

Boorin talteenotto kestopagneeteista

Emilia Kähkönen
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun Yliopisto
2023

Tiivistelmä

Boori on keskeinen raaka-aine teollisuudessa, kuten lasin ja pesuaineiden valmistuksessa sekä kemiallisissa metalliseoksissa kuten kestopagneeteissa. Neodyymi-rauta-boori kestopagneetteja (NdFeB), käytetään laajalti monissa nykyaikaisissa laitteissa, kuten kiintolevyissä, sähköajoneuvoissa ja tuulivoimaloissa. NdFeB-magneetit sisältävät booria, mikä tekee niistä mahdollisen boorin talteenoton lähteen.

Boorin talteenotto kestopagneeteista on kuitenkin haastavaa magneettien monimutkaisen koostumuksen vuoksi. NdFeB-magneetit koostuvat harvinaisten maametallien, raudan ja boorin seoksesta, ja boorin erottaminen tästä seoksesta vaatii monimutkaisia tekniikoita. Yksi lähestymistapa boorin talteenottoon kestopagneeteista on hydrometallurginen käsittely. Hydrometallurgisista menetelmistä tehokkaimpia boorin talteenottoon ovat saostus ja liotinuutto. Liotinuutossa boori saadaan jäämään vesifaasiin, josta boori voidaan ottaa talteen erilaisin menetelmin esimerkiksi adsorptiolla, hydrotermisillä käsittelytekniikoilla tai hyödyntämällä ioninvaihtotekniikoita.

Vaikka boorin talteenotosta kestopagneeteista on hyötyä, tämän prosessin toteuttamiseen suuressa mittakaavassa liittyy joitakin haasteita. Näitä ovat muun muassa boorin alhainen pitoisuus kestopagneeteissa sekä vaihtoehtoisten ja edullisempien boorilähteiden saatavuus. Boorin talteenotto kestopagneeteista on kuitenkin tärkeä tutkimus- ja kehitysalue kiertotalouden ja boorin riittävyyden näkökulmasta.

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO.....	1
2. YLEISTÄ KESTOMAGNEEISTA	2
2.1 Kestomagneetit	2
2.2 NdFeB	5
3. BOORI	7
4. NdFeB -MAGNEETTIEN KIERRÄTYS JA BOORIN TALTEENOTTO ...	8
4.1 Demagnetointi ja jauhanta	11
4.2 Liuotus.....	11
4.3 Saostus	13
4.4 Liuotinuutto.....	14
4.5 Boorin talteenotto vesiliuoksesta	16
4.5.1 Ioninvaihto	18
5. YHTEENVETO	20
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	21

1. JOHDANTO

Kestomagneeteista, erityisesti neodyymi-rauta-boorimagneeteista (NdFeB-magneeteista), on tullut niiden korkeiden magneettisten ominaisuuksien vuoksi olennainen komponentti monissa huipputeknologian laitteissa. Yhä suurempi osa NdFeB -magneeteista menettää magneettisen ominaisuutensa jatkuvan lämmöntuotannon vuoksi. Harvinaisten maametallien talteenottoa kestopagneettijätteestä on tutkittu paljon, mutta tässä kandidaatin työssä tutkin, miten boori saataisiin otettua talteen NdFeB -kestopagneettijätteestä.

Boori on arvokas ja monipuolinen alkuaine, jota käytetään useissa eri sovelluksissa monilla teollisuudenaloilla. Se on olennainen osa materiaaleja, kuten lasia, keramiikkaa ja elektroniikkaa. Boorin talteenotto kestopagneeteista on tärkeä tutkimuskohde, sillä boorin kysyntä markkinoilla on kasvussa, ja olisi tärkeää, että kestopagneettijätteestä saataisiin mahdollisimman paljon kierrätettyä. Boorin talteenotto NdFeB -magneeteista ei ole suoraviivaista, koska kyseiset magneetit sisältävät monimutkaisen seoksen harvinaisia maametalleja ja rautaa.

Harvinaisten maametallien talteenotosta kestopagneeteista löytyy paljon tietoa, ja tätä tietoa voidaan hyödyntää myös boorin talteenotossa. Boori voidaan ottaa kestopagneeteista talteen esimerkiksi hydrometallurgisilla ja pyrometallurgisilla menetelmillä. Tässä työssä keskitymme hydrometallurgisiin menetelmiin, sillä niissä kestopagneettien kaikki metallit pystytään erottamaan erittäin puhtaasti. Lisäksi hydrometallurgiset menetelmät ovat vähän energiaa kuluttavia ja ympäristöystävällisiä. Innovatiivisten tekniikoiden kehittämisen boorin talteenottoa varten on tärkeä tutkimusalue.

2. YLEISTÄ KESTOMAGNEEISTA

2.1 Kestomagneetit

Kestomagneeteilla on hyvin tärkeä osa nykypäivän teollisuudessa ja erityisesti uusiutuvan energian tuotannossa. Kestomagneetit kykenevät syöttämään vahvan magneettivuon magneettipiirin ilmarakoihin ilman jatkuvaa energiankulutusta. Kestomagneettien ominaisuuksien kautta on voitu kehittää korvaavia energianlähteitä fossiilisille polttoaineille, mikä on nostanut kestomagneettien kysyntää suuresti. Kestomagneetteja löytyy esimerkiksi tuulivoimaloista, hybridi- ja sähköajoneuvoista ja monista muista energiatehokkaista laitteista.^{1, 2, 3}

Kestomagneettien synnyttämät kentät voivat olla staattisia tai muuttuvia, tasaisia tai epätasaisia. Kestomagneetin vuon tiheys voi olla yhtenäinen tai epäyhtenäinen, tasainen tai ajallisesti vaihteleva. Vuon tiheyden perusteella magneetteja voidaan luokitella kestomagneettisovelluksiin. Kestomagneettisovellukset puolestaan luokitellaan staattisiin tai dynaamisiin sovelluksiin sen mukaan, onko magneetin työpiste kiinteä vai liikkuva hystereesililmukan toisessa kvadrantissa. Kokonaisuudessaan sovellukset luokitellaan kentän luonteen, magneetin vaikutuksen ja hyödynnettävän fyysisen vaikutuksen perusteella.³ Alla on esitetty taulukko 1, joka auttaa hahmottamaan kestomagneettien luokittelua sen sovellusten perusteella.

