

Tekniikan kandidaatintyö

Selektiivisen eluinnin mallinnus

Lappeenranta 2021

Oskari Arpinen

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Selektiivisen eluoinnin mallinnus

Kandidaatintyö

Oskari Arpinen

Työn ohjaaja: Markku Laatikainen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikka

Oskari Arpinen

Selektiivisen eluoinnin mallinnus

Kandidaatintyö

Kevät 2021

Ohjaaja: Tutkija Markku Laatikainen

38 sivua, 15 kuvaa, 15 taulukkoa

Hakusanat: mallinnus, simulointi, eluointi, ioninvaihto, harvinaiset maametallit

Puhtaita harvinaisia maametalteja on haastava tuottaa, sillä niiden fysikaaliset ominaisuudet ovat lähellä toisiaan. Harvinaisten maametallien erottamiseen toisistaan voidaan käyttää esimerkiksi ioninvaihtoa. Ioninvaihtosysteemien käyttäytymisen riippuvuutta eri parametreista tutkitaan usein laboratoriokokeilla, jotka voivat kestää kymmeniä tunteja koetta kohden.

Mallinnus ja simulointi ovat tehokkaita ja nopeita tapoja tutkia erilaisten systeemien käyttäytymistä ilman empiirisiä kokeita. Simuloinnista saatavat tulokset voivat ohjata oikeaan suuntaan suunnitelmassa tai optimoidessa systeemejä. Tämä vähentää tarvittavien laboratoriokokeiden määrää. Mallintamalla voidaan myös tarvittaessa kuvata systeemien toimintaa erittäin tarkasti.

Tämän työn tarkoituksena on määrittää eluoinnin selektiivisyyteen vaikuttavat tekijät sekä mallintaa harvinaisia maametalteja sisältäviä ioninvaihtosysteemejä. Kirjallisuudessa tarkastellaan ioninvaihtoa, eluoinnin selektiivisyyttä sekä metallikompleksien muodostumista liuoksessa. Mallinnusosiossa mallinnetaan kahta ioninvaihtosysteemiä. Ensimmäisessä systeemissä harvinaisia maametalteja erotetaan kalsiumista selektiivisellä eluoinnilla. Eluenteina tässä systeemissä ovat HCl sekä GLDA (N,N-dikarboksyylimetyylialaniini). Toisessa systeemissä rautaa erotetaan harvinaisista maametalteista. Eluenteina tässä systeemissä käytetään formiaattia. Kummankin systeemin mallinnettuja tuloksia vertailtiin laboratoriokokeista saatuihin tuloksiin. Formiaattisysteemi saatiin mallinnettua hyvin koetuloksiin nähden. HCl-GLDA- systeemi oli vaikeampi mallintaa ja tulokset tämän systeemin mallinnuksesta poikkeavat koetuloksista.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	4
2	IONINVAIHTO	6
2.1	Ioninvaihto prosessina.....	6
2.2	Ioninvaihdon periaate.....	7
2.3	Selektiivinen eluointi	8
2.4	Metallikompleksien muodostuminen liuoksessa.....	10
2.5	Matemaattiset mallit ioninvaihdon simulointiin	12
3	MALLINNUS.....	14
3.1	ResMod	14
3.1.1	ResMod-päämoduuli.....	15
3.1.2	ResSim-moduuli	17
3.2	HCl-Na ₄ GLDA-systeemin mallinnus.....	18
3.2.1	Systeemin määrittäminen	18
3.2.2	Tulokset	22
3.3	HCOO-systeemi	25
3.3.1	Systeemin määrittäminen	26
3.3.2	Tulokset	29
3.3.3	Virtausnopeuden vaikutus eluointiin	31
4	JOHTOPÄÄTÖKSET	34
	LÄHDELUETTELO	36

SYMBOLILUETTELO

A^+	kohdekationi	
B^-	kohdeanioni	
c	moolikonsentraatio nestefaasissa	mol/L
D_s	diffuusiokerroin geelipartikkelissa	m^2/s
D_p	huokosdiffuusiokerroin	m^2/s
d_s	partikkelin halkaisija	m
h	NICA-IX- mallin parametri	
J	moolivuo	mol/kg s
K	tasapainovakio, selektiivisyyskerroin	
N	komponenttien määrä systeemissä	
Q	aktiivisten ioninvaihtopaikkojen määrä	
q	komponentin pitoisuus ioninvaihtomateriaalissa	mol/kg, mol/L
q_v	tilavuusvirta	mL/min
q_{max}	ioninvaihtomateriaalin maksimikapasiteetti	mol/kg
R^-	ioninvaihtomateriaalin funktionaalinen ryhmä	
Y^+	vastakationi	
z	komponentin stoikiometrinen kerroin	
β	kumulatiivinen stabiilisuusvakio	

LYHENTEET

EDTA	etyleenidiamiinitetraetikkahappo
GLDA	N,N-dikarboksimetyylylglutamiinihappo
HCOO	formiaatti-anioni
MGDA	N,N-dikarboksyylimetyylylalaniini
NTA	nitriloetikkahappo
REE	harvinaiset maametallit

ilman laboratoriokokeita. Mallinnusta hyödyntämällä eri parametrien vaikutusta ioninvaihtosysteemien käyttäytymiseen on edullista sekä nopeaa tutkia. Mallintamalla voidaan myös määrittää parametreja ioninvaihtosysteemeille, kuten selektiivisyyskertoimia sekä tasapainovakiota. Ioninvaihtoprosessin yhtenä vaiheena on metallien eluointi ioninvaihtomateriaalista takaisin nesteeseen, mihin tässä työssä tullaan keskittymään.

Keskeisimmät tutkimuskysymykset tässä työssä ovat:

1. Mitkä tekijät vaikuttavat eluoinnin selektiivisyyteen?
2. Miten mallinnuksesta saadut tulokset sopivat empiiriseen dataan?

Tämän kandidaatintyön kirjallisuusosiossa tarkastellaan, mitä ioninvaihto on sekä määritetään eluoinnin selektiivisyyteen vaikuttavia tekijöitä. Osiossa käsitellään myös kompleksi-ionien muodostumista liuoksessa sekä esitellään ioninvaihdon mallintamiseen käytettäviä matemaattisia malleja. Työn mallinnusosiossa esitellään lyhyesti mallinnuksessa käytettävä ResMod-ohjelmisto, mallinnetaan ohjelmiston avulla kahta ioninvaihtosysteemiä sekä verrataan mallinnettua dataa kokeellisesti tuotettuun dataan. Osiossa tarkastellaan myös virtausnopeuden vaikutusta eluointiin.

2 IONINVAIHTO

Ioninvaihto on reversiibeli stoikiometrinen reaktio, jolla on useita käyttökohteita teollisuudessa sekä analyttisessä kemiassa. Yhden lähteen mukaan sen havaitsi vuonna 1850 Thompson ja Way tutkiessaan, miksi lannoitteet eivät huuhtoutuneet sateiden mukana pois, vaan säilyivät maaperässä pitkiä aikoja. Säilymisen maaperässä aiheuttivat hartsit, jotka koostuvat piin tetraedrirakenteesta sekä zeoliiteistä. Ensimmäiset keinotekoiset zeoliitit valmistettiin vuonna 1905 ja siitä lähtien niitä on käytetty veden pehmentämiseen. (Nasef & Ujang 2012)

Ioninvaihtomateriaalien ominaisuudet ovat peräisin niiden ainutlaatuisesta rakenteesta. Ioninvaihtomateriaalit koostuvat liukenemattomasta bulkkiosuudesta, funktionaalisista ryhmistä sekä vastaioneista. Kun ioninvaihtomateriaali asetetaan kontaktiin ioneja sisältävän liuoksen kanssa, ioninvaihtomateriaalissa olevat ionit vaihtavat paikkaa liuoksen ionien kanssa. Ioninvaihtoa tapahtuu selektiivisyyden määrittämän määrän verran. (Ramkumar & Mukherjee 2012)

2.1 Ioninvaihto prosessina

Ioninvaihtoprosessi toteutetaan yleensä kolmivaiheisena prosessina, jonka vaiheet ovat sorptio, eluointi ja regenerointi. Sorptiovaiheessa liuos, jossa erotettavat tai poistettavat ionit ovat, syötetään ioninvaihtomateriaalilla täytettyyn kolonniin. Liuoksessa olevia ioneja kiinnittyy ioninvaihtomateriaaliin selektiivisyydestä riippuva määrä. Ioninvaihtomateriaalista irrottuu liuokseen varauksellisesti ekvivalentti määrä samanaikaisesti. Toisessa vaiheessa eli eluoinnissa eluenttia syötetään kolonniin, jolloin eluentin ionit korvaavat ioninvaihtomateriaaliin aiemmin kiinnittyneet ionit, samalla tavalla kuin sorptiovaiheessa. Kolmannessa eli regenerointivaiheessa ioninvaihtomateriaali ladataan takaisin alkutilaan. Regenerointivaihe ei aina ole tarpeellinen, sillä joissakin tapauksessa eluentti regeneroi ioninvaihtomateriaalin takaisin lähtötilanteeseen. (Nasef & Ujang 2012)

Ioninvaihtoprosessit voidaan jakaa neljään eri luokkaan: puhdistus, erotus, talteenotto sekä metateesi eli ionin korvaaminen (Harland 1994). Ioninvaihtoa on perinteisesti käytetty lähinnä puhdistustarkoituksiin, kuten teollisen jäteveden puhdistamiseen sekä veden deionisoimiseen. Sen käyttö metallien ja muiden arvokkaiden alkuaineiden talteenotossa on kuitenkin yleistynyt.

