

Tekniikan kandidaatintyö

**Molybdeenin erottaminen emäksisestä liuoksesta
kokoekskluusiokromatografialla**

Lappeenranta 2017

Toni Laurikainen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikka

Toni Laurikainen

Molybdeenin erottaminen emäksisestä liuksesta kokoekskluusiokromatografialla

Kandidaatintyö

Kevät 2017

34 (+2) sivua, 14 (+1) kuvaa ja 3 (+2) taulukkoa

Ohjaaja: TkT Markku Laatikainen

Hakusanat: Kokoekskluusiokromatografia, SEC, molybdeeni, kromatografia

Molybdeeniä lisätään lejeerinkeihin parantamaan niiden lujuutta ja mekaanista kestävyyttä, sekä lisäämään seosten käyttölämpötilaa. Molybdeeni esiintyy luonnossa rikkaan molybdeniitin (MoS_2) muodossa, sekä muissa mineraaleissa kuten wulfeniitissa (PbMoO_4) ja powelliitissa (CaMoO_4). Molybdeenin erottaminen molybdeniitistä onnistuu malmia pasuttamalla, mutta niukkapitoisten mineraalien kohdalla on jouduttu kehittämään uusia menetelmiä. Liuotus happoon taikka emäkseen on tärkeänä osana jossakin vaiheessa näitä prosesseja.

Tämän työn tavoitteena oli tutkia molybdeenin erottamista emäksisestä liuksesta kokoekskluusiokromatografialla (SEC). Työssä käytettiin kolonnin pakkausmateriaalina Purolite MN-270 ja Cellufine GH-25 hartseja, joista MN-270 hartsille määritettiin adsorptioisotermit molybdeenin ja natriumhydroksidin suhteen 22 ja 60 °C lämpötiloissa. Korkeampi lämpötila lisäsi molybdeenin adsorboitumista hartsiin heikentäen erottumista. GH-25 hartsi osoittautui molybdeenin erottamiseen paremmaksi kuin MN-270 hartsi.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science

Chemical Engineering

Toni Laurikainen

Separation of Molybdenum from Alkaline Solution by Size Exclusion Chromatography (SEC)

Bachelor's Thesis

2017

34 (+2) pages, 14 (+1) figures and 3 (+2) tables

Supervisors: D.Sc.(Tech.) Markku Laatikainen

Keywords: Size Exclusion Chromatography, SEC, molybdenum, chromatography

Molybdenum is widely used as an additive in alloys to improve hardness and durability but also to increase the operating temperature of alloys. Molybdenum is found in rich molybdenite (MoS_2) and in poor minerals such as powellite and wulfenite. Molybdenum is produced from molybdenite by oxidative roasting but in case of ores which have low content of molybdenum, new methods have been developed. Leaching in acid or alkaline solutions plays usually a big role in these new methods.

The goal of this thesis was to study separation of molybdenum from alkaline solutions by Size Exclusion Chromatography (SEC). Purolite MN-270 and Cellufine GH-25 resins were chosen as packing materials in chromatographic separations. For the MN-270 resin adsorption isotherm was measured for sodium molybdate and sodium hydroxide at 22 and 60 °C. Higher operating temperature increased adsorption of molybdenum thus weakening the separation. GH-25 resin performed better in separation of molybdenum as MN-270 resin.

Symboliluettelo

c	konsentraatio, [mol L ⁻¹]
c_i	liuksen konsentraatio askeleessa i , [mol L ⁻¹]
c_{i+1}	liuksen konsentraatio askeleessa $i+1$, [mol L ⁻¹]
Q	adsorbaatin määrä adsorbentissa askeleessa i , [mol L ⁻¹]
Q_{i+1}	adsorbaatin määrä adsorbentissa askeleessa $i+1$, [mol L ⁻¹]
t_0	retentoitumattoman komponentin retentioaika, [s]
t_R	yhdisteen retentioaika, [s]
V_0	kolonnin tyhjätavuus, [mL]
V_a	adsorbenttipedin tilavuus, [mL]
V_L	retentiotilavuus, [mL]
β	tasapainovakio, -
γ	vastekerroin, -
ε	pedin huokoisuus, -

Lyhenneluettelo

BV pettilavuus (eng. Bed Volume), [mL]

Da Dalton, moolimassan yksikkö, $1 \text{ Da} = 1 \text{ g mol}^{-1}$

Sisällysluettelo

1 JOHDANTO	7
2 MOLYBDEENIN VALMISTUS METALLURGISILLA MENETELMILLÄ	8
3 MOLYBDAATTI-IONIN LIUOSKEMIAA	13
4 KOKOEKSKLUUSIOKROMATOGRAFIA.....	16
5 TUTKIMUSMENETELMÄT	16
5.1 MATERIAALIT	17
5.2 KOELAITTEISTOT	17
5.3 KOKEIDEN SUORITUS.....	19
6 TULOKSET	23
6.1 SORPTIOISOTERMIEN MÄÄRITYS.....	23
6.2 POLYMERISOINTIKOKEET	25
6.3 EROTUSKOKEET.....	27
7 JOHTOPÄÄTÖKSET	31
8 KIRJALLISUUSVIITTEET	33
9 LIITTEET.....	35

2 MOLYBDEENIN VALMISTUS METALLURGISILLA MENETELMILLÄ

Vuonna 2015 molybdeeniä tuotettiin maailman laajuisesti yhteensä noin 267 000 tonnia. Taulukosta I voidaan nähdä, minne molybdeenin tuotanto on keskittynyt ja missä päin maailmaa molybdeenireservit sijaitsevat. (USGS et al., 2015)

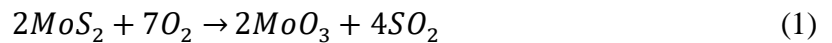
Taulukko I Molybdeenin tuotanto maailmalla. (USGS et al., 2015)

Valtio	Tuotanto 2014, tonnia	Tuotanto 2015, tonnia
Kiina	103 000	101 000
Yhdysvallat	68 200	56 300
Chile	48 800	49 000
Peru	17 000	18 100
Meksiko	14 400	13 000
Armenia	7 100	7 300
Kanada	9 700	9 300
Venäjä	4 800	4 800
Iran	4 000	4 000
Mongolia	2 000	2 000
Turkki	1 300	1 400
Uzbekistan	530	520
Yhteensä (pyöristetty)	281 000	267 000

International Molybdenum Association (IMO) arvioi vuonna 2015 molybdeenin käytön kohteiksi: teollisuusteräukset (41 %), ruostumattomat teräukset (22 %), kemikaalit (13 %), työkaluteräukset (8 %), valimot (8 %), molybdeenimetalliseokset (5 %) ja nikkelseokset (3 %) (International Molybdenum Association, 2015).

Pasutus (Oxidative Roasting) on yleisin ja käytetyin tapa valmistaa molybdeniitistä (MoS_2) molybdeenitrioksidia (MoO_3). Pasutusta voidaan käyttää myös esikäsitteilymenetelmänä molybdeenin hydrometallurgisille erotusprosesseille. Molybdeniittiä kuumennetaan polttouunissa noin 580-600 °C lämpötilassa, jolloin reaktion (1) mukaisesti molybdeniitti hapettuu molybdeenitrioksidiksi ja rikki muodostaa hapen kanssa rikkidioksidia (SO_2). Muodostunut rikkidioksidi voidaan käyttää rikkihapon valmistuksessa tai se absorboidaan

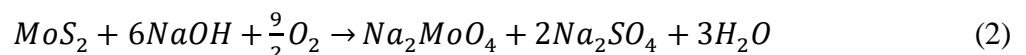
käyttämällä kalsiumhydroksidin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) vesiliuosta. Pasutuksessa voidaan käyttää, joko kiertouunia (rotary kiln) tai moniliesiuunia (multiple hearth furnace).



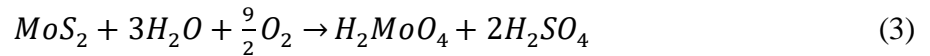
Kiertouunien lämmittämisessä käytetään maakaasua ja pasutuslämpötilan säätäminen on helppoa. Kiertouuneja käyttäessä rikkidioksidi absorboidaan, sillä sen pitoisuus on liian vähäistä rikkihapon tuottamiseksi. Johtuen kiertouunien lyhyestä elinkaaresta ja muista tekijöistä, suuret tehtaot ovat siirtyneet käyttämään moniliesiuuneja joiden käyttöikä on pidempi. Lisäksi pasutteen (calcine) rikkipitoisuus on pienempi ja prosessissa syntyvien kaasujen rikkidioksidi pitoisuus on riittävä rikkihapon valmistamiseksi. (Jiang et al., 2012)

Painehapetus-liuotus (Pressure Oxidation Leaching) on yleinen prosessi metallurgiassa, jota käytetään esimerkiksi kullan, sinkin, alumiinin ja nikkelin erottamiseen. Prosessin etuja ovat korkea erotusaste ja lyhyet reaktioajat. Sulfidi-ioneja sisältävät malmit voidaan käyttää sellaisenaan ilman esikäsittelyä, eli menetelmä soveltuu käytettäväksi molybdeniitille. Prosessissa ei myöskään vapaudu rikkidioksidia. Painehapetus-liuotuksessa käytetään liuotusvaiheessa happoa tai emästä.

Emäsluotuksessa malmin liuotetaan joko natriumhydroksidiin (NaOH) tai natriumkarbonaattiin (NaCO_3). Liuoksen olosuhteet (lämpötila ja hapen paine) ovat tarkoin säädetty. Reaktion (2) mukaisesti molybdeniitti reagoi natriumhydroksidin kanssa muodostaen natriummolybdaattia (Na_2MoO_4).