Taulukko 1 Yhteenveto kestopagneettien sovelluksista³

Vuon tiheys	Magneettinen vaikutus	Sovelluksen tyyppi	Esimerkki sovelluksesta
Yhtenäinen	Vääntömomentti	Staattinen	Magneettisen jauheen kohdistus
	Magneettiresistanssi	Staattinen	Anturit, lukupäät
	Johtimeen kohdistuva voima	Dynaaminen	Moottorit, toimilaitteet, kaiuttimet
	Indusoitu sähkömotorinen voima	Dynaaminen	Generaattorit, mikrofonit
Epäyhtenäinen	Varattuihin hiukkasiin kohdistuva voima	Staattinen	Säteen ohjaus, säteilylaitteet
	Magneettiin kohdistuva voima	Dynaaminen	Laakerit, kytkimet
	Paramagneettiin kohdistuva voima	Dynaaminen	Mineraalien erottelu
Ajasta riippuva	Vaihtelevat kentät	Dynaaminen	Magnetometrit
	Rautaan kohdistuva voima	Dynaaminen	Kytettävät puristimet, magneettien pito
	Pyörrevirrat	Dynaaminen	Metallien erottelu, jarrut

Taulukosta huomataan magneettien monipuolinen käyttö eri sovelluksissa ja sitä kautta teollisuudessa. Tässä tutkielmassa keskitymme kestopagneetteihin, joita hyödynnetään esimerkiksi antureissa, lukupäissä, moottoreissa, kaiuttimissa ja generaattoreissa.

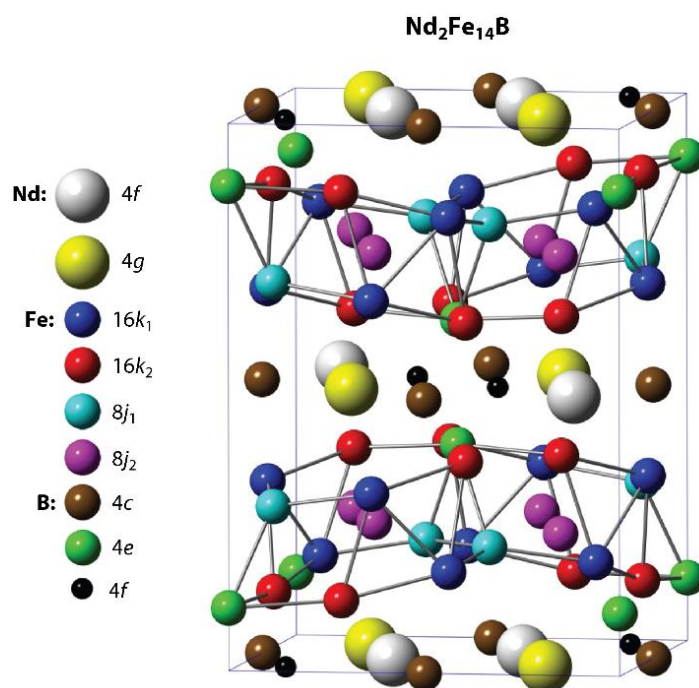
Kestomagneetteja on useita erilaisia, ja tietyn kestopagneetin ominaisuudet riippuvat sekä sen sisäisistä että ulkoisista ominaisuuksista. Magneetin sisäiset ominaisuudet riippuvat perusyhdisteen kemiallisesta koostumuksesta sekä sen kiderakenteesta. Ulkoisia ominaisuuksia ovat kentästä riippuva magnetisointi ja koersitiivi, jotka puolestaan riippuvat materiaalin mikrorakenteesta ja massamuodosta. Kestomagneetin suunnitteluvaiheessa on tasapainotettava sisäiset ja ulkoiset vaikutukset ja on otettava huomioon kemialliset, termiset ja mekaaniset näkökulmat. ²


Kestomagneetit jaetaan Alnico, Ferriitti ja harvinaisiin maametalli (RE) magneetteihin. Markkinoilla ferriittien osuus on 55 %, RE-magneettien osuus on 35 % ja loppu 10 % suurilta osin Alnicoa. Alnico-magneettien ominaisuuksiin kuuluvat korkea Curien lämpötila, alhaiset koersitiivin ja kenttäriippuvaisen magnetoinnin maksimiarvon lämpötilakertoimet ja kyky magnetisoida ei-tasomaisessa asemassa. Alnico-magneetteja käytetään esimerkiksi murtohälyttimien piirikytinantureissa. Ferriittien ominaisuuksiin puolestaan kuuluvat alhainen magneettisuus, mutta korkea koersitiivisuus. Lisäksi ferriiteillä on korkea lämpötilaherkkyys ja ne soveltuvat hyvin esimerkiksi sähkökonesovelluksiin, sillä ferriiteillä on erinomainen korroosionkestävyys. Lisäksi ferriittejä käytetään esimerkiksi mikroaaltouuneissa. ^{2,3}

RE-magneettien metalliseosten osana on harvinaisia maametalleja, kuten esimerkiksi neodyymiä, dysprosiumia tai europiumia. RE-magneettien kysyntä on kasvanut lähiaikoina suuresti, sillä niitä hyödynnetään laajalti nykypäivän sovelluksissa. RE-magneettien ominaisuuksiin kuuluvat suuri anisotropia, korkea magnetointi ja magneettinen järjestyslämpötila. Korkea magnetointi ja magneettinen järjestymislämpötila saadaan aikaan yhdistämällä harvinaisia maametalleja 3d-siirtymämetalleihin. Hyvin tehokas kestopagneettimateriaali, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ on herättänyt paljon tieteellistä ja teknologista kiinnostusta. ^{2,4,5}

2.2NdFeB

NdFeB -kestomagneetit koostuvat neodyymistä, raudasta ja boorista. Magneetit rakentuvat rautaverkoista, jotka on päällystetty neodyymillä. Kuvassa 1 on esitetty NdFeB -kestomagneetin kiderakenne. ²