Ioninvaihtoa käytetään esimerkiksi uraanin ja plutoniumin talteenottamiseksi ydinjätevirroista. Jalometallien talteenotossa jätevirroista sekä itse jalostusprosessissa hyödynnetään ioninvaihtoa. (Nasef & Ujang 2012; Inamuddin & Luqman 2012) Ioninvaihtoa hyödynnetään myös elintarviketeollisuudessa, kuten aminohappojen ja proteiinien erottamisessa toisistaan sekä viinin valmistuksessa. Lääketeollisuus hyödyntää ioninvaihtohartseja lääkkeiden säilyvyyden parantamisessa, lääkeaineen vapauttamisessa oikeaan aikaan kehossa sekä lääkkeiden maun peittämisessä. (Inamuddin & Luqman 2012)

2.2 Ioninvaihdon periaate

Ioninvaihto tapahtuu kiinteän faasin ja liuosfaasin välillä, joista yleensä kiinteä faasi on ioneja sisältävä stationäärinen ioninvaihtomateriaali ja liuosfaasi liikkuva ioneja sisältävä liuos. (Nasef & Ujang 2012) Ioninvaihto voidaan kuitenkin toteuttaa myös siten, että liikkuvana faasina on kiintoaine, mutta ioninvaihdon periaate säilyy samana. Ioninvaihdon ajavana voimana on ioninvaihtomateriaalin preferenssi siihen kiinnittyneiden ionien ja liuoksessa olevien ionien suhteen. Preferenssiin vaikuttavat elektrostaattiset voimat ioninvaihtomateriaalin ja eri ionien välillä. Elektrostaattiset voimat riippuvat ionien koosta ja valenssista. (Nasef & Ujang 2012) Tätä ioninvaihtomateriaalin preferenssiä eri ionien suhteen kutsutaan selektiivisyydeksi.

Ioninvaihtoa voidaan kuvata stoikiometrisellä yhtälöllä, joka on muotoa



jossa R^- ioninvaihtomateriaalin funktionaalinen ryhmä,
 Y^+ vastakationi,
 A^+ liuoksesta poistettava kationi. (Harland 1994)

Yhtälö 1 kuvaa kationinvaihtoa, mutta anioneille yhtälö on analoginen. Vaihtuvien ionien sekä ioninvaihtomateriaalin varaukset ovat käänteiset. Anioninvaihtoa voidaan kuvata yhtälöllä



jossa X^- vasta-anioni,
 B^- liuoksesta poistettava anioni. (Harland 1994)

Yhtälöistä 1 ja 2 nähdään ioninvaihdon eroavaisuus muihin sorptio-ilmiöihin. Ioninvaihdossa elektroneutraalisuus säilyy ioninvaihtomateriaalissa sekä liuoksessa (Harland 1994). Ioninvaihto on siis varausmäärällisesti stoikiometrinen prosessi. Vaihdeettavan kationin varatuksen ollessa +2 ja ioninvaihtomateriaaliin kiinnittyneiden vastaionien varauksen +1, vastaioneja siirtyy liuokseen kaksinkertainen määrä vaihdettaviin ioneihin verrattuna.

Selektiivisyyskertoimet kuvaavat ioninvaihtoprosessin tasapainotilaa. (Nasef & Ujang 2012) Selektiivisyyskerroin on määritettävissä yhtälöllä

$$K_Y^A = \frac{[A]_r^{z_A} [Y]_s^{z_Y}}{[Y]_r^{z_Y} [A]_s^{z_A}}, \quad (3)$$

jossa $[A]_r$ poistettavan ionin konsentraatio ioninvaihtomateriaalissa g/L,
 $[Y]_r$ vastaionin konsentraatio ioninvaihtomateriaalissa g/L,
 $[A]_s$ poistettavan ionin konsentraatio liuoksessa g/L,
 $[Y]_s$ vastaionin konsentraatio liuoksessa g/L,
 z_i komponentin i stoikiometrinen kerroin ioninvaihdossa (Harland 1994).

Selektiivisyyskertoimet eivät ole vakioarvoja, vaan ne ovat aina riippuvaisia vallitsevista olosuhteista, kuten käytettävästä ioninvaihtomateriaalista, liuoksen pH:sta, syöttöliuoksen ionikonsentraatiosta sekä lämpötilasta (Nasef & Ujang 2012). Selektiivisyyskertoimet määrittävät tasapainotilan, johon systeemi lopulta etenee.

2.3 Selektiivinen eluointi

Eluoinnin selektiivisyydellä tarkoitetaan, mitkä ionit ioninvaihtomateriaalista irtoavat, sekä missä järjestyksessä tämä tapahtuu. Selektiivisyys tarkoittaa myös sitä, irtoaako ioninvaihtomateriaalista jokainen ioni eri aikaan, vai onko irtoamisessa päällekkäisyyksiä. Eluoinnin selektiivisyyteen vaikuttamiseen on useita tapoja: gradientti eluointi, eluointin koostumus, pH:n säätö, lämpötila sekä kompleksoivat yhdisteet (Dolan & Snyder 2017).

Selektiivisen eluoinnin käyttöä on tutkittu nikkelin ja koboltin selektiiviseen erottamiseen ioninvaihtajasta, jonka funtionaalisenä ryhmänä toimi iminoidietikkahappo. Ioninvaihtajaan oli kiinnittynyt Al-, Ca-, Co-, Fe-, Mg-, Na- sekä Ni-ioneja. Selektiivisyys saavutettiin valitsemalla

eluentin koostumus siten, että vain halutut ionit desorboituivat. Eluenttina kokeissa käytettiin ammoniakkiyhdisteitä. (Littlejohn & Vaughan 2014) Selektiivisen eluoinnin hyödyntämistä on tutkittu myös kullan ja hopean talteenotossa jätepiirilevyistä. Ioninvaihtomateriaali, johon oli kiinnittynyt Au-, Cu- sekä Ag-ioneja, eluoiitiin ensin 1 M natriumtiosulfaattilla kuparin erottamiseksi. Tämän jälkeen kulta sekä hopea erotettiin ioninvaihtomateriaalista käyttäen kaliumtiosyanaattia. (Gámez et. al. 2019) Raskaiden maametallien erottamista harvinaisista maametalleista selektiivisellä eluoinnilla on tutkittu eri kompleksoivia eluenteja käyttäen. Eluoinnin selektiivisyyttä pystyttiin muuttamaan eluentin valinnalla, eluentin pH-arvolla sekä eluentin konsentraatiolla. Raskaat maametallit saatiin erotettua harvinaisista maametalleista ryhmänä käyttämällä kompleksoivina eluenteina monihampaisia ligandeja. Näistä ligandeista nitriloetikkahapon (NTA) todettiin olevan tehokkain harvinaisten maametallien erottamisessa toisistaan. (Borai et. al. 2014)

Eluointiliuoksen pH-arvolla on myös joissain tapauksissa vaikutusta eluoinnin selektiivisyyteen. Kurkinen, Virolainen ja Sainio tutkivat harvinaisten maametallien erottamista fosfokipsijätteestä. Panoskokeiden avulla tutkittiin pH:n vaikutusta eluointiin 0.1 M tetranatrium glutamaatti diasetaattilla (GLDA). Ioninvaihtohartsin sisälsi Ca-, Fe-, Sr- sekä REE-ioneja. Kokeista havaittiin, että happamissa olosuhteissa (pH 1.5) rautaa ja harvinaisia maametalleja ei irronnut hartsista lähes laisinkaan. Emäksisissä olosuhteissa harvinaisia maametalleja saatiin eluoitua. (2021)