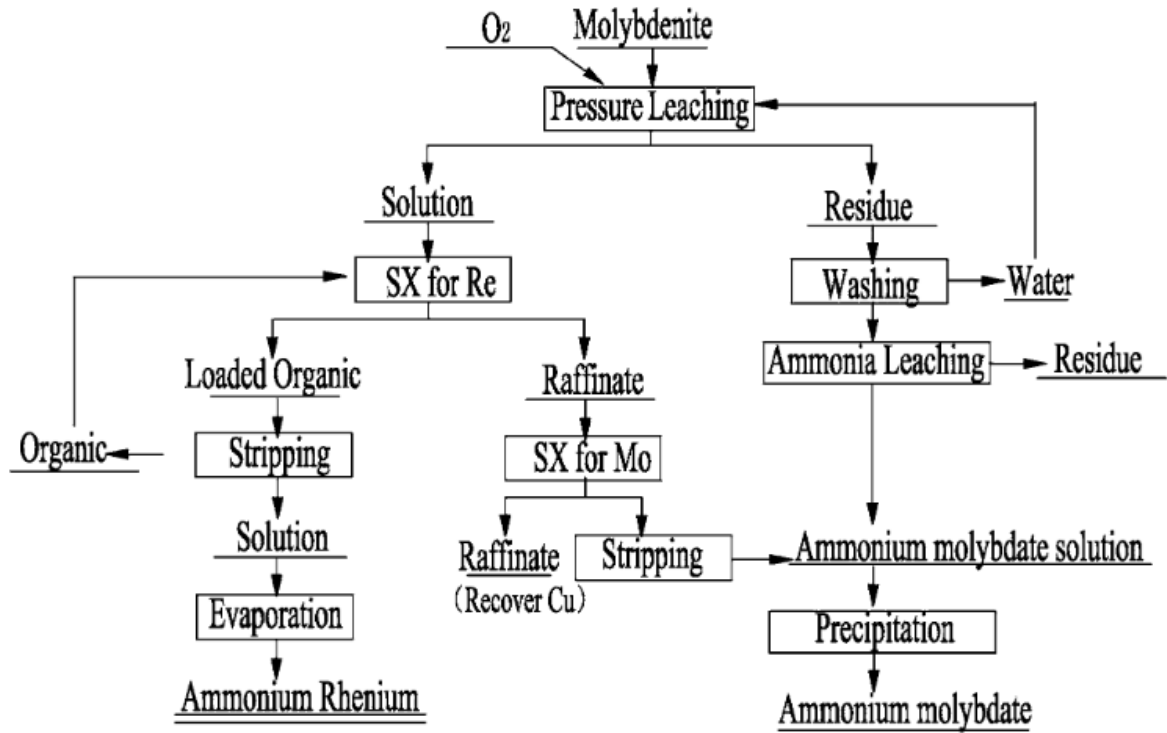


Happoliuotuksessa molybdeniitin sisältämä rikki hapetetaan suoraan rikkihapoksi. Molybdeniitti muodostaa reaktion (3) mukaisesti veden ja hapen kanssa molybdeeni- ja rikkihappoa.



Emäsluotuksen etuja verrattuna happoliuotukseen ovat alhaisempi prosessilämpötila, alhaisempi paine prosessissa, laitekustannukset ovat pienemmät ja epäpuhtauksia on vähemmän tuotteessa. Natriumhydroksidin kulutus prosessissa on hyvin korkea joka johtaa isoihin käyttökustannuksiin.

Kuvassa 1 on esitetty prosessikaavio ammoniummolybdaatin valmistukselle. Paineliuotuksen jälkeen renium erotetaan liuksesta uuttamalla, jolloin raffinaattiin jää noin 20 % molybdeenistä. Molybdeeni uutetaan raffinaatista ja se stripataan ammoniakkin vesiliuoksella. Liuotuksesta jäljelle jäänyt kiintoaine sisältää valtaosan molybdeenistä, joten se pestään ja pesuvesi palautetaan. Pesun jälkeen molybdeeniä sisältävä kiintoaine liutetaan ammoniakkiin liuksesta erotetun molybdeenin kanssa ja saatu liuos yhdistetään uutosta tulevan molybdeeni jakeen kanssa. Molybdeenin saanto prosessissa on noin 97 %. (Jiang et al., 2012)

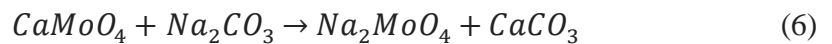
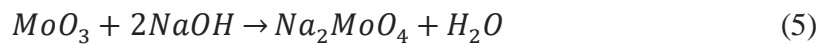


Kuva 1 Molybdeenin erotus molybdeniitistä käyttäen painehapetus-liuotus prosessia (Jiang et al., 2012).

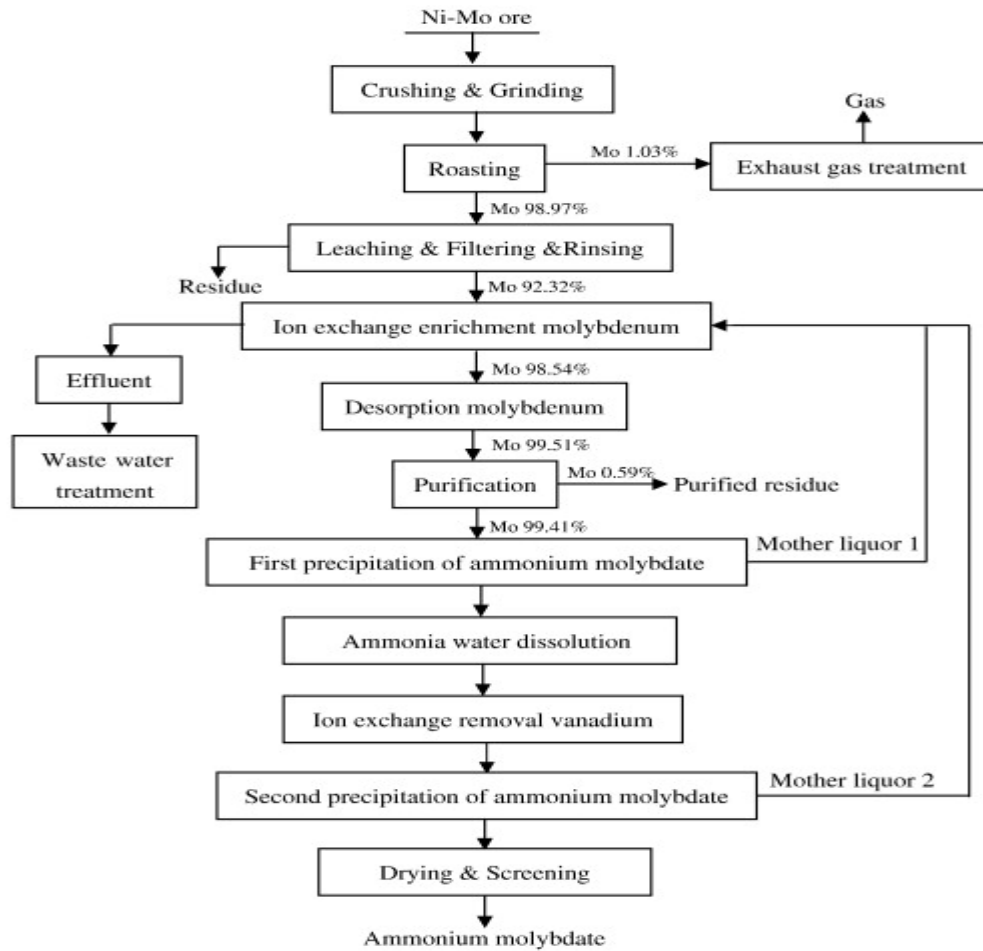
Nikkeliä ja molybdeeniä sisältävästä malmista molybdeeni voidaan erottaa Wang et al:n (2009) kehittämällä prosessilla hydrometallurgisesti pyrometallurgisella esikäsittelyllä. Tämän tyyppisten prosessien kehittäminen on välttämätöntä, sillä molybdeenirikkaita malmien, kuten molybdeniitin määrä vähenee maankuorella. Prosessissa nikkeliä ja molybdeeniä sisältävä malmi murskataan ensin ja murska pasutetaan muhveliuunissa 650 °C lämpötilassa neljän tunnin ajan. Molybdeniitti muodostaa reaktion (1) mukaisesti molybdeenitrioksidia ja osa molybdeenitrioksidista muodostaa reaktion (4) mukaisesti kalsiumoksidin kanssa kalsiummolybdaattia (CaMoO_4).



Seuraava vaihe on liutus, jossa käytetään natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja natriumhydroksidia (NaOH) sisältävää emäksistä liuosta. Reaktiossa (5) molybdeenitrioksidi ja natriumhydroksidi reagoivat keskenään muodostaen natriummolybdaattia (Na_2MoO_4). Natriummolybdaattia muodostuu myös reaktion (6) mukaisesti kalsiummolybdaatin ja natriumkarbonaatin reaktiosta.



Liutuksen jälkeen kiintoaine erotetaan suodattamalla. Molybdeenin rikastama kiintoaine pestään vedellä ja vesi suodatetaan molybdeenin talteen ottamiseksi. Pesuvesi lisätään liukseen. Molybdeeni rikastetaan käyttämällä ionivaihtokromatografiaa. Hartsin adsorptiokykyä parannetaan tekemällä liuos happamaksi lisäämällä rikkihappoa (pH noin 3-4). Tarpeeksi suuren molybdeenipitoisuuden saavuttamisen jälkeen adsorbointi lopetetaan ja molybdeeni stripataan käyttämällä ammoniakkin vesiliuosta. Epäpuhtaudet (pii, fosfori ja arseeni) poistetaan liuksesta saostamalla lisäämällä magnesiumkloridia (MgCl_2) ja ammoniummolybdaatti kiteytetään lisäämällä suolahappoa (HCl). Vanadium erotetaan liuksesta ioninvaihtokromatografialla. Ammoniummolybdaatti liuos kiteytetään lisäämällä typpihappoa (HNO_3) ja lopuksi kiinteä ammoniummolybdaatti kuivataan. Prosessissa molybdeenin saanto on 92,32 %. Kuvassa 2 on esitetty prosessin kaavio.