 McCallum RW, et al. 2014.
Annu. Rev. Mater. Res. 44:451–77

Kuva 1 NdFeB -kestomagneetin kiderakenne²

NdFeB -kestomagneettiseos sisältää 60-70 painoprosenttia rautaa, 28-35 painoprosenttia harvinaista maametallia (Nd, Pr, Tb, Dy) ja 1-2 painoprosenttia booria.¹ NdFeB -kestomagneetit sisältävät pieninä määrinä dysprosiumia (Dy) ja terbiomia (Tb), sillä ne lisäävät magneetin koersitiivisuutta ja korkean lämpötilan kestämistä.⁶

Kolme yleisintä NdFeB -kestomagneettien valmistustapaa ovat sintraus, polymeerisidonta ja kuumamuokkaus. NdFeB -kestomagneetit voidaan luokitella niiden mikrorakenteen mukaan nano- ja mikrokiteisiin magneetteihin. Nanokiteiset magneetit tuotetaan sulakehräämällä nauhaa, jonka koostumus on lähellä $Nd_{12}Fe_{14}B$:tä. Nauhasta tehdään jauhetta, joka joko polymeerisidotaan tai kuumamuokataan tiiviiksi magneetiksi. Sulakehruun lisäksi nanokiteisiä magneetteja voidaan tuottaa atomisaatiolla, HDDR -tekniikalla ja mekaanisella seostuksella.⁷

Mikrokiteiset magneetit valmistetaan yleensä jauhemetallurgisen reitin kautta, jossa magneetit sintrataan tiheään muotoonsa. Valmistusprosessi alkaa valuharkkojen valamisella, jonka jälkeen kyseinen materiaali jauhetaan karkeaksi ja sen jälkeen vielä suihkujauhatetaan. Näin saadaan hiukkaskooltaan sopiva jauhe, joka voidaan kohdistaa magneettikenttään ja puristaa tiiviiksi massaksi. Massa sintrataan ja lämpökäsitellään. Sintratut komponentit ovat muodoltaan sylinterimäisiä, kaari- ja suorakaiteen muotoisia tankoja. Komponentit tulee vielä pinnoittaa esimerkiksi nikkelillä tai alumiinilla.⁷

NdFeB -kestomagneetteja käytetään esimerkiksi jo aiemmin mainituissa tuulivoimaloissa, tietokoneiden kiintolevyissä, äänijärjestelmien kaiuttimissa ja autoissa. ⁸ Koska NdFeB -magneetit ovat nykyaikaisten sovellusten tärkeimpiä rakenneosia, niiden kysyntä on kasvanut suureksi. Yhä suurempi osa kestomagneeteista menettää magneettiset ominaisuutensa jatkuvan lämmöntuoton vuoksi esimerkiksi tuulivoimaloissa. Suuren kysynnän vuoksi on pitänyt kehittää kierrätysmenetelmiä magneettien rakenneosille. Jotta kierrättäminen olisi mahdollista, tulee kestomagneeteista erottaa ja talteenottaa harvinaiset maametallit, rauta ja boori, mikä onnistuu erilaisilla talteenottomenetelmillä. ¹

3. BOORI

Booriyhdisteitä käytetään teollisuudessa ja maataloudessa. Teollisuudessa booria käytetään pääasiassa lasin ja pesuaineiden valmistuksessa. Booria käytetään lisäksi kemiallisissa lannoitteissa, palonestoaineissa sekä metalliseoksissa, kuten kestopagneeteissa.

Booriyhdisteitä on käytetty varhaisista ajoista lähtien. Yksittäiseksi alkuaineeksi boori (B) kuitenkin eristettiin ensimmäisen kerran vuonna 1808 Joseph-Louis Gay-Lussacsin, Louis-Jacques Thénardin ja Sir Humphry Davyn toimesta. Täysin puhdasta booria kuitenkin tuotti Weintraub Yhdysvalloissa kipinöimällä B-kloridin ja vedyn seosta.

Tulivuori- ja geotermisen toiminnan ajatellaan olevan pääasialliset boorin lähteet ilmakehään ja meriin. Maankuoressa boori kerääntyy suurimmaksi osaksi granitoideihin ja pegmatiitteihin. Kiviaineksissa boori muodostaa komplekseja hapen kanssa. Boori on myös merkittävä alkuaine tulivuoritoiminnassa sen yhdisteiden haihtuvuuden vuoksi. Booriyhdisteitä vapautuu ilmakehään ja ne kerääntyvät kuumiin lähteisiin sekä pohjavesiin. Vapaana alkuaineena boori ei kuitenkaan esiinny luonnossa.

Boori on ryhmän 13 epämetalli. Boorilla on elektronivaje, mikä vaikuttaa suuresti sen kemialliseen käyttäytymiseen. Boorin elektronivajeen, pienen koon ja suuren ionisaatioenergian vuoksi, se muodostaa kovalenttisia sidoksia. Boori kykenee muodostamaan sidosverkkoja samalla tavoin kuin hiili, mikä tekee boorista hyvin ainutlaatuisen.⁹

4. NdFeB -MAGNEETTIEN KIERRÄTYS JA BOORIN TALTEENOTTO

Kun NdFeB -magneettien käyttöikä loppuu, magneeteista tulee teollisuusjätettä. Koska harvinaiset maametallit ovat uusiutumaton luonnonvara ja niiden kysyntä on suurta, on tärkeää, että ne pystyttäisiin ottamaan kestromagneeteista talteen ja kierrätettyä. NdFeB-jätteen kierrättäminen säästäisi resursseja, suojelisi ympäristöä, vähentäisi teollisuusjätettä ja toisi huomattavia taloudellisia etuja.¹⁰

Boorin talteenottoa kestromagneeteista on tutkittu muihin kestromagneettien alkuaineisiin nähden vähän. Tämä voi johtua boorin vähäisestä osuudesta kestromagneeteissa muihin alkuaineisiin verrattuna ja vaihtoehtoisista boorilähteistä. Vaikka booria on NdFeB -magneeteissa suhteessa vähän muihin alkuaineisiin verrattuna, olisi kiertotalouden ja kasvaneen kysynnän takia tärkeää pystyä ottamaan talteen magneeteista myös boori.¹⁰