Eluointia, jossa eluentin koostumus säilyy vakiona koko eluoinnin ajan, kutsutaan isokraattiseksi eluoinniksi. Gradientissa eluoinnissa eluentin koostumus muuttuu ajan funktiona. Liikkuva nestefaasi koostuu tyypillisesti vahvemmassa ja heikommassa liuottimesta. Tyypillisesti gradientti eluointi aloitetaan puhtaalla heikommalla eluentilla. Vahvemman eluentin osuutta kasvatetaan ajan kuluessa ja eluointi päätetään käyttäen puhdasta vahvempaa eluenttia. (Dolan & Snyder 2017) Gradientin ei tarvitse olla lineaarinen, vaan eluentin koostumusta voidaan muuttaa myös epäsäännöllisin aikaväleillä sekä epäsäännöllisillä määrillä. Tätä tapaa kutsutaan askelittaiseksi eluoinniksi (Martin 2019). Joissakin tapauksissa gradienttina voi olla myös jokin muu eluentin ominaisuus kuin konsentraatio, kuten pH. Gradienttia eluointia ioninvaihdon yhteydessä on tutkittu vähän. Gradienttia eluointia on tutkittu lähinnä nestekromatografisten menetelmien yhteydessä, kuten esimerkiksi monoklonaalisten

vasta-aineiden isoformien erottamisessa sekä puhdistamisessa epäpuhtauksista (Lee et al. 2015) ja peptidien erottamisessa toisistaan (Wang et al. 2006).

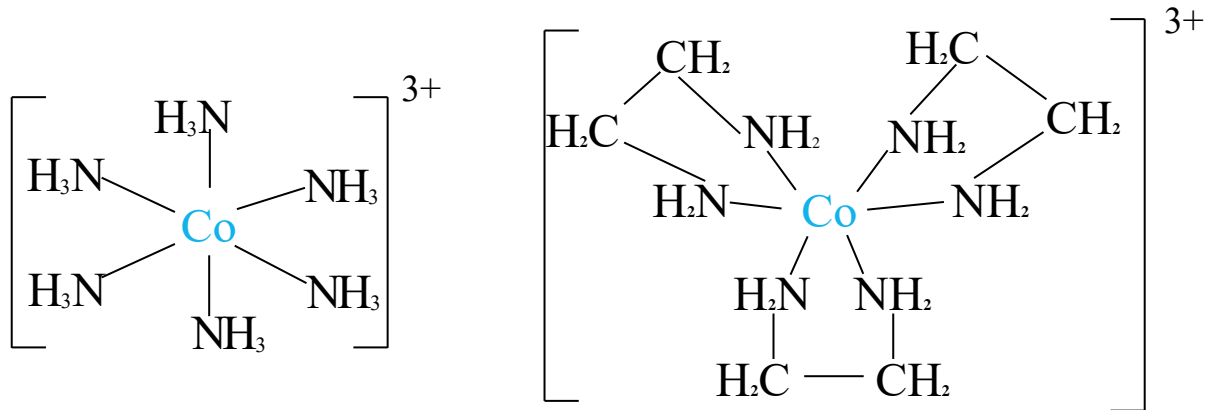
2.4 Metallikompleksien muodostuminen liuoksessa

Harvinaisten maametallien erottamiseksi toisistaan käytetään teollisuudessa usein kompleksoivia eluenteja, kuten etyleenidiamiinitetraetikkahappoa (EDTA) ja nitrilotrietikkahappo (NTA) (Kolodynska & Hubicki 2012). Kationinvaihtomateriaalit suosivat yleensä vahvasti kolmenarvoisia harvinaisia maametalleja, mutta niiden keskenäinen selektiivisyys ei riitä erottamaan niitä toisistaan (Borai et al. 2014).

Metallikompleksit muodostuvat keskusatomista tai -atomeista sekä niihin liittyneistä ligandeista. Keskusatomeina voivat toimia useimmat metallit ja ligandeina funktionaaliset ryhmät, jotka voivat toimia Lewis-emäksenä eli elektronin luovuttajana. Eluoinnissa kompleksien muodostus liuoksessa tapahtuu eluutin sisältämien ligandien ja ioninvaihtomateriaaliin kiinnittyneiden metalli-ionien välillä. Sidoksia metalli-ionien ja ligandien välillä kutsutaan koordinaatiosidoksiksi, joka on kovalenttisen sidoksen muoto. (Ebbing 2017) Esimerkiksi hopeakationi voi muodostaa koordinaatiosidoksia ammoniakkin kanssa, jolloin tuotteena on kompleksi $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$.



Keskusatomin koordinaatioluvulla tarkoitetaan sidoksien määrää metallin ja ligandien välillä. Yleisin koordinaatioluku on 6, mutta joillekin lantanoidien muodostaville komplekseille luku on jopa 12. Koordinaatioluku ei ole verrannollinen ligandien lukumäärään kompleksi-ionissa, sillä jotkin ligandit voivat kiinnittyä keskusatomiin useammalla kuin yhdellä sidoksella. Näitä ligandeja kutsutaan monihampaisiksi ligandeiksi tai kelatoiviksi ligandeiksi. Tällä tavoin muodostuneita kompleksi-ioneita kutsutaan kelaateiksi. Kelaatit ovat lähtökohtaisesti stabiilimpia yhdisteitä ja siksi kelatoivia ligandeja käytetään yleensä metalli-ionien talteenotossa. (Ebbing 2017) Kun kationeja kompleksoidaan ioninvaihtimesta anionisilla ligandeilla, ioninvaihdin suosii niitä kationeja, joiden muodostamissa komplekseissa on keskimäärin vähiten ligandeja ja näistä kationeista niitä, jotka muodostavat heikoimpia sidoksia (Kolodynska & Hubicki 2012). Kuvassa 2 on esitettyä kompleksi-ioni sekä kelaatti.



Kuva 2 Vasemmalla koboltin ja ammoniakki-ionin muodostama heksa-ammiinikoboltti-ioni. Oikealla koboltin ja etyleenidiamiinin muodostama tri(etyyliamiini)koboltti-ioni, joka on kelaatti.

Kompleksoivia eluenteja käytetään yhtenä tapana saavuttaa eluoinnin selektiivisyys. Kompleksien muodostumista ioninvaihdossa voidaan tarvita silloin, kun kahdella erotettavalla ionilla on samankaltainen varaus ja säde. (Nasef & Ujang 2012) Yksi tällainen tapaus on harvinaisten maametallien erotus toisistaan. REE-ionien varaukset ovat samat sekä niiden ioniset säteet ovat hyvin lähellä toisiaan. Tällöin ioninvaihtomateriaaleilla ei ole riittävän suurta selektiivisyyttä ionien suhteen merkittävän erotuksen aikaansaamiseksi (Kolodynska & Hubicki 2012). Kompleksoivia eluenteja käyttäessä selektiivisyys saavutetaan muodostuvien kompleksien stabiiliusvakioden (muodostumisvakio) erojen avulla. (Nasef & Ujang 2012)

Kumulatiivinen stabiilisuusvakio β_2 yhtälössä 4 muodostuvalle kompleksille voidaan laskea yhtälöllä

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad (5)$$

jossa β kumulatiivinen stabiilisuusvakio,
 $[\]$ konsentraatio liuoksessa mol/L. (Ebbing 2017).

Suuri stabiiliusvakion arvo tarkoittaa stabiilisempaa kompleksia. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:n tapauksessa stabiiliusvakion arvo on $1.7 \cdot 10^7$ (Ebbing 2017). Stabiilisuusvakioden arvot annetaan kuitenkin yleensä vakion logaritmina $\log(\beta)$.

Harvinaisten maametallien tapauksessa stabiilisuusvakioiden arvot kasvavat tyypillisesti keskusatomien atomiluvun kasvaessa. REE-kationien erottamisjärjestys on riippuvainen yksittäisten metallien muodostamien kompleksien stabiilisuusvakioiden suuruuksista. Harvinaisten maametallien eluoinnissa yleisimmät käytetyt kelatoivat yhdisteet ovat EDTA eli etyleenidiamiinitetraetikkahappo sekä NTA eli nitriloetikkahappo. (Kolodynska & Hubicki 2012) Stabiilisuusvakioita neodyymin(III) sekä raudan(II) muodostamille neutraaleille komplekseille on esitettyinä taulukossa I.