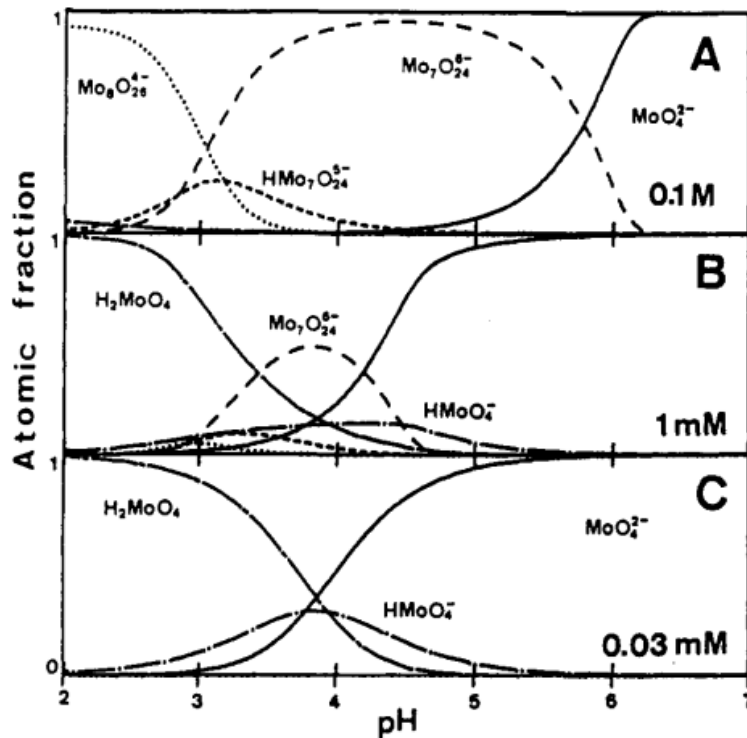


Kuva 2 Ammoniummolybdaatin valmistus Ni-Mo -malmista käyttäen pasutusta esikäsitteilynä (Wang et al., 2009).

3 MOLYBDAATTI-IONIN LIUOSKEMIAA

Molybdaatti-ioni (MoO_4^{2-}) polymerisoituu vesiliuoksista eri tavoilla riippuen liuoksen konsentraatiosta molybdaatti-ionien suhteen ja liuoksen pH:sta. Molybdaatti ionin on havaittu esiintyvän erilaisissa olosuhteissa seuraavissa muodoissa: monomeerinä (MoO_4^{2-}), vetymolybdaattina (HMoO_4^-), molybdeenihappona (H_2MoO_4), heptameerinä ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), protonoituneena heptameerinä ($\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$) ja oktameerinä ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) (Ozeki et al., 1988). Molybdaatti-ionien polymerisaatiota voidaan tutkia Raman- ja UV-spektroskopiolla.

Kuvasta 3 voidaan nähdä, miten molybdaatti-ionin polymeroituminen riippuu liuoksen konsentraatiosta ja pH:sta. On havaittu, että 0.1M konsentraatiossa molybdaatti-ioni esiintyy oktameerinä, protonoituneena heptameerinä, heptameerinä ja monomeerinä. Vetymolybdaattia ja molybdeenihappoa ei esiinny 0.1M liuoksessa lainkaan. Liuoksessa jonka konsentraatio on 0.001M molybdaatti-ioni esiintyy molybdeenihappona, heptameerinä ja vetymolybdaattina.

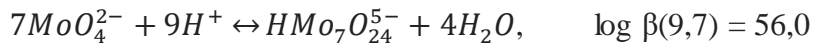
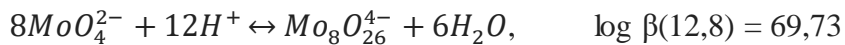
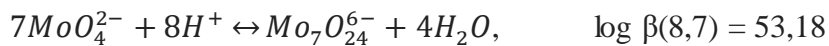


Kuva 3 Molybdaatti-ionin polymerien osuudet eri pitoisissa liuoksissa pH:n funktiona (Ozeki et al., 1988).

Molybdaatti-ionin oktameeriä esiintyy ainoastaan hyvin happamissa olosuhteissa 0.1M liuoksessa. Protonoituneen heptameerin osuus liuoksessa on suhteellisen pieni ja sitä esiintyy ainoastaan happamissa olosuhteissa. Heptameerin osuus on suurimmillaan, kun pH on välillä 4-5. Monomeeriä on hyvin vähän erittäin happamissa olosuhteissa, mutta sen osuus on suurimmillaan, kun pH on yli 6.

Pienissä pitoisuuksissa oktameeriä ja protonoitunutta heptameeriä esiintyy hyvin pieniä osuuksia. Liuoksissa, joiden pitoisuus on 0.001M esiintyy molybdeenihappoa hyvin happamissa olosuhteissa. Vetymolybdaatin osuus on vähäinen pH:n ollessa väliltä 2-6. Heptameerin osuus on korkeimmillaan, kun pH on noin 3.9. Monomeeriä alkaa esiintymään, kun pH on 2 ja sen osuus kasvaa, mitä emäksisemmäksi liuksesta tehdään.

Hyvin pienissä pitoisuuksissa esiintyy ainoastaan molybdaatti-ionin monomeeriä, sekä vetymolybdaattia ja molybdeenihappoa. Happamissa hyvin happamissa olosuhteissa molybdeenihapon osuus on suurin. Vetymolybdaatin osuus on suurimmillaan, kun pH on 4 ja monomeerin osuus kasvaa, mitä emäksisemmäksi liuksesta tehdään. Alla on esitetty polymeerien tasapainoreaktioita vastaavat tasapainovakiot (Ozeki et al., 1988).



4 KOKOEKSKLUUSIOKROMATOGRAFIA

Kokoekskluusiokromatografia (SEC) on kromatografinen erotusmenetelmä, jossa komponenttien erotus tapahtuu niiden molekyylikoon perustella. Adsorbentin huokoskokoja suuremmat yhdisteet kulkeutuvat stationäärifaasin läpi eluentin mukana, näin erottuen pienikokoisista yhdisteistä, jotka jäävät kiinni hartsin huokosiin.

Kokoekskluusiokromatografiaa sovelletaan esimerkiksi proteiinien puhdistuksessa suoloista geelisuodatuksella. Proteiineilla ei suuren molekyylikokonsa vuoksi ole vuorovaikutusta geelimäisen stationäärifaasin kanssa ja ne kulkeutuvat nopeammin sen läpi, erottuen suoloista. (Davankov et al., 2005)

Elektrolyyttejä voidaan käsitellä kokoekskluusiokromatografialla käyttämällä sähköisesti varauksettomia mikrohuokoisia omaavia (huokoskoko alle 2 nm) adsorbentteja, esimerkiksi silloitettuja polystyreenihartseja kuten Purolite MN-270 stationäärifaasina (Davankov et al., 2005). Hartseja turvottamalla vedessä, vesimolekyylit pääsevät tunkeutumaan hartsin huokosiin. Näin elektrolyyttisiä liuoksia ajettaessa hartsin läpi pienimmätkin ioniset yhdisteet liukenevat huokosissa olevaan veteen jääden kiinni huokosiin. Suuremmat ionit kärsivät steerisistä vaikutuksesta kulkeutuessaan pienempiin huokosiin ja voivat sen sijaan kulkeutua eluentin mukana stationäärifaasin läpi. Davankov et al. (2005) tutkimuksessa suoritettiin onnistuneesti elektrolyyttisille liuoksille, kuten kalsiumkloridille (CaCl_2) ja litiumkloridille (LiCl) kromatografinen erotus käyttäen pakkausmateriaalina Purolite MN-270 hartseja.

5 TUTKIMUSMENETELMÄT

Kokeellisessa osassa tutkittiin molybdeenin erottamista natriumhydroksidilla emäksiseksi tehdystä liuksesta MN-270 (Purolite) polystyreenihartsilla ja regeneroidusta selluloosasta valmistetulla GH-25 (JNC Corp.) hartseilla. MN-270 hartsille määritettiin adsorptioisotermit niin molybdeenin kuin natriumhydroksidin suhteen 22 ja 60 °C lämpötiloissa käyttämällä Peak on

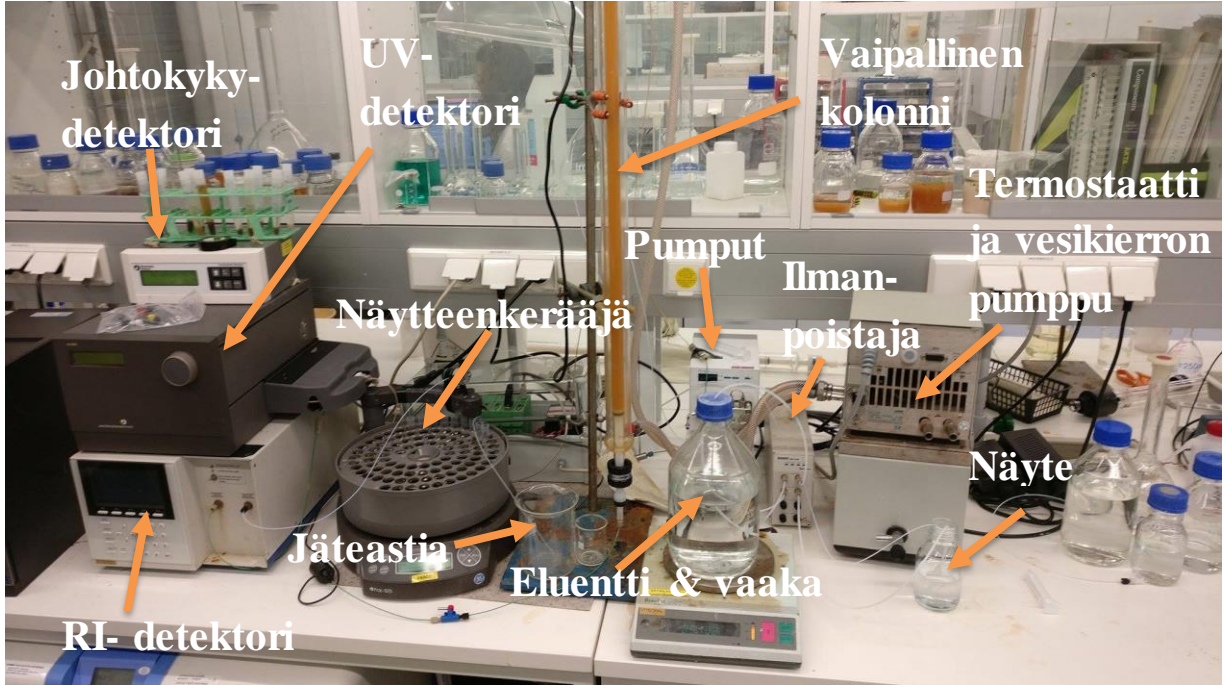
Plateau (POP) ja Frontal Analysis (FA) menetelmiä. Lisäksi pH:n vaikutusta molybdaatti-ionin polymerisoitumiseen tutkittiin.