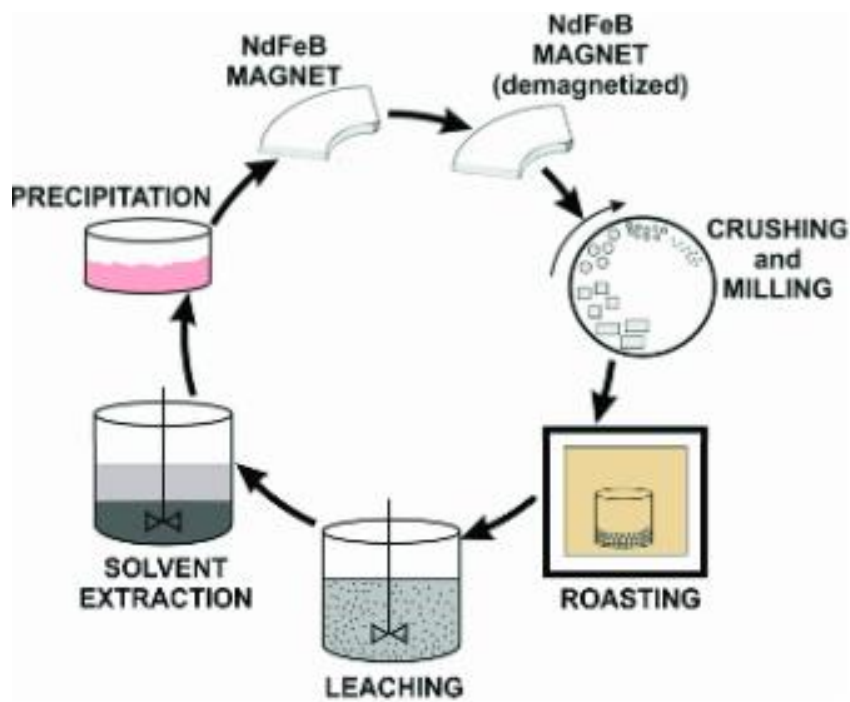
Koska boorin talteenottoon soveltuvia tekniikoita kestromagneeteista ei ole raportoitu, keskitymme harvinaisten maametallien talteenottomenetelmiin, ja miten niitä voitaisiin hyödyntää boorin talteenotossa.¹¹ Talteenottomenetelmät ovat esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Harvinaisten maametallien talteenottomenetelmiä ¹²

Menetelmä	Kuvaus	Edut	Haasteet
Suora uudelleenkäyttö	Magneettien uudelleenkäyttö uusissa tuotteissa	-Halvin vaihtoehto -Ei vaadi kemikaaleja	-Riittävän kierrätyksen vaikeus -Ei voida käyttää tuotantojätteisiin
Vedyn dekrepitaatio	Magneetit absorboivat vetyä ja hajoavat karkeiksi rakeiksi/jauheeksi	-Tehokas pieniä magneetteja sis. tuotteille -Kustannustehokas	-Jauheen jatkokäsittelyn haastavuus -Ei sovellu kaikkiin magneetteihin
Hydrometallurgia	Magneetit uutetaan, jonka jälkeen saostamalla, liuotinuutolla tai niiden yhdistelmällä ionit erotetaan	-Voi erottaa kaikki metallit erittäin puhtaasti -Soveltuu kaikenlaisille jätetyypeille	-Suuri määrä erotusvaiheita -Toissijainen jätteiden syntyminen -Reagenssi-intensiivinen
Pyrometallurgia	-Kaasu-kiinteä ja kiinteä-neste vuorovaikutukset, jotka johtavat tuotteisiin, joiden haihtuvuus vaihtelee -Nd:n selektiivinen uutto sulassa Mg:ssa	-Soveltuu magneeteille ja lastuille- Koostumuksessa voi olla vaihteluita	-Vaatii korkeat lämpötilat
Romumagneettien ja magneettijauheen uudelleensintraus	- Jauheen sekoittaminen ja jauhaminen ylimääräisillä REE-yhdisteillä, minkä jälkeen suoritetaan magneettinen kohdistus, isostaattinen puristus ja sintraus	-Vähemmän prosessivaiheita -Halpa -Kuluttaa vähiten ympäristöä	-Vaatii puhdasta hapettumatonta jauhetta

Keskitymme tässä hydrometallurgisiin menetelmiin, sillä niissä kestromagneettien kaikki metallit pystytään erottamaan erittäin puhtaasti. Lisäksi hydrometallurgiset menetelmät ovat vähän energiaa kuluttavia ja ympäristöystävällisiä.^{12, 13}

Integroitu hydrometallurginen erotusreitti sisältää liuotuksen, jota ennen tulee kestopagneeteille tehdä demagnetointi ja jauhanta. Liuotuksen jälkeen tehdään liotinuutto ja/tai saostus, joiden avulla halutut metallit saadaan erotettua toisistaan. Liotinuuton jälkeen voidaan hyödyntää ioninvaihtomenetelmiä boorin talteenottoon liuottimesta. Kuvassa 2 on esitetty hydrometallurgian päävaiheet, joista jätämme huomioimatta pasutusvaiheen, sillä sitä ei käsitelty tähän työhön käytetyissä artikkeleissa.^{13, 14 15}



Kuva 2 Hydrometallurgian päävaiheet¹⁴ Alkuperäisen kuvan lisenssi CC-BY

Liuotukseen käytetään yleensä epäorgaanisia happoja, esimerkiksi typpihappoa (HNO_3), vetykloridia (HCl), rikkihappoa (H_2SO_4) ja natriumhydroksidia (NaOH). Lee et al. (2013) tutkimusartikkelissa. Liuotus tehtiin kaikilla edellä mainituilla liuoksilla, joiden avulla pystyttiin erottamaan neodyymi NdFeB -magneettiseoksesta. Myös rauta ja boori saatiin erotettua liuoksilla. Tarkastellaan seuraavaksi hydrometallurgian vaiheita ja boorin talteenottoa eri liuottimilla.¹⁶

4.1 Demagnetointi ja jauhanta

Ennen uuttoja kestopagneetista tulee poistaa sen magneettisuus. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi kuumentamalla magneettia. NdFeB -magneetti saatiin demagnetoitua 300 °C :ssa 60 minuutin aikana. Demagnetointi onnistui myös 350 °C :ssa 15 minuutin aikana.¹⁶

