäisen punaliejun koostumusta kuvaavassa näytteessä. Alumiinin pitoisuudet olivat tuhansissa, raudan kymmenissä ja skandiumia oli häviävä määrä, noin 0–1,4 mg/l kaikissa reaktiossa. Huomioitiin, että punaliejunäytteessä oli noin 250 kertaa enemmän alumiinia kuin skandiumia. Taulukosta 3 saatiin MSA 0,5-molaarisesta reaktiosta alumiinin ja skandiumin piikit, ja laskettiin niiden suhde. Alumiinia oli liuoksessa noin 10000 kertaa enemmän kuin skandiumia, mikä eroaa huomattavasti alkuperäisen näytteen suhdeluvusta.



Kuva 6: a) Raudan suolahapon 0,5 M liuokset, b) raudan suolahapon 6 M liuos, c) skandiumin suolahapon liuokset ja d) alumiinin suolahapon 6 M liuos ajan funktiona. Hartsiton koe merkittynä viivalla selitteeseen.

HCl 0,5-molaariset kokeet käyttäytyivät samalla tavoin skandiumin pitoisuuksien kohdalla. 6 M HCl:n piikki oli noin 1,98 mg/l, mikä oli korkein analysoitavaksi saatu tulos skandiumin pitoisuudelle reaktion alussa. Lopussa 6 M-liuoksessa skandiumin pitoisuus laski noin 1,3 mg/l arvoihin.

HCl 0,5 M liuoksissa oli rautaa alle 1 mg/l ja hartsittomassa kokeessa oli hartsillista matalampi tasautunut raudan pitoisuus. Hartsittoman alun piikki oli vähintään 0,56 mg/l (45 min) koska aiempia datapisteitä ei voitu analysoida piioksidin vuoksi. Hartsillisen kokeen piikki oli 0,87 mg/l (30 min). Sen jälkeen raudalla oli hartsittomassa kokeessa tasainen pitoisuus loppuun saakka, kun taas hartsillisessa kokeessa pitoisuus laski hitaasti kohti hartsittoman kokeen pitoisuuksien tasoa. HCl 6 M liuoksessa raudan pitoisuuden alun piikki oli 275 mg/l (15 min), jonka jälkeen raudan pitoisuus lähti nousuun ja lopussa se oli noin 700 mg/l.

Alumiinilla vain HCl 6 M liuos tuotti tuloksia. Muissa suolahapon pitoisuuksissa ICP:n tulokset näyttivät negatiivista ppb:tä ja 3 M HCl:n liuosta ei voitu tutkia piioksidin vuoksi.

Alumiinin pitoisuuden alun piikki oli 9821 mg/l (15 min) ja raudan alun piikki oli 275 mg/l (15 min) samassa liuoksessa. Alumiinia oli noin 50 kertaa enemmän kuin rautaa alussa. Sitten Alumiinin määrä lähti hitaasti nousemaan, samoin kuin raudan, kuten nähdään taulukon 3 arvoista.

Taulukko 3: Eri kokeiden pitoisuuksien alun korkeat arvot ja viimeiset arvot.

Sc	HCl 0,5M -	HCl 0,5M	HCl 6M	MSA 0,5M -	MSA 0,5M	MSA 3M
Alun piikki [mg/L]	0,069	0,099	1,98	0,648	0,62	1,33
Loppuarvo [mg/l]	0,080	0,011	1,28	0,072	0,061	0,41
Al						
Alun piikki [mg/L]	-	*	9821	6329	1307	9262
Loppuarvo [mg/l]	-	-	9861	-	-	10241
Fe						
Alun piikki [mg/L]	*	0,87	275	30	24,6	38,5
Loppuarvo [mg/l]	0,54	0,61	691	1,61	11,1	28,1

Taulukon 3 viivat kuvaavat havaintorajojen alle jääneitä pitoisuustuloksia, ja tähdet taas kuvaavat näytteitä, joita ei niiden koostumuksen vuoksi voitu analysoida ICP:llä. Taulukosta nähdään hyvin kokeiden onnistuneisuus. Kokeista suurin alun piikki skandiumin pitoisuudelle oli HCl 6 M-liuos, mutta MSA:n liuoksissa oli korkeimman arvon ja reaktion loppuarvon välillä suurempi ero, mikä viittaa siihen, että liuoksesta oli kadonnut skandiumia enemmän, oletettavasti hartsiin, kuten haluttiin. Huomatiin myös, että MSA:n 3 M liuos tuotti verrattavissa olevan korkeimman piikin verrattuna vahvempaan HCl:n 6 M liuokseen, mistä voitiin päätellä MSA:n 6 M liuoksen lisätutkimisen olevan ajankohtaista. Raudan ja alumiinin arvot olivat suuria molemmissa liuoksissa ja niiden arvo ei lähtenyt laskemaan loppua kohden paitsi MSA 3 M liuoksessa, jossa alun ja lopun ero oli noin 10,4 mg/l. Taulukosta 4 nähdään, kuinka paljon MSA 3 M liuoksessa oli parhaimmillaan mitäkin ainetta verrattuna märkäpoltossa saatuun punaliejun massaan.

Taulukko 4: MSA 3 M reaktiossa olevan alkuaineen *x* massan suhde alkuperäisen näytteen alkuaineen *x* massaan.