5.1 MATERIAALIT

Kokeissa käytettiin kolonnien pakkausmateriaalina ristosilloitettua polystyreenihartsia MN-270 (Purolite) ja selluloosapohjaista GH-25 hartsia (Cellufine). GH-25 hartsia säilytettiin jääkaapissa 20 til-% etanoliliuoksessa. MN-270 hartsi turvotettiin ionivaihdetussa vedessä ja GH-25 hartsi pestiin ionivaihdetulla vedellä etanolin poistamiseksi ennen kolonniin pakkaamista. Molybdeeni- ja natriumhydroksidiliuokset valmistettiin punnitsemalla kiinteää natriummolybdaattia ja natriumhydroksidia, jonka jälkeen ne liuotettiin ionivaihdettuun veteen. Kolonnin tyhjä tilavuus mitattiin käyttämällä Blue Dextrania. Kromatografisissa ajoissa eluenttina käytettiin ionivaihdettua vettä. Näyteliuosten pH:ta säädeltiin käyttämällä 3 M suolahappoa ja 2 M natriumhydroksidia.

5.2 KOELAITTEISTOT

Kokeet suoritettiin panoskromatografisessa laitteistossa, johon datan keräämiseksi oli yhdistetty johtokyky-, taitekerroin (RI)- ja UV-detektorit. Laitteisto näkyy kuvasta 4.



Kuva 4 Työssä käytetty panoskromatografinen laitteisto.

Eluentin virtausnopeutta mitattiin tietokoneeseen yhdistetyllä vaa'alla. Laitteistossa on kaksi pumppua, joista toinen pumppasi eluentina käytettyä ionivaihdettua vettä jatkuvana virtauksena ja toinen näyteliuosta pulssina tietokoneohjatusti suoraan kolonniin. Vaipallinen kolonni oli pakattu kokeesta riippuen NM-270 tai GH-25 hartsilla ja kolonnin lämpötilaa säädeltiin vesikierrolla. Kuvassa 5 näkyy työssä käytetty kolonni, joka on pakattu MN-270 hartsilla.



Kuva 5 MN-270 (Purolite) hartsi pakattuna kolonniin.

Kolonnin halkaisija oli 15 mm ja hartsipetien korkeudet olivat 20,9 cm MN-270 hartsille ja 18,4 cm GH-25 hartsille. Näin ollen petitilavuudet olivat MN-270 hartsille oli 36,93 mL ja GH-25 hartsille 32,52 mL. Näytteet kerättiin tietokoneohjatulla näytteenkerääjällä, joka oli sijoitettu detektorien ja jäteastian väliin. Näytteet analysoitiin Raman- mikroskoopilla (Horiba), jossa laserin aallonpituus oli 633 nm ja mikroskoopin rako oli 1000 μm ja kalibroidulla pH-elektrodilla.

5.3 KOKEIDEN SUORITUS

Hartsipetien tyhjätilavuus määritettiin ajamalla Blue Dextran -yhdistettä panoskromatografisen laitteiston läpi käyttämällä ionivaihdettua vettä eluenttina. Blue Dextran -yhdiste on hyvin suuri

kokoinen molekyyli (moolimassa noin 2000 kDa), joten se ei jää kiinni hartsin huokosiin vaan kulkeutuu kolonnin läpi. Blue Dextran- yhdisteen kulkua seurattiin UV-detektorilla ja datasta piirrettiin kuvaaja, josta sen retentioaika voitiin katsoa. Ottaen huomioon letkutilavuuden UV-detektorille, kolonnien tyhjätilavuus V_0 ja petien huokoisuus ε voitiin laskea.

Adsorptioisotermin määrittämiseksi molybdeenin ja natriumhydroksidin suhteen MN-270 hartsille sovellettiin Frontal Analysis (FA)- ja Peak on Plateau (POP)- menetelmiä. Yhdisteiden kulkua tarkkailtiin johtokyky-, taitekerroin- ja UV-detektoreilla. FA-menetelmässä käytetty virtausnopeus oli $3,05 \text{ mL min}^{-1}$ ja POP- menetelmässä $1,024 \text{ mL min}^{-1}$. Tarkka virtausnopeus POP-menetelmälle mitattiin Blue Dextran -yhdisteen ajon aikana. Detektoreilta kerätyn datan avulla voitiin jokaiselle näytteelle piirtää kuvaaja ja selkeimmästä käyrästä katsottiin yhdisteen retentioaika. POP- menetelmästä retentioaika katsotaan käyrän kuopasta ja FA-menetelmästä käyrän vertikaalisesta keskipisteestä. Kun tarkka virtausnopeus tiedetään, voidaan retentioajoista laskea retentiotilavuudet, joista vähennetään letkutilavuus detektorille, jonka datasta retentioaika katsottiin. FA- menetelmällä adsorptioisotermi voidaan ratkaista yhtälön (1) mukaan (Guiochon et al., 1994, s. 81-87) ja POP-menetelmä antaa yhtälön (2) (Guiochon et al., 1994) mukaan isotermikäyrän kulmakertoimen, josta integroimalla voidaan ratkaista adsorptioisotermi.

$$Q_{i+1} = Q_i + \frac{(c_{i+1} - c_i)(V_L - V_0)}{V_a} \quad (1)$$

jossa Q_{i+1} adsorbaatin määrä adsorbentissa askeleessa $i+1$, [mol L^{-1}]

Q_i adsorbaatin määrä adsorbentissa askeleessa i [mol L^{-1}]

c_{i+1} lioksen konsentraatio askeleessa $i+1$, [mol L^{-1}]

c_i lioksen konsentraatio askeleessa i , [mol L^{-1}]

V_L retentiotilavuus, [L]

V_0 kolonnin tyhjätilavuus, [L]

V_a adsorbenttipedin tilavuus, [L].

$$\frac{dQ}{dc} = \frac{t_R}{t_0} - \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \quad (2)$$

jossa t_R yhdisteen retentioaika, [s]

t_0 retentoitumattoman komponentin retentioaika, [s]

ε pedin huokoisuus, -.

Laitteistoon ajettujen natriummolybdaatista ja natriumhydroksidista valmistettujen liuosten konsentraatiot on esitetty taulukossa II.

Taulukko II Adsorptioisotermin määrittämiseksi MN-270 (Purolite) hartsille käytettyjen liuosten konsentraatiot.

$c(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$, mol L ⁻¹	$c(\text{NaOH})$, mol L ⁻¹
0,1	0,10
0,25	0,33
0,50	1,00
0,75	1,66
1,00	2,00

Molybdaatti-ionin polymerisaatiota tutkittiin kolmella natriummolybdaattiliuoksella joiden pH:t olivat 6,04, 7,52 ja 10,57. Liuokset ajettiin laitteiston (pakkausmateriaalina käytettiin MN-270 hartsia) läpi $3,05 \text{ mLmin}^{-1}$ virtausnopeudella ja 10 mL näytteitä kerättiin 30 sekunnin ajan. Liuosten molybdeenipitoisuus analysoitiin Raman-spektrometrillä. Kokeiden olosuhteet ovat esitettyinä taulukossa III.

Taulukko III Molybdaattiliuosten pH:t ja lämpötilat ajojen aikana.

Liuos	pH, -	Lämpötila, °C
1	7,52	22 60
2	6,04	60
3	10.57	60

Tutkittava aaltolukualue oli $700\text{—}1000 \text{ cm}^{-1}$. Monomeerin piikki esiintyy aallonpituudella 897 cm^{-1} ja heptameerin piikki aallonpituudella 940 cm^{-1} . Piikkien huipun intensiteetistä voidaan laskea molybdeenin konsentraatio yhtälöllä (3) käyttämällä vastekerrointa γ , joka on monomeerille 16301 ja heptameerille 146 000. Monomeerin vastekerroin määritettiin mittaamalla natriummolybdaatista valmistetuista 0,125 M, 0,25 M, 0,5 M, ja 1 M kalibroitiliuoksista intensiteetit Raman-spektrometrillä. Vastekerroin saatiin (c , I) suoran kulmakertoimesta. Heptameerin vastekerroin oli määritetty aiemmin.

$$c = \frac{I}{\gamma} \quad (3)$$

Jossa c konsentraatio, $[\text{mol L}^{-1}]$

I piikin huipun intensiteetti, -

γ vastekerroin, [mol⁻¹].