Demagnetoinnin jälkeen magneettinäyte tulee murskata hienojakoiseksi jauheeksi liuotusta varten. Murskaaminen voi tapahtua esimerkiksi keraamisten pallojen avulla. Magneetti suljetaan muoviseen näytepulloon 15 keraamisen pallon kanssa, jotka laitetaan värähtelemään pystysuunnassa. Tällöin pallot murskaavat magneeteista hienojakoista jauhetta. Magneettijauhe oli tarpeeksi hienojakoista koossa 0,297 mm.¹⁶

4.2 Liuotus

Lee et al. (2013) tutkimusartikkelissa NdFeB -magneettijauhe liuotettiin ultraäänioskillaattorissa natriumhydroksidilla, typpihapolla, rikkihapolla ja vetykloridilla. Taulukossa 3 on esitetty liuottimien kyvyt liuottaa neodyymiä, rautaa ja booria.¹⁶

Taulukko 3 Eri liuottimien kyvyt liuottaa neodyymiä, rautaa ja booria¹⁶

Liuottimet	Liuotussaanto prosentteina lämpötilassa 27 °C			Liuotussaanto prosentteina lämpötilassa 70 °C		
	Nd	Fe	B	Nd	Fe	B
6N NaOH	0	0,84	44,44	0	0,84	57,94
6N HCl	100	100	91,27	100	100	94,44
6N HNO ₃	100	100	92,06	100	100	100
6N H ₂ SO ₄	100	100	94,44	100	100	92,86

Taulukosta 3 huomataan, että natriumhydroksidi liuottaa hyvin magneettiseoksesta ainoastaan booria. Natriumhydroksidin avulla saataisiin helposti otettua boori talteen, mutta liuotuksen tehokkuus on huono. Tehokkuuden perusteella parhaat liuottimet olisivat typpihappo (HNO₃), vetykloridi (HCl) ja rikkihappo (H₂SO₄).

Taulukosta 3 huomataan myös, että boorin liukeneminen oli hieman parempi 70 °C lämpötilassa kuin 27 °C lämpötilassa. Keskitymme kuitenkin huoneenlämpötilassa tehtyihin liuotuksiin, sillä muissa tässä työssä käytetyissä artikkeleissa boorin liukeneminen huoneenlämpötilassa oli yhtä hyvä kuin korkeammissa lämpötiloissa tehdyissä liuotuksissa.^{13, 16, 17}

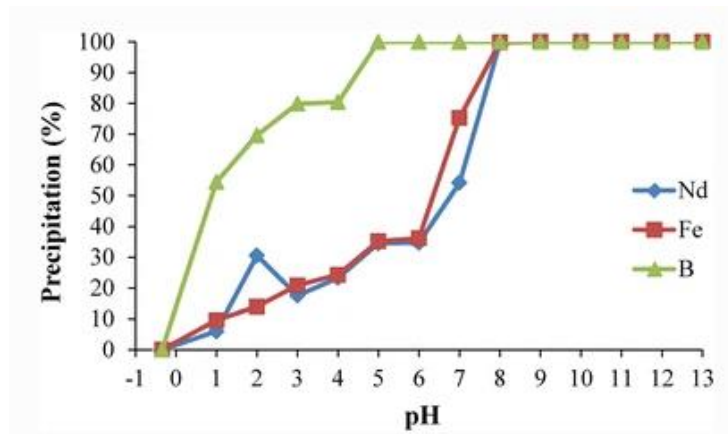
Liuotusajoissa oli hieman vaihtelua eri tutkimusten välillä. Kuitenkin jokaisessa tutkimuksessa boorin liuotus tapahtui 5–15 minuutissa. Boorin liuotus tapahtui nopeiten verrattuna rautaan ja neodyymiin.^{13, 16, 17}

Liuotusreagenssin konsentraatiolla oli vaikutusta liukenemisen tehokkuuteen. Mitä suurempi konsentraatio liuottimella oli, sen parempi oli sen liuotustehokkuus. Kun vetykloridin ja rikkihapon konsentraatiot olivat 3 N, saatiin boorista liuotettua 88,71 % ja 99,47 %. Kun vetykloridin ja rikkihapon konsentraatiot olivat 6 N, saatiin boorista liuotettua kummankin liuottimen tapauksessa 100 %¹⁶. Typpihapolla saatiin 95 % boorista liukenemaan, kun hapon konsentraatio oli 3 M.¹⁷

Talteenottotehokkuuteen vaikutti myös magneetin ja liuottimen määrän välinen suhde. Talteenottotehokkuus oli paras, kun magneettista näytettä oli 1 gramma 50 ml:ssa liuotinta, jolloin suhde oli 0,02.¹⁶

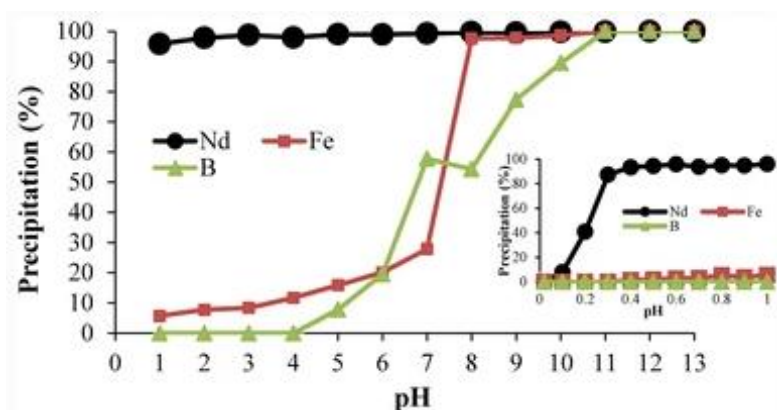
4.3 Saostus

Lee et al. (2013) artikkelissa liuotuksesta saatu liuos saostettiin vaihtelevilla pH-arvoilla, jolloin metallit saatiin erotettua toisistaan. Optimaalinen pH-arvo uuttoliuokselle saatiin lisäämällä natriumhydroksidia liuoksen sekaan. Kuvissa 3 ja 4 esitetty pH-testitulokset HCl ja H₂SO₄ -liuotimilla.¹⁶