	Aineen *x* massan suhde märkäpoltetun aineen *x* massaan [m-%]
Sc	3,01
Al	31,8
Fe	0,0795

Skandiumia määrällisesti parhaiten liuottanut reaktio liuottaa suunnilleen 3 m-% halutusta määrästä. Nähdään myös, että alumiinia liukeni MSA 3 M liuokseen noin 31 m-%. 3 M HCl:n kokeiden näytteitä ei päästy tutkimaan ICP-MS – analyysillä suodatettujen näytteiden geeliintymisen vuoksi. Arvioitiin, että näytteessä oleva piioksidi aiheutti näytteiden geeliintymistä. 6 M MSA:n näytteet eivät menneet ruiskusuodattimesta läpi liuoksen viskositeetin vuoksi, minkä takia niitä ei analysoitu.

5 Johtopäätökset

Happopitoisuuden kasvaessa reaktioiden alun korkeat piikit nousivat, ja liuoksessa oli lopussa enemmän metalli-ioneja. MSA:n 3 M liuos oli liuenneiden metalli-ionien määrissä verrattavissa HCl:n 6 M liuokseen, josta pääteltiin sen olevan tehokkaampi. HCl 6 M liuos antoi suurimman alun piikin skandiumille, mutta olisi mielenkiintoista verrata sitä 6 M MSA tuloksiin.

Punaliejussa olleen piioksidin arvioidaan aiheuttaneen osalle näytteistä geeliytymistä, minkä takia osaa koetuloksista ei voitu analysoida ICP-MS – analyysilaitteella. Punalieju oli myös etenkin 6 M MSA-liuoksella oli liian viskoosista ruiskusuodatettavaksi, jolloin kyseisestä kokeesta ei saatu näytteitä talteen.

Valitut hapot liuottivat alumiinia paljon enemmän kuin rautaa tai skandiumia. Kokeiden pituudesta nähtiin kuinka nopeasti missäkin happopitoisuudessa pH tasautui hyvin. S/L olisi

voinut olla pienempi, sillä kaikki kiintoaine ei selkeästi liuennut, mutta pienemmillä suhteilla skandium ei olisi välttämättä näkynyt ICP-analyysissa. Jatkotutkimuksia aiheesta voisi tehdä analysoimalla myös hartsiin päätyneiden ionien suhteet märkäpolttamalla. Näin voitaisiin tutkia paremmin skandiumin selektiivisyyttä RIL-prosessissa. Myös muita parametreja, kuten lämpötilaa tai S/L – suhdetta olisi mielekästä tutkia laajemmin.

Lähteet

Abhilash, Hedrich, S., Schippers, A. (2021) Distribution of scandium in red mud and extraction using Gluconobacter oxydans. Hydrometallurgy, 202(06), 105621.

Gong, D., Zhou, K., Li, J., Peng, C., Chen, W. (2018) Rapid Leaching of Synthetic Scheelite by a Resin-in-Pulp Process. The Minerals, Metals & Materials Society, 70(12), 2846-2855.

Goodenough, K.M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J., Deady, E.A., Sadeghi, M., Schiellerup, H., Müller, A., Bertrand, G., Arvanitidis, N., Eliopoulos, D.G., Shaw, R.A., Thrane, K., Keulen, N. (2016) Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. Ore geology reviews, 72(1), 838-856.

Greene, V. A. (2011) Scandium compounds, productions, and applications. Nova Science Publishers, Incorporated. vii s. ISBN 9781617616228

Hopf, J., Weigelt, A., Bombach, H., Stelter, M., Charitos, A. (2021) Refining of Precious Metal Bearing Materials from Secondary Sources-Methanesulfonic Acid Leaching of Raw Silver Granules as a Promising Approach towards a Green Way of Silver Refining. Materials, 20(14), 6095.

Ion-Exchange.com.au (2024) Technolofy [Verkkosivu]. [Viitattu 5.2]. Saatavilla: https://www.ion-exchange.com.au/ix_technology.html

MineralPrices.com (2024) Harvinaiset Maametallit [Verkkosivu]. [Viitattu 5.2.2024]. Saatavilla: https://mineralprices.com/rare-earths

Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, Th., 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.

Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., Ochsenkühn, K.M., Parissakis, G. (1996) Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. Analytica chimica acta, 319(1), 249-254.

Richard, Kay (2018) Red Mud: production, composition and impact. New York: Nova.

Salman, A., Juzsakova, T., Jalhoom, M., Abdullah, T., Le, P., Viktor, S., Domokos, E., Nguyen, X. C., La, D. D., Nadda, A., Nguyen, D. D. (1987) A selective hydrometallurgical method for scandium recovery from a real red mud leachate: A comparative study. Environmental pollution 308(09), 119596-119596.

Shoppert, A., Loginova, I., Napol'skikh, J., Valeev, D. (2022) High-Selective Extraction of Scandium (Sc) from Bauxite Residue (Red Mud) by Acid Leaching with MgSO4.

Materials 15(4) 1343.

Toli, A., Mikeli, E., Marinos, D., Balomenos, E., Panias, D. (2023) Assessing the Efficiency of Ion Exchange Resins for the Recovery of Scandium from Sulfuric Acid Leaching Solutions. Separations, 10(7), 366.

Tsakanika, L. V., Ochsenkühn-Petropoulou, M. Th., Mendrinos L. N. (2004) Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC. Analytical and bioanalytical chemistry 379(5-6), 796-802.

Virolainen, S., Repo, E., Sainio, T. (2019) Recovering rare earth elements from phosphogypsum using a resin-in-leach process: Selection of resin, leaching agent, and eluent 189(11), 105125.

Virolainen, S., Suppula, I., Sainio, T. (2013) Controlled partial neutralization of amphoteric ion exchange resin for improved metals separation. Reactive & Functional Polymers 73(1) 647-652.

Voncken, J.H.L. (2016) The Rare Earth Elements An Introduction. Springer

Zhang, N., Li, H., Liu, X. (2016) Recovery of scandium from bauxite residue-red mud: a review. Rare Metals, 35(12), 887-900.