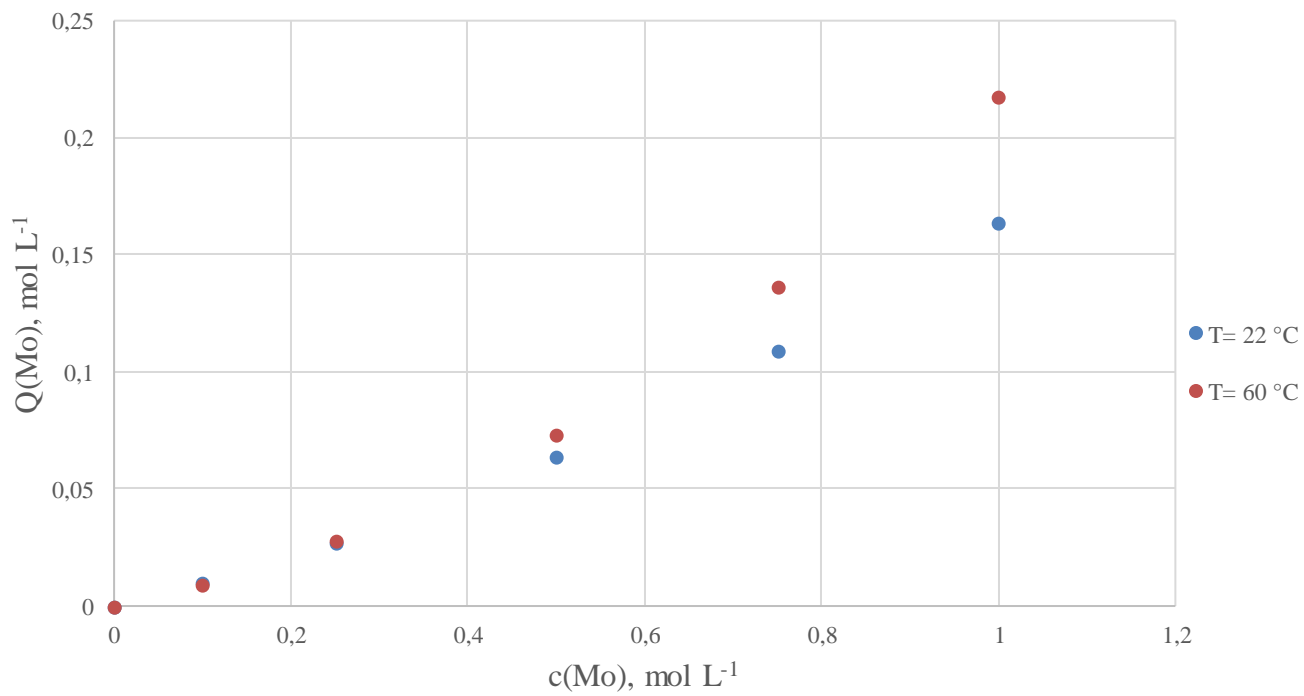
Varsinainen erotus suoritettiin MM-270 ja GH-25 hartseilla 22 °C:n ja 60 °C:n lämpötiloissa. Emäksisen näyteliuoksen konsentraatio molybdaatti-ionin suhteen oli 1 M ja natriumhydroksidin suhteen 0.25 M. Eluentin virtausnopeus erotuskokeissa oli 3,05 mLmin⁻¹. Kymmenen millilitran näytteitä kerättiin 30 sekunnin ajan, aloittaen 210 sekunnin kohdalla kokeen aloittamisesta. Näytteiden molybdeenipitoisuus analysoitiin Raman- spektrometrillä ja natriumhydroksidin konsentraatio selvitettiin mittaamalla näyteliuosten pH ja etsimällä sitä vastaava konsentraatio logaritmisesta konsentraation ja pH:n käyrästä. Käyrän pisteet mitattiin pH 10 ja pH 14 puskuriliuoksilla kalibroiduilla elektrodilla 0,1 M, 0,33 M, 1 M, 1,66M ja 2 M natriumhydroksidi liuoksilla.

6 TULOKSET

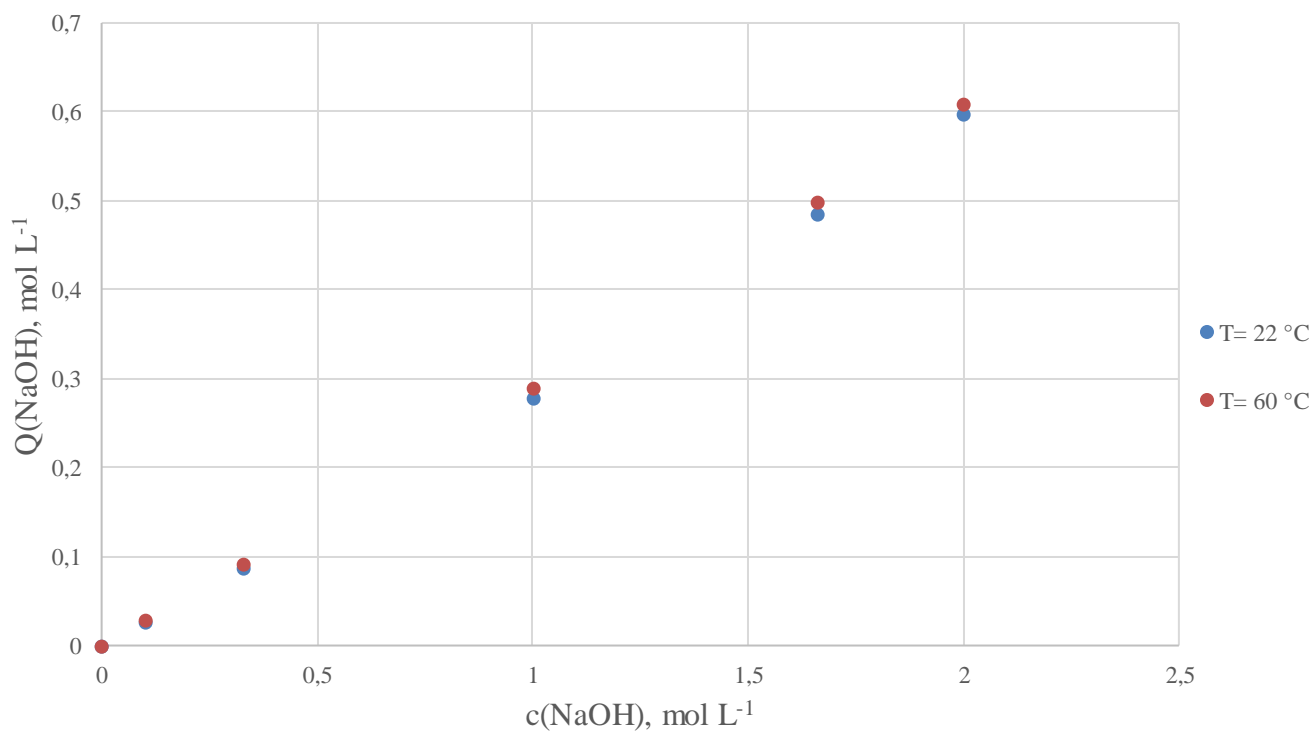
Tyhjätilavuudeksi V_0 MN-270 hartsilla pakatulle kolonnille saatiin 14,78 mL ja GH-25 hartsilla pakatulle kolonnille 17,02 mL. Hartsipetien huokoisuudeksi ϵ saatiin MN-270 hartsilla pakatulle kolonnille 0,40 ja GH-25 hartsilla pakatulle kolonnille 0,52. Jälkimmäinen arvo vaikuttaa liian suurelta johtuen todennäköisesti mittausvirheistä.

6.1 SORPTIOISOTERMIEN MÄÄRITYS

POP- menetelmän datasta saaduista retentioajoista määritettiin yhtälön (2) mukaisesti adsorptioisotermikäyrän kulmakertoimet konsentraation funktiona. Adsorptioisotermit saatiin integroimalla ja isotermit molybdeenin ja natriumhydroksidin suhteen ovat esitetty kuvissa 6 ja 7.



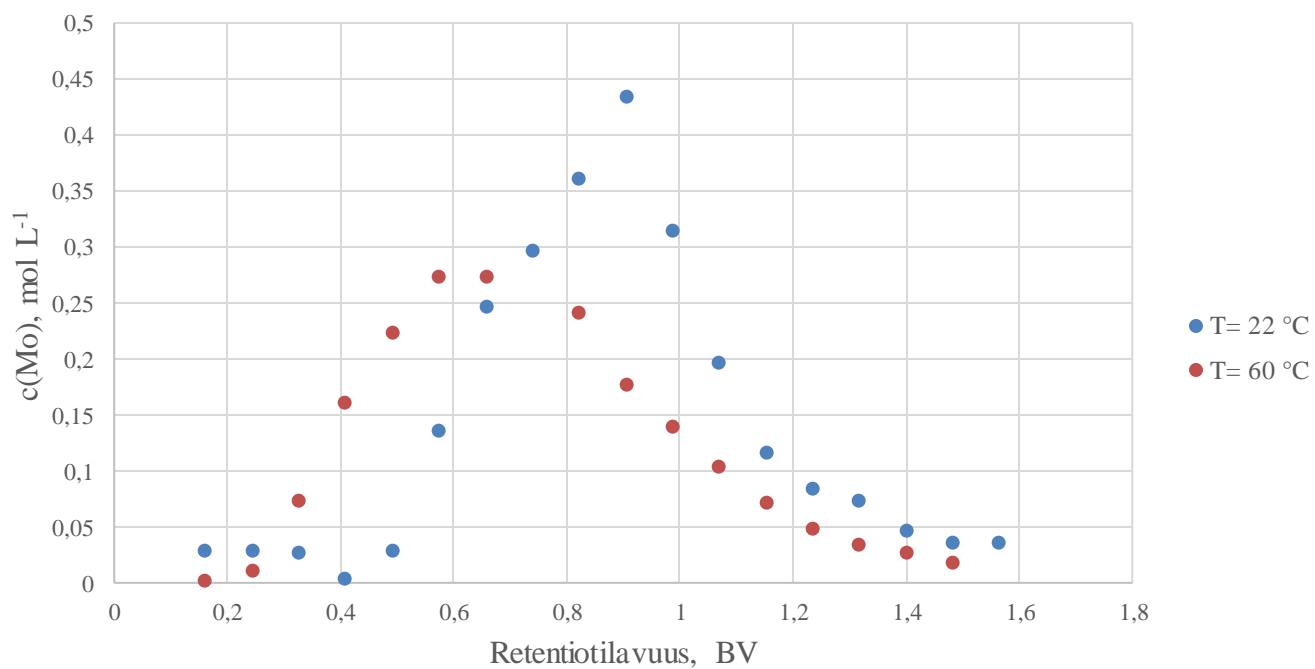
Kuva 6 POP- menetelmällä määritetyt molybdaatin adsorptioisotermit MN-270 hartsille 22 ja 60 °C:ssa.