Kuva 3 pH:n vaikutus metallien saostumiseen liuottimen ollessa HCl¹⁶

Kuvasta 3 huomataan, että boori saostuu kokonaan pH:n ollessa 5, kun taas neodyymi ja rauta muodostavat yhdessä saostuman pH:ssa 8.¹⁶



Kuva 4 pH:n vaikutus metallien saostumiseen liuottimen ollessa H₂SO₄¹⁶

Kuvasta 4 huomataan, että boori muodostaa saostuman raudan kanssa pH:ssa 6 ja saostuu kunnolla vasta pH:ssa 11. Kuvan 4 olosuhteet saostumiselle sopivat paremmin neodyymille. Tämän perusteella boori voitaisiin erottaa kokonaan neodyymistä ja raudasta pH:n säätömenetelmän avulla, kun liuotin on HCl ja pH on 5.¹⁶

Rabatho J.P (2013) tutkimuksessa, jossa liuottimena toimi HNO₃, tuli ensin poistaa rauta saostamalla Nd:tä, Dy:tä ja B:tä sisältävästä liuoksesta. Tämä työvaihe kuitenkin hankaloitti boorin talteenottoa huomattavasti, joten HNO₃ käyttö uuttoliuottimena voidaan sulkea pois.¹⁷

4.4 Liuotinuutto

Liuotinuuttoa pidetään yhtenä tehokkaimpana tekniikkana NdFeB-magneettien kierrätykseen. Liuotinuutossa metalli-ionit otetaan talteen vesifaasista eli liuottimesta, johon harvinaiset maametallit ja boori ovat lienneet liuotusvaiheessa. Orgaaninen faasi lisätään vesifaasinjoukkoon, jonka jälkeen faasit ravistellaan sekaisin. Analysoitavat aineet jakautuvat faasien kesken uuttoreagenssin, vesifaasin pH:n sekä orgaanisen ja vesifaasin tilavuuksien mukaan. Orgaaninen faasi sisältää ligandimolekyylejä, joiden avulla voidaan siirtää valitut ionit orgaaniseen faasiin. Orgaanisen liuottimen tulee olla hyvin haihtuva, viskositeetiltaan alhainen ja vähemmän polaarinen.^{18, 19}

Uutto- ja laimennusaine muodostavat orgaanisen faasin. Laimennusaineella, joka voi olla esimerkiksi n-heksaani, n-oktaani, tolueeni tai bentseeni, saadaan uuttoaineen viskositeetti alhaiseksi. Laimennusaineella on tärkeä rooli metallien jakautumissuhteeseen faasien välillä ja sillä on muutenkin suuri vaikutus uuton tehokkuuteen. Lisäksi orgaanisen faasin sekaan voidaan lisätä modifiointiaine, joka estää kolmannen faasin muodostumisen.¹⁵

Yleisesti harvinaisten maametallien erotuksessa käytetään organofosforiuuttoaineita ja yksi yleisimmistä tällaisista uuttoaineista on di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo (D₂EHPA). D₂EHPA on uuttoaineena hyvä, sillä se on kemiallisesti stabiili, se kestää kuormitusta, sillä on hyvät

irrotusominaisuudet ja se on kaupallisesti helposti saatavilla. Gergoric et al. (2017) tutkimusartikkelissa D₂EHPA:ta käytettiin uuttoaaineena.¹⁵

Gergoric et al. (2017) tutkimuksessa tehtiin orgaanisia faaseja seuraavasti: Uuttoainetta D₂EHPA -käytettiin pitoisuuksina 0,3 M; 0,6 M; 0,9 M ja 1,2 M ja nämä laimennettiin heksaanilla, oktaanilla, tolueenilla, sykloheksanonilla, 1-oktanolilla ja kloroformilla. Muodostuneet orgaaniset faasit tasapainotettiin MQ-vedellä. Jokainen orgaaninen faasi ravisteltiin 0,5 M HNO₃:lla laimennetun vesifaasin kanssa.¹⁵

Uuton tehokkuutta tarkasteltiin tutkimuksessa jakaumasuhteen (D)¹⁵ kautta:

$$D_A = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (1)$$

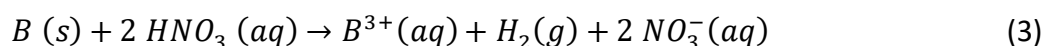
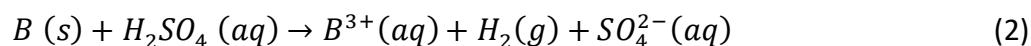
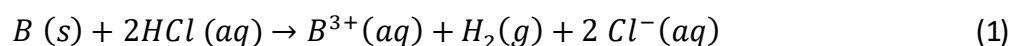
jossa $[A]_{org}$ ja $[A]_{aq}$ ovat tarkasteltavan metallin pitoisuudet orgaanisessa faasissa ja vesifaasissa.¹⁵ Eli kun jakaumasuhde on suuri, uutto on ollut tehokas ja haluttu metalli on saatu uutettua orgaaniseen faasiin.

Boorin jakaumasuhde oli alhainen lähes kaikilla laimennusaineilla ja D₂EHPA:n pitoisuuden ollessa 0,9 M ja 1,2 M ja laimennusaineiden ollessa heksaani ja oktaani, booria ei uutunut lainkaan. Kyseisissä olosuhteissa saatiin kuitenkin uutettua harvinaiset maametallit kokonaan eli vesifaasiin jäisi tässä tapauksessa vain boori.¹⁵ Boori pystytään nyt ottamaan talteen vesifaasista.

4.5 Boorin talteenotto vesiliuoksesta

Tässä työssä tutkimieni artikkeleiden päätavoite on ollut ottaa kestopagneeteista talteen neodyymiä, kun taas tutkittua tietoa boorin talteenotosta on löytynyt vähän. Boorin poistamisesta jäte- ja luonnonvesistä löytyy kuitenkin huomattavasti enemmän tutkittua tietoa. Tutkitaan seuraavaksi boorin poistomenetelmiä vedestä, ja kyseisten menetelmien hyödyntämistä boorin talteenotossa. Ioninvaihtoa käytetään hyväksi boorin poistomenetelmissä vedestä.^{11,20}

Kuten aiemmin on mainittu, boori liukenee parhaiten rikkihappoon, vetykloridiin ja typpihappoon. Alla on esitetty boorin liukeneminen kuhunkin liuottimeen reaktioyhtälöiden muodossa.