Taulukko I Neodyymin ja raudan muodostamia kompleksiyhdisteitä ja niiden stabiilisuusvakioita (Dean & Lange, 1999).

Kompleksi	Ligandi	Stabiilisuusvakio, $\log(\beta)$
Nd(C ₅ H ₈ O ₂) ₃	Asetyyliasetoni	3.2
Fe(C ₅ H ₈ O ₂) ₂	Asetyyliasetoni	3.6
Nd(C ₁₅ H ₁₂ O ₂) ₃	Dibentsoyylimetaani	8.9
Fe(C ₁₅ H ₁₂ O ₂) ₂	Dibentsoyylimetaani	10.4
Nd(EDTA)	EDTA	16.6
Fe(EDTA)	EDTA	14.3
Nd(NTA) ₂	Nitriloetikkahappo	8.5
Fe(NTA)	Nitriloetikkahappo	8.8
Nd(C ₂ H ₅ NO ₂) ₂	Glysiini	11.2 – 13.0
Fe(C ₂ H ₅ NO ₂) ₂	Glysiini	3.5

2.5 Matemaattiset mallit ioninvaihdon simulointiin

Ioninvaihdon mallintamiseksi on olemassa lukuisia malleja, jotka eroavat toisistaan monimutkaisuudessaan sekä luokittelussa. Ioninvaihtoa mallintaessa huomioitavia ilmiöitä ovat aineensiirto neste- ja kiintofaasien välillä sekä faasien välillä vallitseva tasapaino. Aineensiirtoa faasien välillä kuvataan eri tavoin riippuen käytettävän ioninvaihtomateriaalin makrokoostumuksesta. Tasapainon kuvaamiseen on olemassa lukuisia isotermejä, kuten Langmuirin ja Freundlichin isotermit. Nämä isotermit eivät kuitenkaan ota huomioon ioninvaihdon elektroneutraalisuusehtoa. Ioninvaihdon elektroneutraalisuusehto voidaan ottaa

huomioon muokkaamalla isotermejä. Useiden komponenttien systeemeissä yksi malli tasapainon kuvaamiseen on kilpaileva adsorptiomalli, jonka yhtälö on muotoa

$$q_i = Q \frac{K_i c_i}{\sum_{j=1}^N (K_j c_j)}, \quad (6)$$

jossa q_i komponentin i pitoisuus ioninvaihtomateriaalissa ekv/L,
 Q aktiivisten ioninvaihtopaikkojen määrä,
 K selektiivisyyskerroin L/mol,
 N komponenttien määrä. (Virolainen et al. 2015)

Aineensiirron kuvaamiseen nestemäisen ja kiinteän faasin välillä on useita eri teorioita. Esimerkiksi käyttöä saaneita aineensiirtoa kuvaavia malleja ovat filmiteoria (Nitschke & Schmidt, 2009) ja LDF eli lineaari ajava voima. LDF-mallin yhtälö on muotoa

$$J_i = k_i (q_i^* - q_i), \quad (7)$$

jossa J_i komponentin i vuo m·mol/kg·s,
 q_i komponentin i pitoisuus ioninvaihtomateriaalissa mol/kg,
 q_i^* komponentin i pitoisuus rajakerroksessa mol/kg,
 k_i komponentin i aineensiirtokerroin m/s.

Yhtälön 7 mukaisessa mallissa aineensiirtokerroimet oletetaan vakoiksi, ja ne voidaan arvioida yhtälöllä 8

$$k_{s,i} = \frac{10D_{s,i}}{d_s}, \quad (8)$$

jossa $D_{s,i}$ komponentin i diffuusiokerroin m²/s,
 d_s partikkelin halkaisija m.

Makrohuokoisissa ioninvaihtomateriaaleissa adsorptiota ja desorptiota kuvatessa käytettävässä mallissa on otettava huomioon myös aineensiirto, jota tapahtuu huokosten sisällä. Aineensiirtomallia, joka ottaa huomioon edellä mainitut asiat kutsutaan yleensä PVSDM-malliksi (pore volume and surface diffusion model). (Souza et al. 2017, Tao et al. 2020)

3 MALLINNUS

Tämän työn mallinnusosiossa käytetään tutkija Markku Laatikaisen kehittämää ResMod-ohjelmistoa selektiivisen eluoinnin mallintamiseen. Mallinnuksessa reaktioiden parametrit pyritään määrittämään niin, että mallinnettu data saadaan vastaamaan empiiristen kokeiden tuloksia mahdollisimman hyvin. Liuoksessa muodostuvien kompleksien stabiilisuusvakioina käytetään kirjallisuudesta löytyviä arvoja silloin, kun se on mahdollista. Muut käytettävät parametrit määritetään siten, että mallinnuksella saadut tulokset vastaavat mahdollisimman hyvin kokeellisesti mitattua dataa.

3.1 ResMod

ResMod-toolbox on julkaisematon LUT-yliopiston erotusmenetelmien laboratoriossa tuotettu ohjelmisto. ResMod soveltuu parametrien määrittämiseen ioninvaihto- tai adsorptioprosessien kokeellisen datan avulla, sekä erotusprosessien simulointiin. ResMod koostuu neljästä moduulista, joista kolmea laskentamoduulia voidaan käyttää myös itsenäisesti muista moduuleista. ResMod-moduulissa määritetään systeemi sekä sitä käytetään yleisenä käyttöliittymänä. ResEq ja ResKin-moduuleja käytetään parametrien arviomiseen. Tässä työssä tullaan käyttämään ResMod-moduulin lisäksi ResSim-moduulia, joka on simulointiin tarkoitettu moduuli. ResMod-toolboxin käyttöliittymänä toimivat makroja hyödyntävät Excel-tiedostot. Itse laskenta tapahtuu käyttäen Fortran90-ohjelmointikielellä tuotettua ohjelmaa. Excel-tiedostojen ja laskentaohjelman välillä tietoa välittää Visual Basic-kielellä tuotetut makrot. Laskentaohjelma lukee käyttäjän syötteet tekstitiedostoista.

ResModissa mallinnettavan ioninvaihdon faasitasapainon kuvaamiseen käytettäviä laskentamalleja ovat NICA-IX, SMC sekä MAI. NICA-IX on NICA-mallista sovellettu muoto, jota tullaan käyttämään tämän työn laskentamenetelmänä. NICA-IX mallin yhtälö systeemille, jossa on N vaihtuvaa ionia, on muotoa

$$q_i = \frac{|z_{ref}| h_i q_{max} (K'_i c_i)^{h_i}}{\sum_{j=1}^N |z_{ref}| h_j (K_j c_j)^{h_j}}, \quad K'_i = \frac{K_i^{h_i}}{K_{ref}^{h_{ref}}}$$

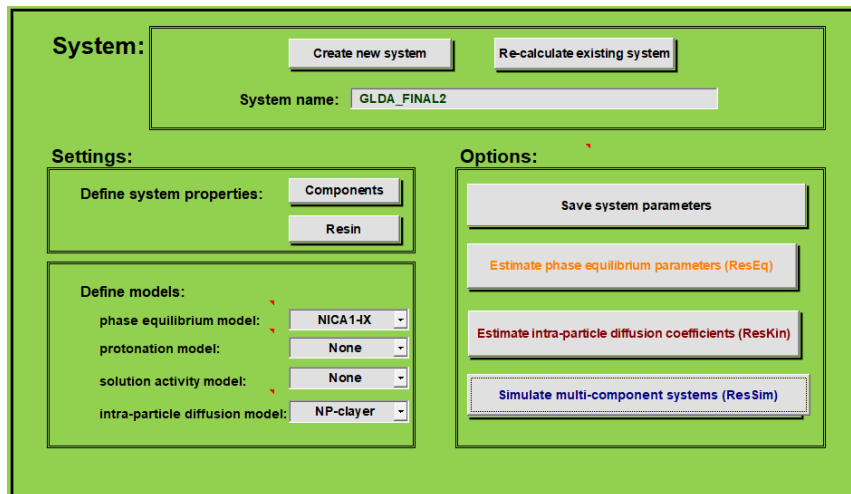
jossa q_i komponentin i konsentraatio ioninvaihtomateriaalissa mol/kg,

- h_i NICA-mallin parametri komponentille i ,
 q_{max} ioninvaihtomateriaalin maksimikapasiteetti mol/kg,
 K tasapainovakio L/mol,
 c moolikonsentraatio nestefaasissa mol/L.
 $K_{ref} = 1$,
 $h_{ref} = 1$.