Kuva 7 POP- menetelmällä määritetyt NaOH:n adsorptioisotermit MN-270 hartsille 22 ja 60 °C:ssa.

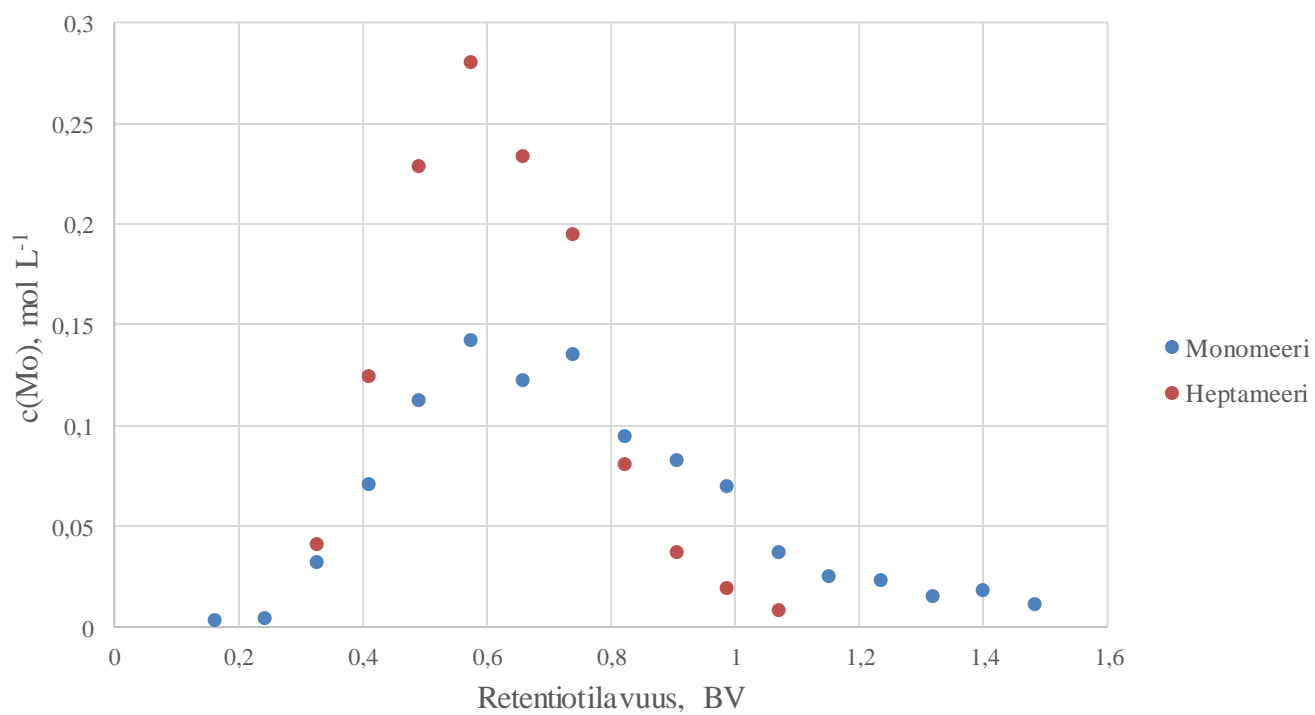
6.2 POLYMERISOINTIKOKEET

Polymerisointikokeiden näytteiden molybdeenikonsentraatioiden tuloksista nähdään, että ainoastaan liuos 3 sisälsi heptameeriä. Ulostulokonsentraatiot ovat esitetty kuvissa 8, 9 ja 10.

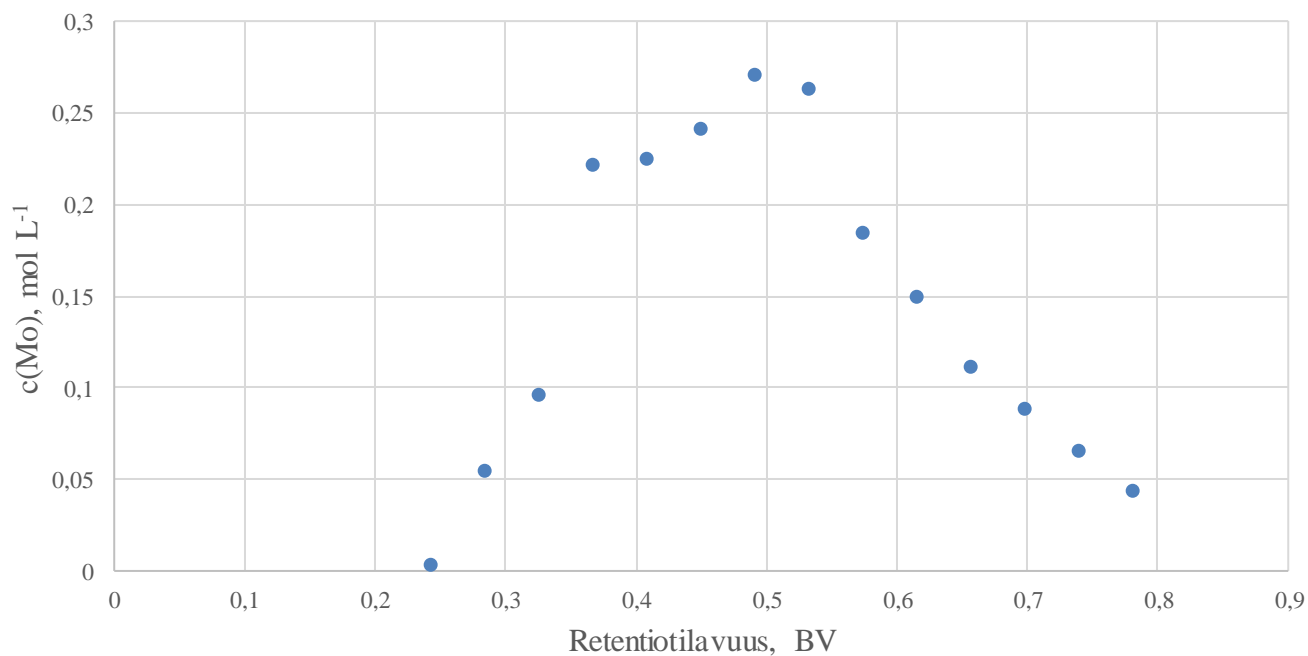


Kuva 8

Ulostulokonsentraatiot liukselle 1 (pH 7,52).



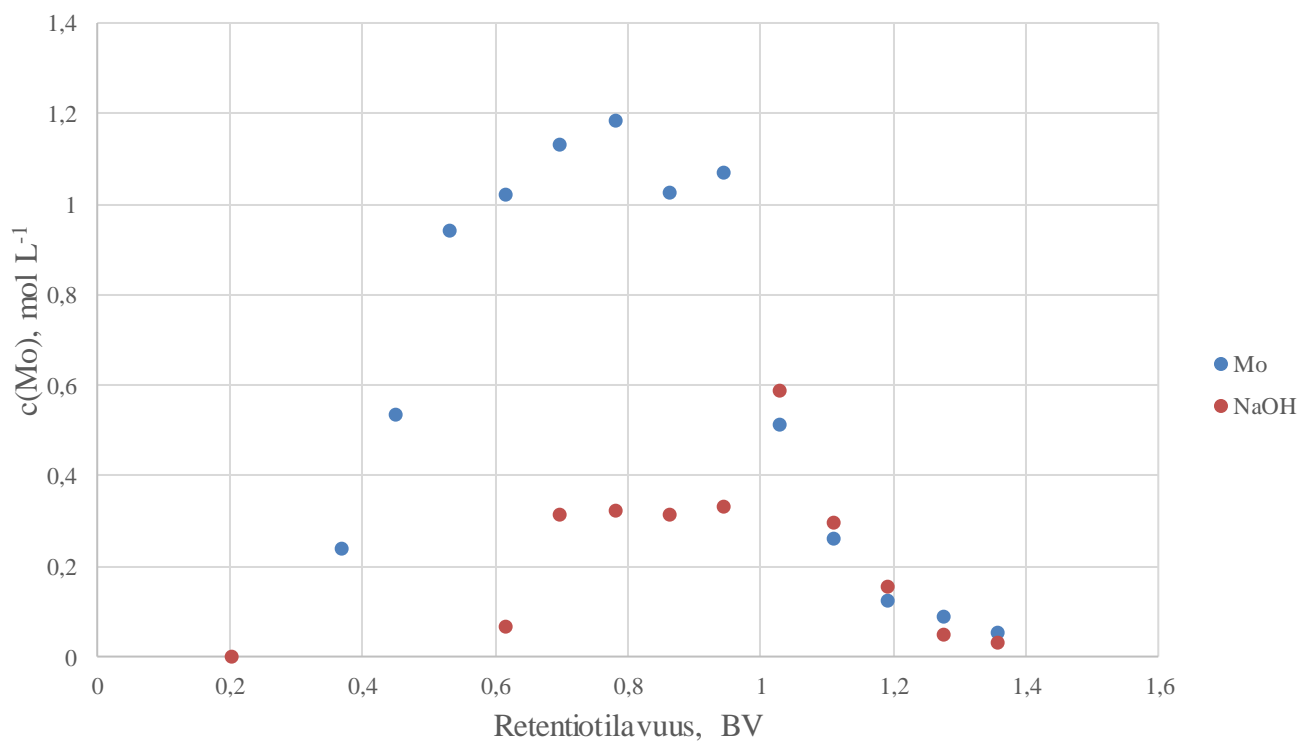
Kuva 9 Ulostulokonsentraatiot liukselle 2 (pH 6,04), koelämpötila 60 °C astetta.