Reaktioyhtälöistä 1, 2 ja 3¹⁶ huomataan, että vesiliuoksessa on boorin lisäksi kloridi-ioneja, sulfaatti-ioneja ja nitraatti-ioneja. Jäte- ja luonnonvesissä vesiliuoksessa boori esiintyy pH-riippuvaisina boorihapon boraattisuoloina $(B(OH)_4)^{-}$ ¹¹. Esiintyvyys tulee ottaa huomioon hyödyntäessä boorin talteenottomenetelmiä vedestä.

Yleisiä menetelmiä boorin talteenottoon vedestä ovat adsorptio, booriselektiiviset hartsit, sähkökoagulaatio ja hydroterminen mineralisaatio, hydroterminen käsittely, liuotinuutto, saostus, biopolaarinen kalvoelektrodialyysi ja käänteisosmoosi.¹¹

Adsorptiossa nestefaasin tietyt komponentit kiinnittyvät kiinteään adsorbenttipintaan. Adsorptio on tehokas menetelmä, jos talteenotettavat booripitoisuudet ovat alhaisia. Yleisimmin käytettyjä adsorbentteja ovat esimerkiksi aktiivihiili, rautaoksidi/hydroksidipohjainen nanokokoinen rauta, alumiinioksidi, magnesiumoksidi ja savimineraalit. Boorin adsorptioon vaikuttaa adsorbentin lisäksi pH. Kun yhdistettiin aktiivihiili ja rautaoksidi/hydroksidi -nanorautaan ja NanoFe-adsorbenttiin ja pH valittiin väliltä 11–12,5, saatiin boorin talteenoton tehokkuudeksi 95-98 %.¹¹

Booriselektiivisiä hartseja voidaan käyttää boorin talteenotossa ioninvaihdon, uuttamisen tai esimerkiksi puhdistuksen yhteydessä. Menetelmä sopii pienten booripitoisuuksien talteenottamiseen vedestä. Diaion CRB₀₃ hartsilla boorin talteenottotehokkuus merivedestä oli 98 %, joka oli paras vaihtoehto boorin talteenottoon.¹¹

Sähkökoagulaatiolla ja hydrotermisellä mineralisaatiolla saatiin vedestä talteen booria 87 %. Ensin boori poistettiin vedestä sähkökemiallisen prosessin kautta, jossa pH oli 7 ja virrantiheys oli 12,5 mA/cm². Saatujen flokkien boori saatiin talteenotettua hydrotermisellä mineralisaatiolla.¹¹

Hydrotermiset käsittelytekniikat sopivat suurien booripitoisuuksien talteenottoon. Hydrotermiset reaktiot voidaan suorittaa mikroaalto- tai lämmitysmenetelmällä. Kun mineralisaatioon käytettiin osterijätteitä ja simpukankuoria ja hydrotermisenä tekniikkana käytettiin mikroaaltomenetelmää, saatiin jätevedestä otettua 10 minuutin reaktioajalla booria talteen 95 %.¹¹

Liutinuutto on myös hyvä menetelmä boorin talteenottoon. Liutinuuton suorittamisesta ja mahdollisista uuttoliuoksista löytyy boorin talteenottoon useita vaihtoehtoja. Esimerkiksi boorin talteenottokokeita suoritettiin 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolilla hiilitetrakloridin ollessa uuttoaineena, jolloin optimaalisissa olosuhteissa boorista saatiin talteen 95,6 %. Talteenottokokeita suoritettiin myös 2,2,5-trimetyyli-1,3-heksaanidiolilla, jolloin pH:ssa 2 saatiin boorista talteen 96,8 %.¹¹

Biopolaarinen kalvosähködialyysi (BMED) on kestävä ja puhdas menetelmä boorin talteenottoon. Siinä vesipitoinen suolaliuos jaetaan hapoksi ja emäkseksi, jonka yhteydessä boori pystytään poistamaan H_3BO_3 :na. Edellytyksenä kuitenkin on, että boori on liuoksessa $B(OH)_4^-$ -muodossa, jotta boorin poisto H_3BO_3 :na onnistuu. BMED-menetelmällä saatiin otettua booria talteen 86,5 %.¹¹

Käänteisosmoosi (RO) on tärkeä menetelmä vedenpuhdistuksessa. Elektrodialyysikäännteisosmoosilla (ED-RO) pystyttiin ottamaan 75 mg/l booria sisältävästä jätevedestä talteen 80 %. ED-RO -tekniikassa boori saadaan otettua talteen hyödyntämällä vuoron perään elektrodialyysin ja käänteisosmoosin tekniikoita.¹¹

4.5.1 Ioninvaihto

Ioninvaihtoa voidaan käyttää harvinaisten maametallien tai boorin talteenotossa uutto-/vesiliuoksesta. Ioninvaihtoa käytetään hyväksi monissa kemiallisissa menetelmissä, esimerkiksi aiemmin mainitussa käänteisosmoosissa ja biopolaarisessa kalvosähködialyysissä. Ioninvaihtoa voidaan käyttää, kun halutaan korvata, erottaa tai poistaa tietty ioni liuoksesta.
20

Ioninvaihdossa liuoksessa olevat kationit tai anionit adsorboituvat kiinteään ioninvaihtajaan, jolloin ne korvautuvat kiinteästä aineesta vapautuvilla saman varauksen omaavilla ioneilla. Ioninvaihtaja voi olla veteen liukenematon, kiinteä suola, emäs tai happo.²⁰

Korvauksessa liuoksesta voidaan ottaa talteen haluttu ioni ja korvata se jollain toisella, arvottomalla ionilla. Erottamisessa liuos, joka sisältää erilaisia ioneja, kulkee ioninvaihtohartsin helmiä sisältävän pylvään läpi, jossa ionit erotetaan liuoksesta. Erotetut ionit saadaan talteen hartsia kohtaan kasvavan affiniteetin mukaisessa järjestyksessä. Poistamisessa poistetaan kaikki ionit anioni- ja kationihartsin yhdistelmällä. Poistetut ionit korvataan vedellä, jolloin liuos on demineralisoitu.²⁰

Ioninvaihtajat ovat pääasiassa ns. ioninvaihtohartseja. Ioninvaihtaja koostuu polymeerimatriisista ja funktionaalisista ryhmistä. Ioninvaihtohartsit jaetaan kationinvaihto- ja anioninvaihtohartseihin käyttötarkoituksen mukaan. Boorin tapauksessa käytettäisiin kationinvaihtohartseja. Kationinvaihtohartsit jaetaan vielä heikosti ja voimakkaasti happamiin aktiivisten ryhmiensä mukaan.²⁰

5. YHTEENVETO

Kun NdFeB -kestomagneetit menettävät magneettiset ominaisuutensa, niistä tulee teollisuusjätettä. Erityisesti neodyymin talteenottoa NdFeB -magneettimusta on tutkittu paljon, sillä kyseessä on harvinainen maametalli.

