



Zeldzame Aardmetalen

Jack Voncken

*TU Delft,
Civiele Techniek en Geowetenschappen
Afdeling Geotechnologie
Sectie Toegepaste Geologie
Stevinweg 1
2628 CN Delft*

Zeldzame Aardmetalen

Inhoud Presentatie

1. Wat zijn dat ?
2. Naam
3. Ontdekking
4. Voorkomen & Mineralen
5. Productie en Waarde
6. Toepassingen

Zeldzame Aardmetalen

Wat zijn dat?

Zeldzame Aardmetalen – Wat zijn dat?

- Het gaat om een groep van 17 metalen in het periodiek systeem der elementen, die in hoofdzaak tot de zogenaamde *Lanthaniden* behoren.
- Synoniemen van zeldzame aardmetalen zijn:
 - Zeldzame Aarden
 - Zeldzame Aardelementen
 - **Rare Earth Elements** (Engels), of kortweg **REE**

Zeldzame Aardmetalen – Wat zijn dat?

Legend:

- Alkalimetalen
- Aardalkalimetalen
- Overgangsmetalen
- Andere metalen
- Niet-metalen
- Edelgassen

Callout for Silicon (Si):

- Atoomgetal: 14
- Atoomgewicht: 28,09
- Symbol: Si
- Naam: Silicium
- Zwart vast
- Blauw vloeistof
- Rood gas
- (113) onontdekt

1	2																	18	19	20		
H	He																	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
3	4																	18	19	20		
Li	Be																	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
11	12																	18	19	20		
Na	Mg																	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104					
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118					
(119)	(120)	(121)																				
Lanthaniden		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
Actiniden		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
Superactiniden		(122-153)																				

Het gaat om de 17 elementen met de symbolen:

Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, en Lu.:

Zeldzame Aardmetalen – Wat zijn dat?

- De naam *Zeldzame Aardelementen, of Zeldzame Aardmetalen* (ook wel *Zeldzame Aarden*) is eigenlijk **NIET CORRECT**.
- Het betreft **GEEN Aard(alkali)metalen** (groep II in het Periodiek systeem). Ze behoren tot de *overgangsmetalen* (groep IIIb).

Legend:

- Alkalimetalen
- Aardalkalimetalen
- Overgangsmetalen
- Andere metalen
- Niet-metalen
- Edelgassen

Atomnummer, Atoomsymbool, Atoomgewicht, Naam, Symbool, Zwart vast, Blauw vloeistof, Rood gas, onontdekt

1	2											18	19	20											
H	He											Ar	Kr	Xe											
3	4											13	14	15	16	17	18								
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar								
11	12											19	20											35	36
Na	Mg											K	Ca											Br	Kr
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104								
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112	(113)	114	(115)	116	(117)	118								
(119)	(120)	(121)																							
Lanthaniden		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
Actiniden		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
Superactiniden		(122-153)																							

Zeldzame Aardmetalen - Naam

- De naam “*Aarde*” is een vertaling van het Franse *terre*, dat vroeger echter ook *oxide* kon betekenen.
- Omdat men in de 19e eeuw *aannam* dat deze elementen relatief *zeldzaam* waren, ontstond de naam
 - Zeldzame Aardmetalen
 - of Zeldzame Aardelementen,
 - of Zeldzame Aarden)

Zeldzame Aardmetalen

Ontdekking

Zeldzame Aardmetalen - Ontdekking

- De REE zijn grotendeels *tussen 1794 en 1907 ontdekt*, m.u.v. Promethium (1942)
- Als eerste element is *Y* ontdekt (J. Gadolin, 1794)
- De Zeldzame Aarden (Aardmetalen) komen *niet* als *vrij metaal* in de natuur voor.
- Ze *oxideren* heel erg *gemakkelijk* aan lucht.

Zeldzame Aardmetalen

Voorkomen, Mineralen

Zeldzame Aardmetalen - Voorkomen

- De REE zijn echter, met uitzondering van het radioactieve, instabiele Promethium (Pm), *bepaald niet zeldzaam !!*
- Het meest voorkomende Zeldzame Aardelement, *cerium (Ce)*, is met *68 ppm* (parts per million, ofwel delen per miljoen), het *25e element in de aardkorst*, en komt *vaker* voor dan bijvoorbeeld *lood (Pb)*.