Kationinvaihdossa referenssi-ionina on normaalisti H^+ . Jokaiselle komponentille lasketaan konsentraatio ioninvaihtomateriaalissa käyttäjän määrittämän ajan välein.

3.1.1 ResMod-päämoduuli

ResMod-moduulissa määritetään systeemissä olevat komponentit, käytettävän ioninvaihtomateriaalin ominaisuudet, kompleksien muodostumisreaktiot ja stabiilisuusvakiot sekä valitaan mallit laskennan suorittamista varten. Systeemin komponenteista annetaan komponenttien nimet, varaukset, moolimassat sekä moolitilavuudet. Ioninvaihtomateriaalista määritetään tyyppi, alkuperäinen vastaioni, maksimikapasiteetti, ioninvaihtopaikan varaus, ioninvaihtomateriaalin tiheys ja makrokoostumus sekä mahdollinen huokoisuus. Kuvassa 3 on ResMod-päämoduulin aloitusmenu ja kuvassa 4 sivut, joissa komponenttien ja hartsin ominaisuudet määritetään.



Kuva 3 ResMod-päämoduulin aloitusvalikko.

Solution composition

Stoichiometric components

Table of molar volumes

Species	Charge	M, g/mol	Molar volume, mL/mol
H	1	1	1
REE	3	140	3
Ca	2	40	2
Cl	-1	35	2
Na	1	23	3
GLDA	-4	350	4
[REEGLDA]	-1	100	2
[CaGLDA]	-2	100	2

Resin/solid properties

Type: WAC

Initial counter-ion: H

Total amount of sites, mol/kg: 4

Amount of active sites, mol/kg: 4

Charge or functionality of site, -: -1

Density, kg/L: 0.6

Resin matrix: Macroporous sphere

Particle/slab/ash layer porosity, -: 0.4 Swelling Parameters

a)
b)

Kuva 4 a) ResMod-päämoduulin komponenttivälilehti
b) ResMod-päämoduulin hartsivälilehti.

ResMod-päämoduulissa määritetään myös mahdolliset kompleksoitumisreaktiot. Systemiin lisätyistä komponenteista voidaan määrittää, mitkä yhdisteet osallistuvat kompleksimuodostusreaktioihin. Reaktioille määritetään nopeusvakiot sekä muodostuvalle kompleksille stabiilisuusvakio muodossa $\log(\beta)$. Kuvassa 5 on ResMod-ohjelmiston Speciation-välilehti, jossa kompleksoitumisreaktiot määritetään.

Data for speciation calculations

Number of complexation/protonation/association reactions: 2

Reaction	1	2	3	4	5	6
Rate constant	100000	100				
$\log\beta$	9.8	1.2				
Species	Charge	Stoichiometric coefficients				
H	1	0	0			
REE	3	-1	0			
Ca	2	0	-1			
Na	1	0	0			
Fe	3	0	0			
Cl	-1	0	0			
GLDA	-4	-1	-1			
[REEGLDA]	-1	1	0			
[CaGLDA]	-2	0	1			

Update species

Kuva 5 ResMod-moduulin Speciation-välilehti.

3.1.2 ResSim-moduuli

ResSim on ioninvaihto- ja adsorptiosysteemien mallintamiseen tarkoitettu moduuli. Moduulissa on mahdollista simuloida panosreaktioita, mallintaa tasapainoa sekä simuloida kiintopetikolonjeja. Tässä työssä simuloidaan ainoastaan kiintopetikolonjeja.

NIXA-IX-mallin parametrit sekä komponenttien diffuusiokertoimet määritetään sille varatulla välilehdellä. NICA-IX-malli tarvitsee tasapainon laskemista varten komponenttien tasapainovakion K sekä parametrin h . Kiintopetikolonnin tiedot sekä simulointiparametrit määritetään sille varatulla sivulla. Syöttöliuosten pitoisuudet määritetään myös samalla välilehdellä. Viimeisenä määritetään kiintopetikolonnin syöttökonfiguraatio, eli missä järjestyksessä, millä virtausnopeudella ja kuinka kauan kustakin syöttöliuostankista liuosta syötetään kolonniin. Kuvassa 6 on esitettyä kiintopetikolonista tarvittavat tiedot sekä laskennan parametrit.

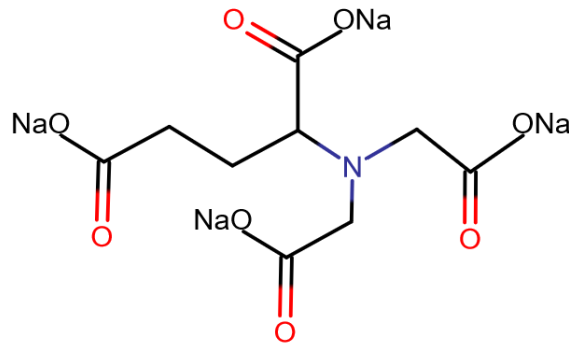
Bed characteristics and calculation parameters:			
Bed height, mm	110	Number of switches	1
Bed diameter, mm	15	Time step, s	1
Bed volume, mL	19.4	Number of radial steps	0
Empty volume, mL	0	Axial discretization	Discrete mixing stages
Particle diameter, mm	0.6	Number of mixing stages	40
Bed porosity, -	0.4	Tolerances for the integrator: absolute	1.0e-3
$D(\text{axial}), \text{m}^2/\text{s}$	1.0e-7	relative	1.0e-3
Temperature, C	25	Output format	Outlet history, final axial profiles
		Format of outlet concentration	c(out), mol/L
		Number of output points per event	200

Kuva 6 ResSim-moduulin kiintopetikolonnin simulointiin tarvittavat tiedot kolonnista, sekä laskentaan tarvittavat määrittelyt.

ResSim-moduuli antaa tuloksina kolonnin ulostulovirtauksen konsentraatiot, kiinteän- ja nestefaasin pitoisuudet kolonnissa aksiaalisen matkan funktiona sekä komponenttien massataseen.

3.2 HCl-Na₄GLDA-systeemin mallinnus

Kurkinen et al. (2021) tutkivat harvinaisten maametallien talteenottoa fosfokipsijätteestä käyttäen hartsiuuton jälkeisenä vaiheena selektiivistä eluointia. Erotettavina komponentteina olivat harvinaiset maametallit, kalsium ja rauta. Eluoinnin selektiivisyys saavutettiin pH:n avulla sekä käyttämällä kompleksoivia biohajoavia eluenteja, kuten GLDA:ta ja MGDA:ta. Eluointi suoritettiin kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä eluointivaiheessa hartsiuutossa ladattu kelatoiva ioninvaihtohartsi eluointiin käyttäen 0.06 M HCl-liuosta, jolloin lähes kaikki kalsium saatiin irrotettua hartsista. Seuraavassa vaiheessa käytettiin kompleksoivaa eluointia irrottamaan harvinaiset maametallit ioninvaihtohartsista. Tässä kappaleessa mallinnetaan artikkelissa esitettyä HCl-liuoksella eluointia, jota seuraa GLDA:lla eluointi emäksisissä olosuhteissa. GLDA on kelatoiva eluointi, jonka rakenne on esitettyä kuvassa 7.



Kuva 7 Tetranatrium glutamaatti diasetaatti (GLDA) rakenne.

Systeemiä joudutaan laskennan vaikeuden vuoksi yksinkertaistamaan siten, että rautaa ei sisällytetä laskentaan lainkaan. Rauta ei selektiivisen eluoinnin mallintamisen kannalta ole oleellinen komponentti, sillä sitä irtosi suhteessa harvinaisiin maametalleihinkin ja kalsiumiin merkityksetön määrä.

3.2.1 Systeemin määrittäminen

Mallinnus aloitetaan määrittelemällä kaikki systeemissä olevat komponentit. Taulukossa II on esitettyä HCl-GLDA-systeemin komponentit, komponenttien varaukset sekä moolimassat.

Taulukko II HCl-Na₄GLDA- systeemin komponenttien varaukset sekä moolimassat

Komponentti	Varaus	Moolimassa, [g/mol]
H	1	1
REE	3	140
Ca	2	40
Cl	-1	35
Na	1	20
GLDA	-4	350

GLDA:n ollessa kompleksoiva eluentti, on myös metallien kanssa muodostuvat kompleksit otettava huomioon systeemiä määriteltessä. Koska rautaa ei huomioida laskuissa, merkittäviä komplekseja muodostavia metalleja ovat harvinaiset maametallit sekä kalsium. REE-GLDA-kompleksille ei löydetty stabiilisuusvakion arvoa, mutta harvinaisiin maametalleihinkin kuuluvalla metallille yttriumille (Y) on esitetty kirjallisuudessa arvo (Begum et al. 2017). Oletetaan stabiilisuusvakion olevan kaikille harvinaisille maametalleille samansuuruinen. Yksinkertaistamisen vuoksi systeemissä tarkastellaan vain 1:1 komplekseja. Muodostuvat kompleksit sekä niiden stabiilisuusvakiot on esitettyä taulukossa III.