Boorin kysyntä on ollut viime aikoina kasvussa. Booria käytetään teollisuudessa ja maataloudessa esimerkiksi lasin- ja kemiallisten lannoitteiden valmistuksessa. Lisäksi boorilla on erityisiä ominaisuuksia, kuten kyky muodostaa hiilen tavoin sidosverkkoja ja kovalenttisia sidoksia. Kysynnän ja kierrätyksen näkökulmasta olisi tärkeää saada NdFeB -kestomagneettimusta talteen myös boori. Boorin talteenotossa voidaan hyödyntää harvinaisten maametallien talteenottomenetelmiä.

Hydrometallurgiset talteenottomenetelmät ovat tehokkaita ja ympäristöystävällisiä, ja niiden avulla boorin talteenotto NdFeB -kestomagneeteista on mahdollista. Boori pystyttiin ottamaan talteen magneeteista saostuksen ja liuotinuuton avulla. Liuotinuuton yhteydessä tuli lisäksi hyödyntää menetelmiä boorin talteenottoon vesiliuoksesta. Boorin talteenotossa vedestä käytettiin hyväksi esimerkiksi ioninvaihtomenetelmää.

Saostukseen paras liuotin oli HCl, ja saostus tapahtui pH:ssa 5. Liuotinuotossa paras uuttoliuotin oli 0,9 M ja 1,2 M D₂EHPA ja parhaat laimennusliuottimet olivat heksaani ja oktaani. Tällöin saatiin boori jäämään yksin vesifaasiin, josta se voitiin erottaa sopivilla menetelmillä. Parhaat menetelmät boorin talteenottoon vesiliuoksesta olivat prosentuaalisesti adsorptio (95–98 %) ja booriselektiiviset hartsit (98 %). Huomioon ottaen boorin esiintyvyys liuottimessa, sähkökoagulaatio ja hydroterminen mineralisaatio sekä käänteisosmoosi olivat myös hyviä vaihtoehtoja talteenottoon.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Sebastianelli, L., Forte, F. & Fontana, D. Materials recovery from end-of-life wind turbine magnets. *International Journal of Environmental Science and Technology* **19**, 8019–8026 (2022).
2. McCallum, R. W., Lewis, L., Skomski, R., Kramer, M. J. & Anderson, I. E. *Practical aspects of modern and future permanent magnets. Annual Review of Materials Research* vol. 44 (2014).
3. Coey, J. M. D. Permanent magnet applications. *J Magn Magn Mater* **248**, 441–456 (2002).
4. Buschow, K. H. J. New permanent magnet materials. *Materials Science Reports* **1**, 1–63 (1986).
5. Horváth, C. *The Current Situation of the Rare-Earth Material Usage in the Field of Electromobility. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (2023). doi:10.1007/978-3-031-15211-5_41.
6. Stein, R. T., Kasper, A. C. & Veit, H. M. Recovery of Rare Earth Elements Present in Mobile Phone Magnets with the Use of Organic Acids. *Minerals* **12**, (2022).
7. Brown, D., Ma, B.-M. & Chen, Z. Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets. *J Magn Magn Mater* **248**, 432–440 (2002).
8. Lixandru, A. *et al.* Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* **68**, 482–489 (2017).
9. Kot, F. S. Boron in the Environment. *Boron Separation Processes* 1–33 (2015) doi:10.1016/B978-0-444-63454-2.00001-0.
10. Du, C. *et al.* Recovery of high-value rare earth elements from waste NdFeB by the water-soluble ammonium salt [Hbet]Cl. *Sep Purif Technol* **308**, 122946 (2023).
11. Mutlu-Salmanli, O. & Koyuncu, I. Boron removal and recovery from water and wastewater. *Rev Environ Sci Biotechnol* **21**, 635–664 (2022).
12. Tunsu, C. *Hydrometallurgy in the recycling of spent NdFeB permanent magnets. Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods* (2018). doi:10.1016/B978-0-08-102057-9.00008-1.
13. Parhi, P. K., Sethy, T. R., Rout, P. C. & Sarangi, K. Separation and recovery of neodymium and praseodymium from permanent magnet scrap through the hydrometallurgical route. *Separation Science and Technology (Philadelphia)* **51**, 2232–2241 (2016).

14. Klemettinen, A. *et al.* Leaching of rare earth elements from ndfeb magnets without mechanical pretreatment by sulfuric (H_2SO_4) and hydrochloric (hcl) acids. *Minerals* **11**, (2021).
15. Gergoric, M., Ekberg, C., Steenari, B.-M. & Retegan, T. Separation of Heavy Rare-Earth Elements from Light Rare-Earth Elements Via Solvent Extraction from a Neodymium Magnet Leachate and the Effects of Diluents. *Journal of Sustainable Metallurgy* **3**, 601–610 (2017).
16. Lee, C.-H. *et al.* Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* **44**, 5825–5833 (2013).
17. Rabatho, J. P., Tongamp, W., Takasaki, Y., Haga, K. & Shibayama, A. Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *J Mater Cycles Waste Manag* **15**, 171–178 (2013).
18. Yang, Q., Tomlinson, A. J. & Naylor, S. Sample Preparation. *Journal of Chromatography Library* **60**, 95–140 (1998).
19. Pheasey, C. & Angeli, P. Intensified Nd extraction in small channels for NdFeB magnet recycling. *Sep Purif Technol* **311**, 122958 (2023).
20. de Dardel, F. & Arden, T. V. Ion Exchangers. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2002). doi:10.1002/14356007.a14_393.