Zeldzame Aardmetalen - Voorkomen

- Een van de minst voorkomende Zeldzame Aardmetalen, *lutetium (Lu)*, komt nog altijd *200 keer zo vaak voor* als *goud (Au)*.
- Maar in contrast met bijvoorbeeld *Cu, Pb, en Zn* en de edelmetalen *Au, Ag, en Pt* komen de REE echter *zelden in geconcentreerde vorm* voor.
- Het aantal exploiteerbare afzettingen is daarom gering.

Zeldzame Aardmetalen - Mineralen

De belangrijkste REE-mineralen (ertsmineralen) zijn:

- *Monaziet*, CePO_4 , bevat gewoonlijk ook *La, Pr, Nd, Y, Th, Sm* en *Eu*.
- *Bastnaesiet*, $(\text{Ce, La})\text{CO}_3\text{F}$, Ook *Y, Pr, Nd, Sm* en *Gd* en de *zwaardere REE*.

Vandaag de dag worden de meeste REE uit bastnaesiet gewonnen.

- *Xenotiem*, YPO_4 , *La, Pr, Nd, Y, Th, Sm* en *Eu*

Xenotiem wordt mindere mate gebruikt als ertsmineraal voor REE.

Zeldzame Aardmetalen - Mineralen



Monaziet, CePO₄



Bastnaesiet (Ce, La)CO₃F



Xenotiem, YPO₄



Zeldzame Aardmetalen - Voorkomen

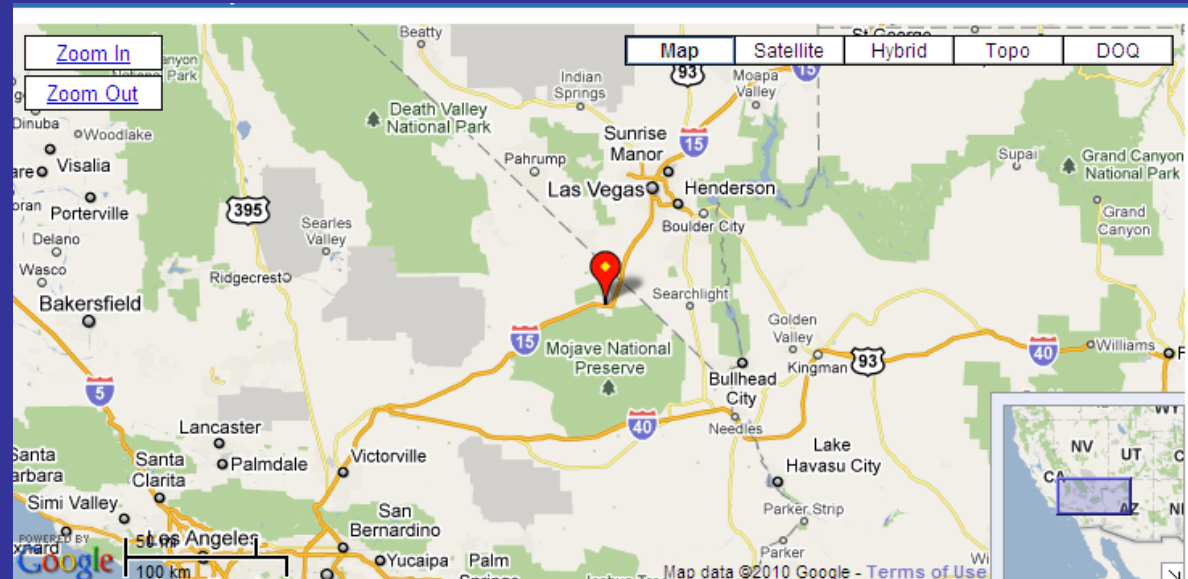
- *Granitische stollingsgesteenten en pegmatieten,*
- In het bijzonder in relatie tot *carbonatietgesteenten* (magmatische carbonaatgesteenten).
- De fosfaten *monaziet* en *xenotiem* zijn *zeer resistent tegen verwerking*, en deze mineralen zijn dan ook vaak als *losse korrels* (detritisch) te vinden: *Alluviale afzettingen van zware mineralen.*
- In het *tropische zuiden van China* zijn door verwerking van granieten *klei-formaties* ontstaan met grote hoeveelheden *geadsorbeerde REE's*

Zeldzame Aardmetalen - Mineralen

- In *Nederland* komen *monaziet* en *xenotiëm* ook voor, als losse korrels in *strandzand*.
- Het betreft dan meestal plaatsen waar *zware mineralen geconcentreerd* zijn geraakt.
- Goede vindplaatsen zijn er op *Ameland* en bij *Petten* (N-Holland).