Taulukko III Laskennassa huomioitavat kompleksit sekä niiden stabiilisuusvakiot (Begum et al. 2017)

Metalli	Ligandi	Kompleksi	Stabiilisuusvakio log(β)
Ca ⁺²	GLDA ⁻⁴	[Ca(GLDA)] ²⁻	5.9
REE ⁺³	GLDA ⁻⁴	[REE(GLDA)] ⁻	14.8

Mallinnettavassa systeemissä ioninvaihtomateriaalina on Purolite[®] S940, joka on makrohuokoinen kelatoiva hartsi. Funktionaalisenä ryhmänä hartsissa on aminofosfonaatti, ja se on ristosilloitettu divinyylibentseenillä. (Kurkinen et al. 2021) Laskennan yksinkertaistamisen vuoksi ajatellaan ioninvaihtohartsin olevan heikko kationinvaihtaja. Hartsissa on todellisuudessa kaksi protonia yhdessä ioninvaihtopaikassa, sekä se sisältää aminoryhmän, joka protonoituu. Jokaisen paikan oletetaan olevan samanarvoinen. Laskentaa varten määritetyt ioninvaihtomateriaalin parametrit on esitettyä taulukossa IV.

Taulukko IV Ioninvaihtomateriaalin parametrit HCl-GLDA-systeemissä.

Tyyppi	Heikko kationinvaihtaja
Alkuperäinen vastaioni	H ⁺
Ioninvaihtopaikkojen määrä, [mol/kg]	4
Ioninvaihtopaikkojen varaus, [-]	-1
Tiheys, [kg/L]	0.6
Huokoisuus, [-]	0.4

Laboratoriokokeissa ioninvaihtohartsit ladattiin käyttäen hartsiuuttoa. Hartsiuutossa ioninvaihtomateriaali lisätään happouuttovaiheeseen mukaan liuokseen. Menetelmä tehostaa ionien uuttamista poistamalla liuosfaasista ioneja jatkuvasti ioninvaihtomateriaaliin (Cortina et al. 1998). ResSim-moduulissa ei ole mahdollista mallintaa hartsiuuttoa. Hartsin lataaminen mallinnetaan syöttämällä kolonniin metalli-ioneja sisältävää liuosta niin kauan, kunnes tasapaino saavutetaan kiinteässä faasissa. Pitoisuudet saadaan vastaamaan kokeellisia pitoisuuksia NICA-IX mallin parametreja muokkaamalla. NICA-IX- mallin parametrit sekä huokosdiffuusiokertoimet systeemin komponenteille on esitetty taulukossa V.

Taulukko V NICA-IX parametrit sekä huokosdiffuusiokertoimet HCl-Na₄GLDA- systeemille.

Komponentti	logK	h	D_p [m²/s]
H	0	1	1.0·10 ⁻⁹
REE	-0.1	1	1.0·10 ⁻¹¹
Ca	-1.6	1	5.0·10 ⁻¹⁰
Na	-2	1	1.0·10 ⁻¹⁰
Cl	-5	1	1.0·10 ⁻¹¹
GLDA	-5	1	1.0·10 ⁻¹¹
[REEGLDA]	-5	1	1.0·10 ⁻¹¹
[CaGLDA]	-5	1	1.0·10 ⁻¹¹

Kiintopetikonni määritetään vastaamaan Kurkisen et al. raportissa esittämää kolonnia. Eluointikokeet suoritettiin huoneenlämpötilassa (25±2 °C) ja petitilavuus oli välillä 19 – 20 mL (Kurkinen et al. 2021). Mallinnukseen kolonnin lämpötilaksi asetetaan 25 °C ja petitilavuudeksi

19.4 mL. Ioninvaihtomateriaalin partikkelikoko on valmistajan mukaan välillä 0.425 – 0.850 mm (Purolite 2021), joten asetetaan mallinnusta varten partikkelikooksi 0.6 mm.

Syöttötankkeja asetetaan neljä kappaletta. Tankki 1 on pesuliukselle, jolla kolonni huuhdellaan vaiheiden välissä. Tankissa 2 on metalleja sisältävää syöttöliuosta. Tankki 3 sisältää 0.06 M HCl-liuosta ensimmäistä eluointivaihetta varten. Tankki 4 on toista emäksisissä olosuhteissa tapahtuvaa eluointivaihetta varten ja sisältää 0.3 M GLDA-liuosta natriummuodossa. Syöttöliuosten pitoisuudet on esitettyä taulukossa VI.

Taulukko VI Syöttöliuosten koostumukset HCl-GLDA- systeemissä

	Konsentraatio [mol/L]					
	H	REE	Ca	Na	Cl	GLDA
<i>Tankki 1</i>	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-
<i>Tankki 2</i>	0.1	0.1	0.1	-	0.5	-
<i>Tankki 3</i>	$6.0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	$6.0 \cdot 10^{-2}$	-
<i>Tankki 4</i>	$1.0 \cdot 10^{-10}$	-	-	1.2	-	0.3

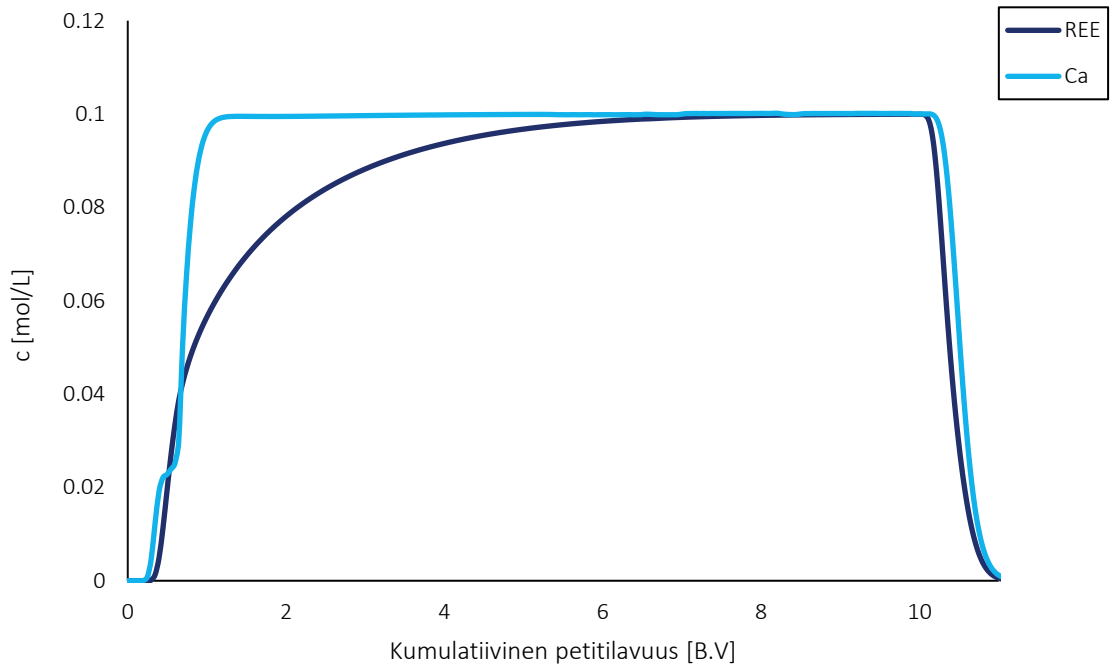
Tapahtumia mallinnuksessa on yhteensä 5. Mallinnus aloitetaan lataamalla kolonni liuksella tankista 2. Tämän jälkeen kolonni pestään liuksella tankista 1, mitä seuraa eluointi HCl-liuksella tankista 3. Ensimmäisen eluoinnin jälkeen kolonni pestään jälleen liuksella tankista 1. Viimeisenä tapahtumana on eluointi GLDA-liuksella tankista 4. Tapahtumien parametrit on esitettyä taulukossa VII.

Taulukko VII HCl-GLDA- eluoinnin mallinnettävien tapahtumien parametrit.