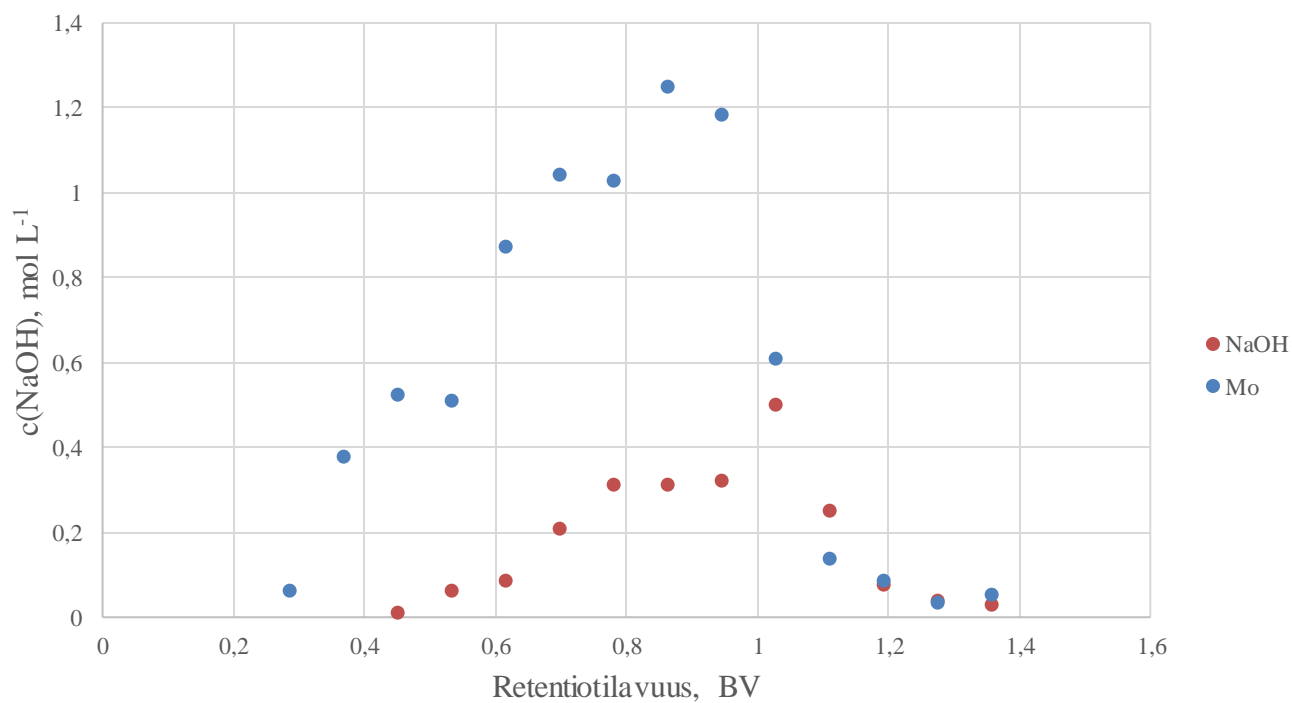
Kuva 10 Ulostulo konsentraatiot liukselle 3 (pH 10,57), koelämpötila 60 °C astetta.

6.3 EROTUSKOKKEET

Kuvissa 11 ja 12 on esitetty molybdeenin ja natriumhydroksidin ulostulokonsentraatiot 22 °C:n ja 60 °C:n asteen lämpötiloissa.

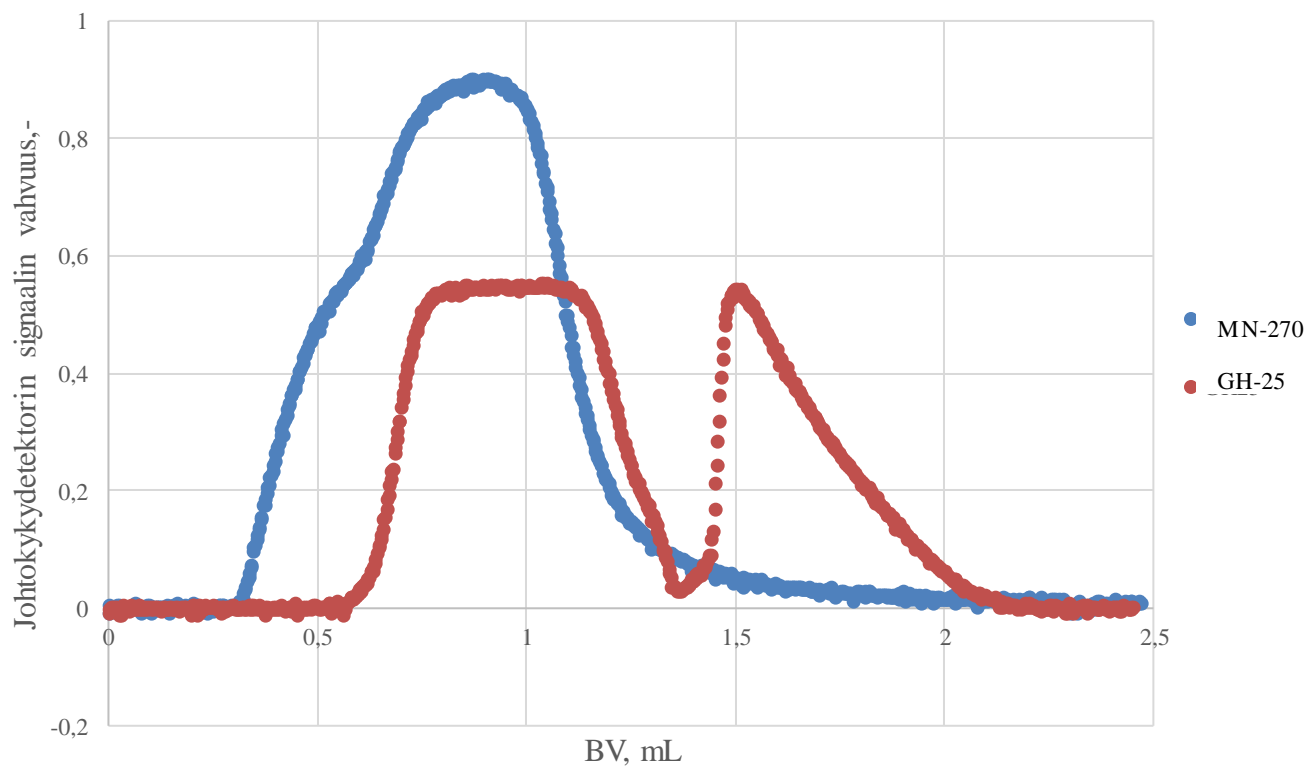


Kuva 11 22 °C:n lämpötilassa suoritettujen erotuskokeiden molybdeenin ja natriumhydroksidin ulostulokonsentraatiot.

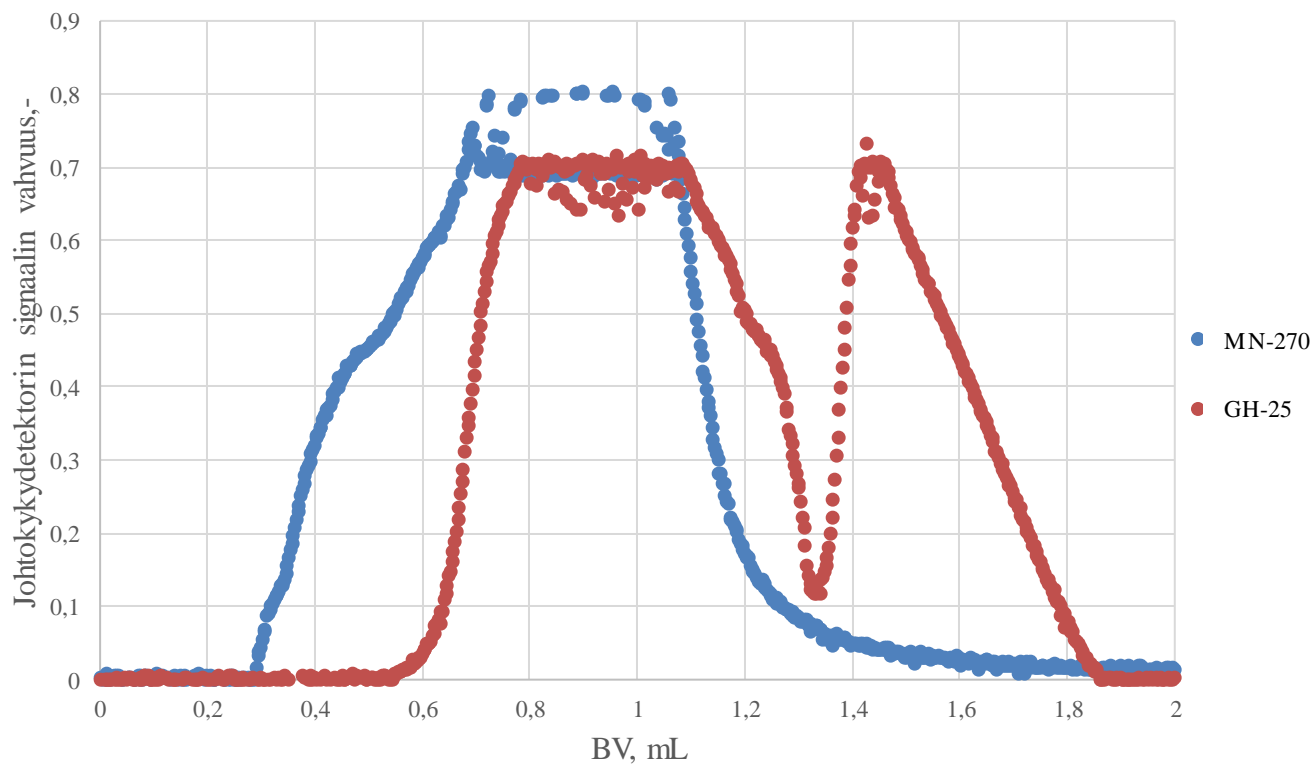


Kuva 12 60 °C:n lämpötilassa suoritettujen erotuskokeiden molybdeenin ja natriumhydroksidin ulostulokonsentraatiot.