Zeldzame Aardmetalen - Voorkomen

- De allerbekendste afzettingen van REE zijn:
 - de enorme Bayan Obo afzetting in Binnen-Mongolië, China,
 - de Mountain Pass afzetting in Californië, USA.



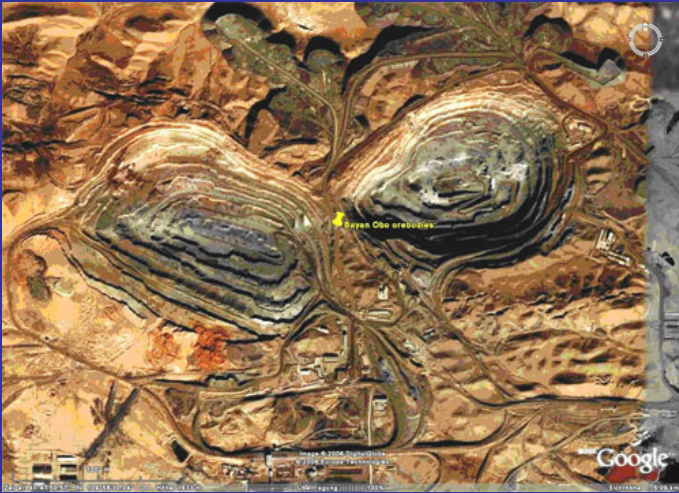
1

Bayan Obo

17

Mountain Pass

Zeldzame Aardmetalen - Voorkomen



Bayan Obo



Mountain Pass



Zeldzame Aardmetalen - Voorkomen

- Voor zowel Bayan Obo als voor Mountain Pass wordt een oorsprong gerelateerd aan *carbonatieten* (carbonaat-stollingsgesteenten) voorgesteld.
- De *ouderdom* van de gesteenten in de Bayan Obo afzetting varieert van *1200 - 1300 Ma (Precambrium)* tot *474 – 402 Ma (Siluur)*.
- De *ouderdom* van de Mountain Pass afzetting is *1.4 Ma. (Precambrium)*

Zeldzame Aardmetalen - Voorkomen

- REE- afzettingen komen verder voor in landen die alluviale afzettingen van zware mineralen hebben, of carbonatiet-afzettingen.
- Alluviaal:
 - marine zanden uit *Brazilië*
 - marine zanden uit *India*
 - marine zanden uit *Australië*
 - marine zanden uit *Zuid-Afrika*
 - Nolans project in *Centraal Australië*
 - Hoidas Lake project in *Noord-Canada*
 - Mt. Weld project in *Australië*
- Carbonatiet:
 - *USA*,
 - *China*,
 - *Rusland* (Kola Schiereiland)