Tapahtumanumero	Syöttötankki	Virtausnopeus [ml/min]	Kesto, aika [min]	Kesto, petitilavuus [B.V]
1	2	1.2	220	13.6
2	1	1.2	30	1.8
3	3	1.2	15	0.9
4	1	1.2	30	1.8
5	4	1.2	150	9.3

3.2.2 Tulokset

Latausvaiheen läpäisykäyrä on esitettyä kuvassa 8.



Kuva 8 GLDA-HCl- systeemin latausvaiheen kolonin ulostulon pitoisuus kolonniin syötetyn liuoksen määrän funktiona. $c(\text{REE}^{3+}) = 0.1 \text{ M}$, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.1 \text{ M}$

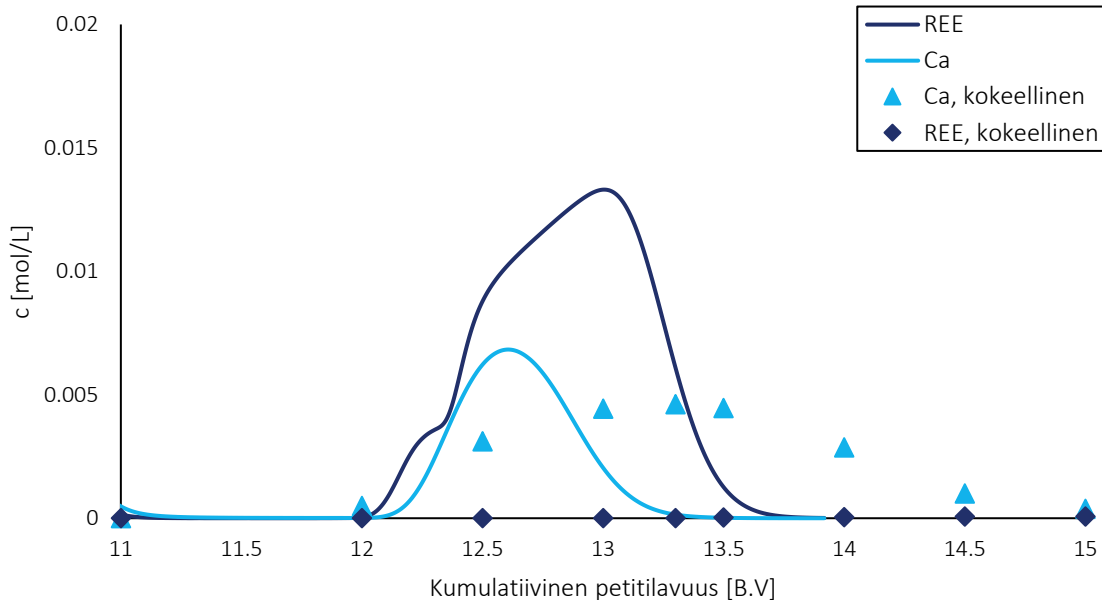
Mallinnetut ioninvaihtomateriaalin pitoisuudet latausvaiheen sekä pesun jälkeen on esitettyä taulukossa VIII. Mallinnettu lataus vastaa Kurkisen et. al. raportissaan esittämiä 5 kertaa hartsuutetun ioninvaihtomateriaalin pitoisuuksia.

Taulukko VIII Ioninvaihtomateriaalin pitoisuus latausvaiheen jälkeen.

Komponentti	Mallinnettu lataus [Ekviv./kg]	Empiirisen kokeen lataus [Ekviv./kg]
Ca	0.025	0.03
REE	0.79	0.8

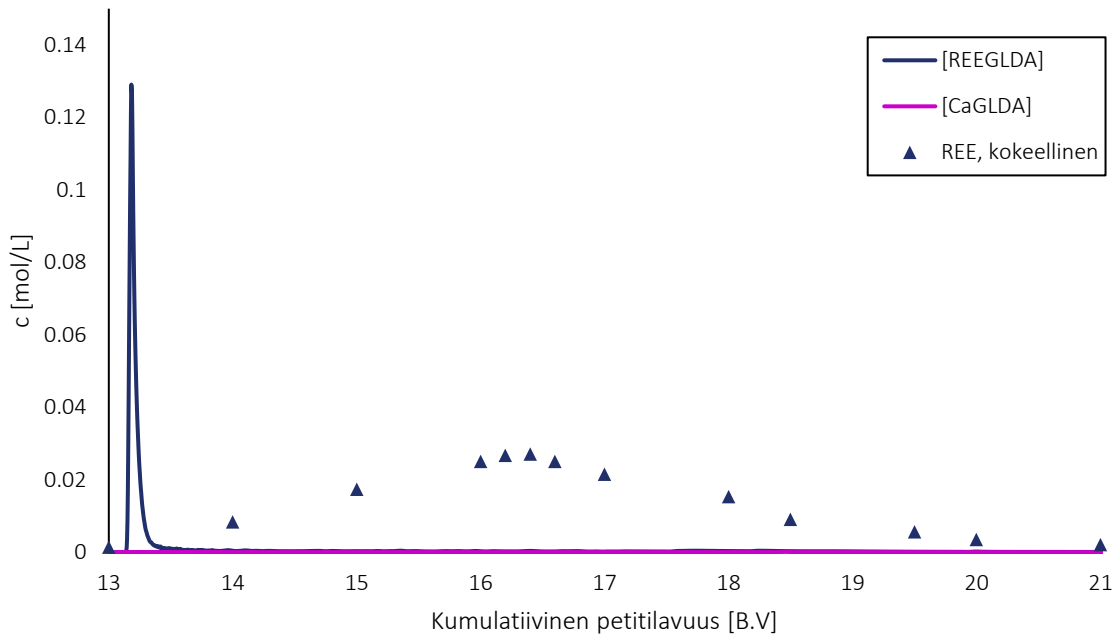
NICA-IX- menetelmän parametrit määritettiin siten, että lataus saatiin vastaamaan raportissa esitettyjä pitoisuuksia. Ioninvaihtosysteemejä mallintaessa ResMod-ohjelmistolla parametrien määrittämiseen käytetään yleensä kokeellisesti mitattua läpäisykäyrää (breakthrough curve). Kokeellista läpäisykäyrää ei tässä tapauksessa ollut saatavilla, sillä ioninvaihtomateriaali ladattiin hartsuuttamalla.

Ensimmäisen eluointivaiheen mallinnettu eluontikäyrä on esitettyä kuvassa 9. Samaan kuvaan on piirretty Kurkisen et al. artikkelissaan esittämistä kokeellisista tuloksista mukailtut arvot. Kokeelliset mittauspisteet on jouduttu arvioimaan artikkelissa esitettyjen kuvaajien perusteella, joten ne ovat vain suuntaa antavia arvoja.



Kuva 9 GLDA-HCl- systeemin 1. eluoinnin eluontikäyrä. $c(\text{HCl}) = 0.06 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $q_V = 1.2 \text{ mL/min}$. (Kokeelliset pisteet mukailtu: Kurkinen et al., 2021)

Kuvasta 9 huomataan, että mallinnetussa eluinnissa harvinaisia maametalleja eluoituu huomattavasti enemmän kuin kalsiumia. Empiirisissä kokeissa HCl-eluinnin aikana harvinaisia maametalleja ei irronnut lähes laisinkaan. Hartsin lataus kalsiumin suhteen näyttää myös poikkeavan kokeellisista mittauksista. Toisen eluointivaiheen mallinnettu eluontikäyrä sekä kokeellisesti mitatut tulokset ovat esitettynä kuvassa 10.



Kuva 10 GLDA-HCl- systeemin 2. eluinnin eluontikäyrä. $c(\text{GLDA}) = 0.1 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $q_v = 1.2 \text{ mL/min}$. (Kokeelliset tulokset: mukailtu Kurkinen et al., 2021)

Mallinnuksesta saadut tulokset eivät vastaa kokeellisia tuloksia. Mallinnuksen virheelle voi olla useita syitä, joista suurin osa todennäköisesti johtuu systeemin yksinkertaistamisesta. Ensimmäisen eluointivaiheen virheen voi selittää hartsityypin valinta mallinnuksessa. Todellisuudessa ioninvaihtomateriaalina kokeissa käytettiin kelatoivaa hartsia, joka sisältää kahdenarvoisia funktionaalisia ryhmiä sekä emäksisen aminoryhmän. Mallinnuksessa sen oletettiin olevan heikko kationinvaihtoharts, eikä emäksisiä ioninvaihtopaikkoja huomioitu. Kelatoivilla ioninvaihtohartseilla on korkea selektiivisyys metalli-ioneja kohtaan (Sud, 2012). Kurkinen et al. havaitsivat kokeissaan, että harvinaisia maametalleja eluoituu hyvin vähän happamissa olosuhteissa ($\text{pH} = 1.5$) (2021). Tämä tarkoittaa, että ioninvaihtomateriaalilla on

korkea selektiivisyys harvinaisia maametalleja kohtaan happamissa olosuhteissa. Mallinnuksessa tätä korkeaa selektiivisyyttä ei onnistuttu kuvaamaan.