Molybdeenin erottamista emäksisestä liuksesta tutkittiin sekä MN-270 hartsilla, että GH-25 hartsilla. Kuvassa 13 ja 14 on esitetty johtokykydetektorilla mitatut läpäisykäyrät 22 °C:n ja 60 °C:n asteen lämpötiloissa.



Kuva 13 Erotuskokeen läpäisykäyrä 22 °C:n lämpötilassa.



Kuva 14 Erotuskokeen läpäisykäyrä 60 °C:n lämpötilassa.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tutkittiin molybdeenin erottamista emäksisestä liuksesta käyttäen kokoeksklusiokromatografiaa. Molybdeeni esiintyi tutkittavassa liuksessa molybdaatti-ionina ja syöttöliuoksen konsentraatio molybdaatti-ionin suhteen oli 1 M ja natriumhydroksid in konsentraatio oli 0.25 M. Kokeet suoritettiin panskromatografisella laitteistolla, jossa ensimmäisessä kokeessa kolonnin pakkausmateriaalina käytettiin Purolite NM-270 polystyreenihartsia ja toisessa kokeessa pakkausmateriaalina käytettiin regeneroidusta selluloosasta valmistettua Cellufine GH-25 hartsia. Erotuskokeet tehtiin 22 °C:n ja 60 °C:n lämpötiloissa ja lisäksi NM-270 hartsille määritettiin adsorptioisotermi samoissa lämpötiloissa. Molybdaatti-ionin polymerisoitumista tutkittiin valmistamalla kolme liuosta (pH:t 7,52, 10,57

ja 6,04) jotka ajettiin saman laitteiston läpi käyttäen MN-270 hartsia pakkausmateriaalina. Kerätyt näytteet analysoitiin Raman- spektrometrillä.

Polymerisaatiokokeessa heptameeriä muodostui ainoastaan liuokseen 2, jonka pH oli 6,04. Tulos oli odotettavissa Ozeki et al.,in (1988) tutkimuksesta, vaikka tämän työn kokeessa käytettiin 1 M molybdaattiliuosta.

POP- menetelmällä määritetyissä adsorptioisotermeissä nähdään, että lämpötila ei juurikaan vaikuta natriumhydroksidin adsorboitumiseen, mutta vaikutus on suurempi molybdeenin suhteen. Korkeammassa lämpötilassa molybdeeni adsorboituu paremmin adsorbenttiin, joten prosessin erotuskyky heikkenee.

GH-25 hartsin erotuskyky on parempi kuin MN-270 hartsin, mikä näkyy läpäisykäyristä 22 °C:n ja 60 °C:n lämpötiloissa. MN-270 hartsilla ei ole havaittavissa kahta erillistä piikkiä johtokykydetektorin signaalissa, vaan piikit ovat sulautuneet yhteen. GH-25 hartsilla tehdyissä kokeissa molybdeeni erottuu melkein täysin natriumhydroksidista. Korkeammassa lämpötilassa molybdeeni- ja natriumhydroksidirintaman retentioväli kapenee, jolloin erotuskyky heikkenee. 60 °C:n lämpötilassa natriumhydroksidin häntiminen vähenee, joka ilmenee läpäisykäyrästä jyrkempänä laskuna.

8 KIRJALLISUUSVIITTEET

- Davankov, V.A., Tsyurupa, M.P., Alexienko, N.N., 2005. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons. *J. Chromatogr. A* 1100, 32–39
- Guiochon, G., Shirazi, S.G., Katti A.M., 1994. *Fundamentals on Preparative and Nonlinear Chromatography*. Academic Press, Inc., 81-87.
- Jiang, K., Wang, H., Zou, X., Zhang, L., Zhang, B., 2012a. The Development of China's Molybdenum Metallurgical Technologies, in: Wang, S., Dutrizac, J.E., Free, M.L., Hwang, J.Y., Kim, D. (Eds.), *T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*. John Wiley & Sons, Inc., 39–50.
- Jiang, K., Wang, Y., Zou, X., Zhang, L., Liu, S., 2012b. Extraction of Molybdenum from Molybdenite Concentrates with Hydrometallurgical Processing. *JOM* 64, 1285–1289.
- Lasheen, T.A., El-Ahmady, M.E., Hassib, H.B., Helal, A.S., 2015. Molybdenum Metallurgy Review: Hydrometallurgical Routes to Recovery of Molybdenum from Ores and Mineral Raw Materials. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 36, 145–173.
- United States Geological Survey, 2016. *Mineral Commodity Summaries*, 112-113.
- Ozeki, T., Kihara, H., Ikeda, S., 1988. Study of equilibria in 0.03 mM molybdate acidic aqueous solutions by factor analysis applied to ultraviolet spectra. *Anal. Chem.* 60, 2055–2059.

Wang, M., Wang, X., Liu, W., 2009. A novel technology of molybdenum extraction from low grade Ni–Mo ore. *Hydrometallurgy* 97, 126–130.

International Molybdenum Association. 2017. Global Production & use [verkkajulkaisu]. [viitattu 2.4.2017]. Saatavissa: <http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum-global-production-use.php>].

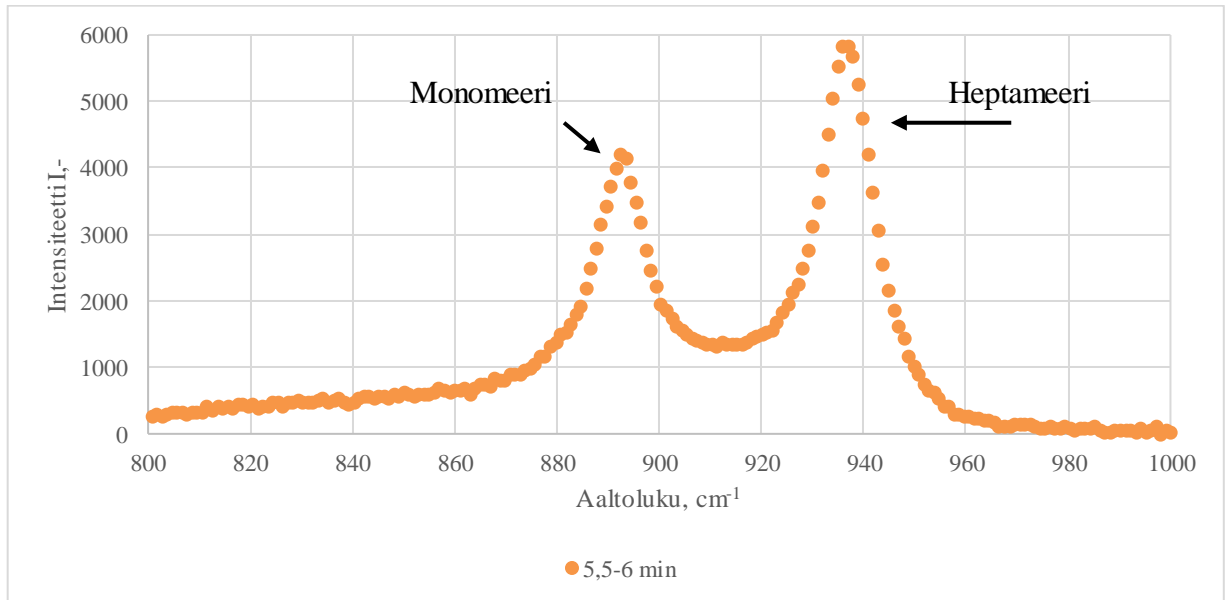
9 LIITE I MITTAUSTULOKSET

Taulukko I POP- ja FA- menetmillä molybdeenin adsorptioisotermien määrittämisessä käytetyt pisteet Purolite MN-270 hartsille 22 ja 60 °C:n lämpötiloissa.

c(Mo), molL ⁻¹	POP Q(Mo), molL ⁻¹ (T= 22 °C)	POP Q(Mo), molL ⁻¹ (T= 60 °C)	FA Q(Mo), molL ⁻¹ (T= 22 °C)	FA Q(Mo), molL ⁻¹ (T= 60 °C)
0,10	0,0098	0,0091	0	0,0004
0,25	0,0273	0,0280	0,0538	0,0029
0,50	0,0636	0,0735	0,1342	0,0042
0,75	0,1091	0,1365	-	0,0542
1,00	0,1637	0,2172	0,0678	0,0554

Taulukko II POP- ja FA- menetmillä natriumhydroksidin adsorptioisotermien määrittämisessä käytetyt pisteet Purolite MN-270 hartsille 22 ja 60 °C:n lämpötiloissa.

c(NaOH), molL ⁻¹	POP Q(NaOH), molL ⁻¹ (T= 22 °C)	POP Q(NaOH), molL ⁻¹ (T= 60 °C)	FA Q(NaOH), molL ⁻¹ (T= 22 °C)	FA Q(NaOH), molL ⁻¹ (T= 60 °C)
0,1	0,0261	0,0277	0	0,0360
0,33	0,0877	0,0926	-	0,0792
1	0,2789	0,2903	0,0495	0,1979
1,66	0,4843	0,4976	0,1588	0,3148
2	0,5968	0,6094	0,2464	0,3984



Kuva 1 Liuoksen (pH 6,04) Raman-spektri. Kuvassa oleva näyte (näytteenotto aika 5,5-6 minuuttia) sisälsi sekä monomeeriä, että heptameeriä.