Zeldzame Aardmetalen

Productie en Waarde

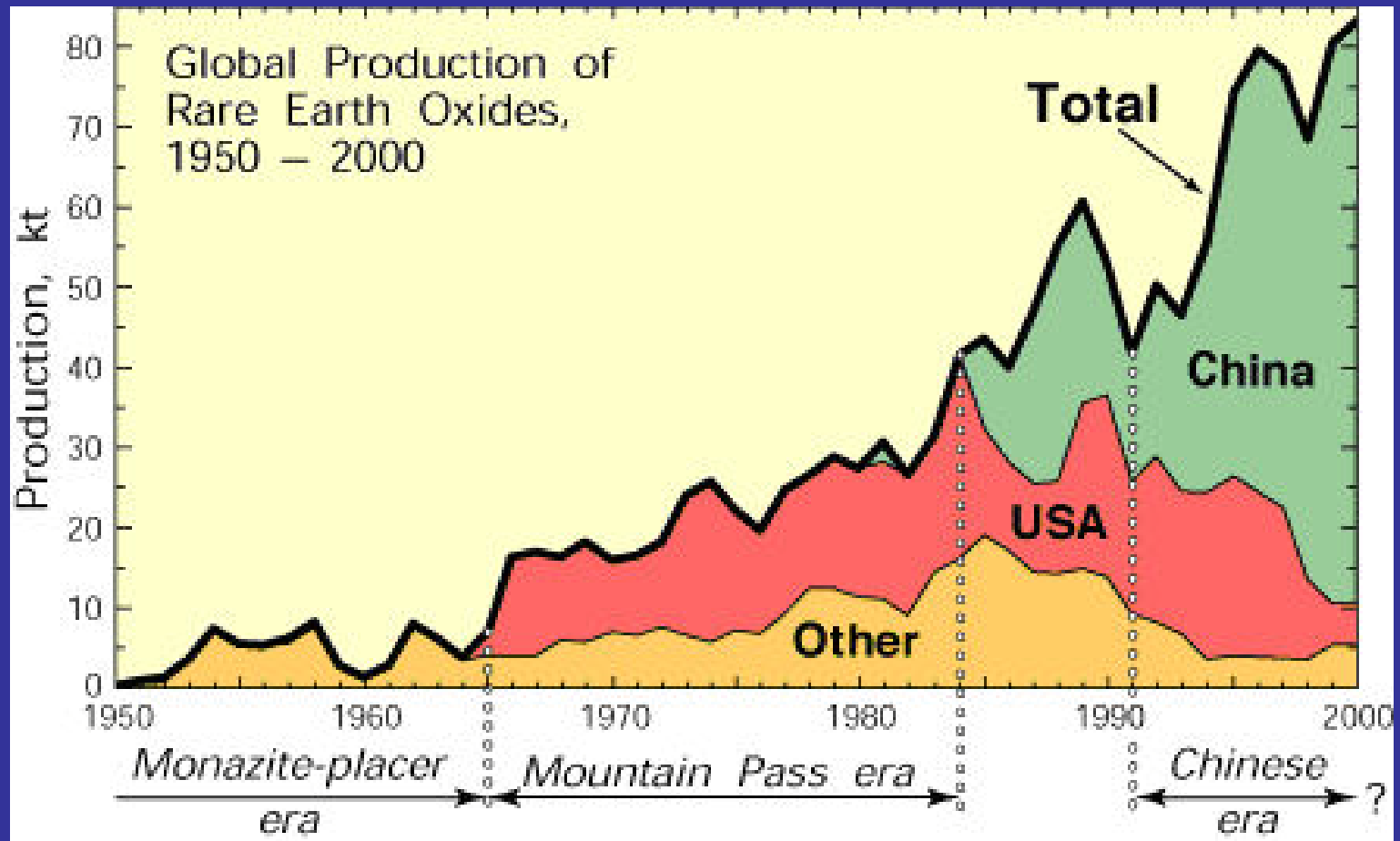
Zeldzame Aardmetalen - Productie Producterende landen

- *China* heeft de *grootste reserve aan REE* van de *hele wereld*.
- China produceert (grotendeels door de Bayan Obo afzetting) **93 procent (!)** van deze grondstoffen en heeft dus een *bijna-monopolie*.
- Momenteel *overweegt* China zelfs om *de productie volledig voor zichzelf te houden*.

Zeldzame Aardmetalen - Productie Producerende landen

- Al vele decennia produceerde de VS ook een groot deel van de REE.
- De Amerikaanse bijdrage sinds eind jaren '90 sterk afgenomen. De Amerikaanse *Mountain Pass afzetting* is namelijk *zo goed als uitgeput*.
- In de omgeving is een nieuwe afzetting ontdekt, die *vanaf 2012 gaat produceren*.
- *Productie van REE in andere landen is bescheiden.*

Zeldzame Aardmetalen - Productie Producterende landen



Zeldzame Aardmetalen - Productie Technologie

- *Extractie* van REE uit *monaziet* gebeurt gewoonlijk via een *alkalisch* proces.
- Men gebruikt een *hete NaOH-oplossing* (73 %) bij *ongeveer 140 °C*.
- Het waardevolle *fosfaat kan worden gewonnen* als kristallijn Na_3PO_4 .
- Het *lanthanide/thorium-hydroxide mengsel* kan worden behandeld met HCl om een *oplossing* van de *lanthaniden* te verkrijgen en een *onoplosbare sludge* met *Th-hydroxide*.

Zeldzame Aardmetalen - Productie Technologie

- *Vrijmaking* van REE uit *bastnaesiet* vindt plaats via HT zwavelzuur-extractie bij ongeveer 800 °C, waarna de REE afgescheiden worden door *solvent extractie*.
- Een groot probleem hierbij is dat de *afgassen SO₂* en *HF moeilijk te recyclen* zijn, en ook gemakkelijk voor ernstige milieuverontreiniging kunnen zorgen. (Vooral HF is uitermate giftig).

Zeldzame Aardmetalen - Waarde

- De *Zeldzame Aarden* zijn als *groep erg waardevol*, maar de waarde van de *afzonderlijke REE loopt sterk uiteen*.
- Een van de *goedkoopste REE*, *cerium* (Ce), kost als oxide tussen de *3.5 en 4 US\$/Kg*.
- De kosten van *europium* (Eu) en *lutetium* (Lu) als oxide liggen tussen de *500 en 550 US\$/Kg*.
- Ter vergelijking: de *prijs van ruwijzer* ligt ergens tussen de *0.2 en 0.5 US\$/Kg*.

Zeldzame Aardmetalen

Toepassingen

Zeldzame Aardmetalen – Toepassingen - Lowtech

- *Ferrocium* is het materiaal van *vuursteentjes* in *aanstekers*
- Legering van hoofdzakelijk *Ce, La*, met soms kleinere hoeveelheden *Pr* en *vroeger* ook *Nd*,
- Bevat ook *Fe* en *Mg* voor slijtvastheid.

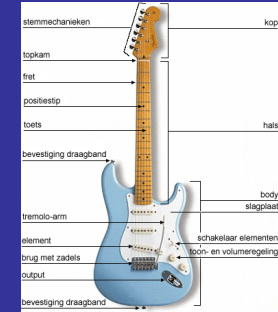


Zeldzame Aardmetalen – Toepassingen - Hightech

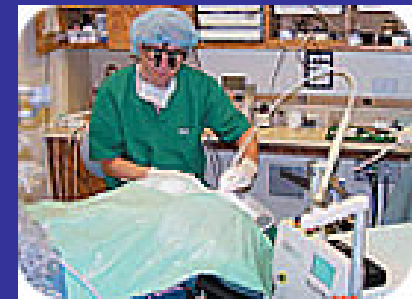
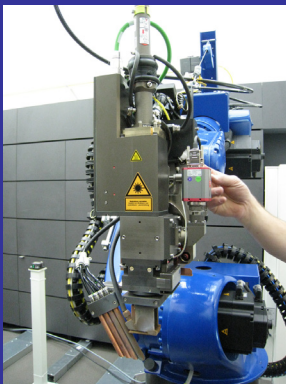
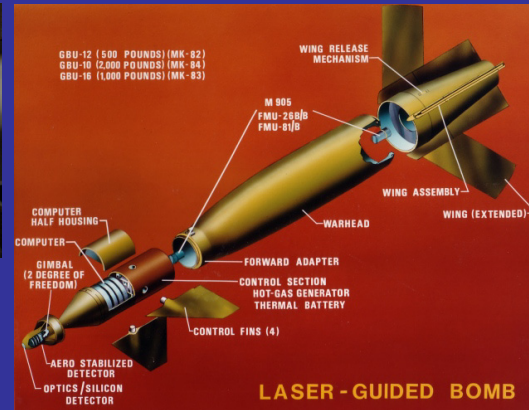
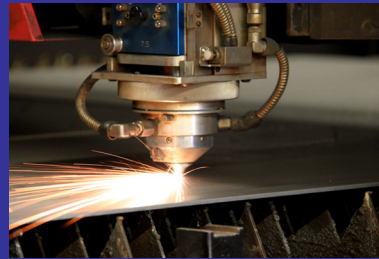
- Permanente Magnetten: *Nd* in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, *Sm* in SmCo_5 en $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
- Granaten voor *vaste-stof-lasers en microgolftoepassingen*:
Y voor *YAG* (Yttrium-Aluminium-Garnet) en *YIG* (Yttrium-Iron-Garnet). Doorgaans *gedoteerd* met kleine hoeveelheden *Nd, Gd, Er, of Ho*.
- Katalysatoren (*La, Ce, Pr, Sm, Yb, Lu*)
- Optische Filters (*La, Ce, Pr, Nd, Sm*)

Zeldzame Aardmetalen – Toepassingen - Hightech

Magneten



Lasers en
Microgolftoepassingen



Zeldzame Aardmetalen – Toepassingen - Hightech

- Pigmenten: *Pr* (geel), *Ho* (geel, roze), *Er* (roze), *Yb* (wit),
- Fosforescerende stoffen (beeldschermen): *Sm*, *Gd*, *Yb*
- Spaarlampen en LED's: *Tb*
- Neutronenvanger in Nucleaire installaties: *Sm*, *Ho*
- Verstevigingsmiddel in glasfiber: *Er*
- Batterijen en Accu's: *La* (La-Ni-Hydride)
- Medische toepassingen: *Eu*, *Gd*, *Lu*
- Legeringen: *Ce*, *Ho*, *Er*, *Yb*



Zeldzame Aardmetalen – Toepassingen - Hightech



Erbiumoxide



Vragen ?