Toisen eluointivaiheen virheen voi myös selittää ioninvaihtomateriaalin yksinkertaistamisella. Kelatoivalla ioninvaihtimella on korkeampi selektiivisyys harvinaisia maametalleja kohtaan kuin mallinnetussa systeemissä on arvioitu. Se on todellisuudessa muodostanut kelaatteja siihen kiinnittyneiden metalli-ionien kanssa. Tämän seurauksena mallinnuksessa harvinaiset maametallit eluotuvat nopeammin kuin empiirisissä kokeissa. NICA-IX-mallin parametrien määrittämisestä on voinut tulla virhettä, sillä ne määritettiin kuvaamaan hartsin latausta parhaiten. Eluointia ei otettu parametrien määrittämisessä huomioon.

Holopainen mallinsi diplomityössään kuparia ja hopeaa sisältävän liuoksen sorptiota sekä eluointia kelatoivasta ioninvaihtohartsista käyttäen ResMod-toolboxia. Mallinnuksen laskentaan käytettiin modifioitua NICA-IX-mallia. Malliin lisättiin parametrejä, jotka kuvaavat kohdeionien adsorptiota ioninvaihtomateriaaliin. Ioninvaihtomateriaali määritettiin ResModissa kelatoivaksi ioninvaihtimeksi. Virhettä syntyi eniten eluointivaiheessa, joka johtuu Holopaisen mukaan hopean liiallisesta adsorptiosta latausvaiheessa. Työssään Holopainen onnistui mallintamaan ioninvaihtosysteemin lähelle kokeellisia tuloksia. (Holopainen 2016)

ResModilla on siis mahdollista mallintaa myös systeemejä, joissa ioninvaihtomateriaalina on kelatoiva hartsi. Holopainen ei kuitenkaan työssään mallintanut selektiivistä eluointia, vaan kaikki hartsiin adsorpoituneet metallit eluointiin samanaikaisesti. Systeemin mallintaminen, jossa eluentti on kompleksoiva ja ioninvaihtomateriaali kelatoiva on haastava laskennan kannalta.

3.3 HCOO-systeemi

Toinen tässä työssä mallinnettavista ioninvaihtosysteemissä sisältää rautaa(II), neodyymiä(III) ja muita harvinaisia maametalleja(III). Metalleja sisältävällä liuoksella ladattu hartsi eluoidaan 4 M formiaatilla (HCOO^-) natriummuodossa. Mallinnus suoritetaan kokeellista dataa apuna käyttäen. Kokeet on suoritettu LUT-yliopiston erotusmenetelmien laboratoriossa ja koetulokset toimitti laskentaa varten tutkija Markku Laatikainen. NICA-IX mallin parametrit määritetään käyttämällä kokeellisesti mitattua läpäisykäyrää.

3.3.1 Systemin määrittäminen

Taulukossa IX on esitettyä HCl-GLDA-systemin komponentit, komponenttien varaukset sekä moolimassat.

Taulukko IX HCOO-systemin komponenttien varaukset sekä moolimassat

Komponentti	Varaus	Moolimassa, [g/mol]
H	1	1
Na	1	23
Fe	2	56
Nd	3	144
REE	3	160
Cl	-1	35
HCOO	-1	54

Eluoinnin aikana formaatti voi muodostaa komplekseja raudan, neodyymin sekä muiden harvinaisten maametallien kanssa. Laskennan yksinkertaistamiseksi oletetaan muodostuvan vain elektroneutraaleja komplekseja. Kirjallisuudesta ei löydetty stabiilisuusvakioden arvoja formaatin ja metallien muodostamille komplekseille. Kirjallisuudessa on kuitenkin arvot asetaatin muodostamille komplekseille (Dean & Lange, 1999). Rauta muodostaa vahvemman kompleksin asetaatin kanssa kuin harvinaiset maametallit. Stabiilisuusvakioden keskenäisillä eroilla on suurin vaikutus eluointikäyriin (Kolodynska & Hubicki 2012), joten stabiilisuusvakioden tarkat arvot eivät ole välttämättömiä. Tärkeintä on saada muodostuvien kompleksien stabiilisuusvakioden suhteet oikeiksi. Laskennassa huomiotavat kompleksit sekä niille arvioidut stabiilisuusvakiot on esitettyä taulukossa X.

Taulukko X Laskennassa huomiotavat kompleksit sekä niiden stabiilisuusvakiot

Metalli	Ligandi	Kompleksi	Stabiilisuusvakio $\log(\beta)$
Fe ²⁺	HCOO ¹⁻	Fe(HCOO) ₂	1.2
Nd ³⁺	HCOO ¹⁻	Nd(HCOO) ₃	1.0
REE ³⁺	HCOO ¹⁻	REE(HCOO) ₃	1.1

Ioninvaihtohartsina laboratorioskokeissa käytettiin CS16G-hartsia natriummuodossa. CS16G on suomalaisen Finex:in valmistama vahva kationinvaihtohartsi. Hartsi on pallomainen geelihartsi, jonka funktionaalisenä ryhmänä on sulfonihappo. Taulukossa XI on ioninvaihtohartsin parametrit laskentaa varten.

Taulukko XI Ioninvaihtomateriaalin parametrit laskentaa varten

Tyyppi	Vahva kationinvaihtaja
Alkuperäinen vastaioni	Na ⁺
Ioninvaihtopaikkojen määrä, [mol/kg]	5
Ioninvaihtopaikkojen varaus, [-]	-1
Tiheys, [kg/L]	0.6

NICA-IX-mallin parametrit määritetään läpäisykäyrän avulla. Kokeellinen data on saatavilla vain raudalle ja neodyymille, joten muiden komponenttien parametrit joudutaan määrittämään arvioimalla. Tässä systeemissä symbolille REE kuvataan muita harvinaisia maametalleja kuin neodyymiä. Komponenttien NICA-IX- parametrit sekä diffuusiokertoimet ovat esitettynä taulukossa XII.

Taulukko XII NICA-IX-mallin parametrit sekä diffuusiokertoimet HCOO-systeemille.

Komponentti	logK	h [-]	Ds [m²/s]
H	0	1	1.0·10 ⁻¹⁰
Na	0.1	1.4	5.0·10 ⁻¹¹
Fe	0.7	0.7	9.0·10 ⁻¹²
Nd	1.4	0.6	7.0·10 ⁻¹²
REE	1.7	0.6	1.5·10 ⁻¹²
Cl	-5	1	4.0·10 ⁻¹¹
HCOO	-5	1	4.0·10 ⁻¹¹
[Fe(HCOO)2]	-5	1	9.0·10 ⁻¹²
[Nd(HCOO)3]	-5	1	9.0·10 ⁻¹²
[REE(HCOO)3]	-5	1	9.0·10 ⁻¹²

Kiintopetikelonni on määritetty vastaamaan laboratoriokokeissa käytettyä konfiguraatiota. Eluointikokeet suoritettiin huoneenlämpötilassa 22 °C ja petitilavuus oli 21.9 mL. Mallinnuksessa käytetään samoja arvoja. Ioninvaihtomateriaalin partikkelikooksi asetetaan 0.22 mm.

Syöttötankkeja asetetaan kolme kappaletta. Tankki 1 on pesuliukselle, jolla kolonni huuhdellaan vaiheiden välissä. Tankissa 2 on metalleja sisältävää syöttöliuosta. Tankki 3 sisältää 2 M natriumformiaattiliuosta eluointivaihetta varten. Taulukossa XIII on esitettyä syöttöliuosten koostumukset.

Taulukko XIII Syöttöliuosten koostumukset HCOO-systeemissä.

	Konsentraatio [mol/L]						
	H	Na	Fe	Nd	REE	Cl	HCOO
<i>Tankki 1</i>	-	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-
<i>Tankki 2</i>	$2.0 \cdot 10^{-4}$	-	0.7	$8.5 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	1.78	-
<i>Tankki 3</i>	$1.0 \cdot 10^{-8}$	2.0	-	-	-	-	2.0

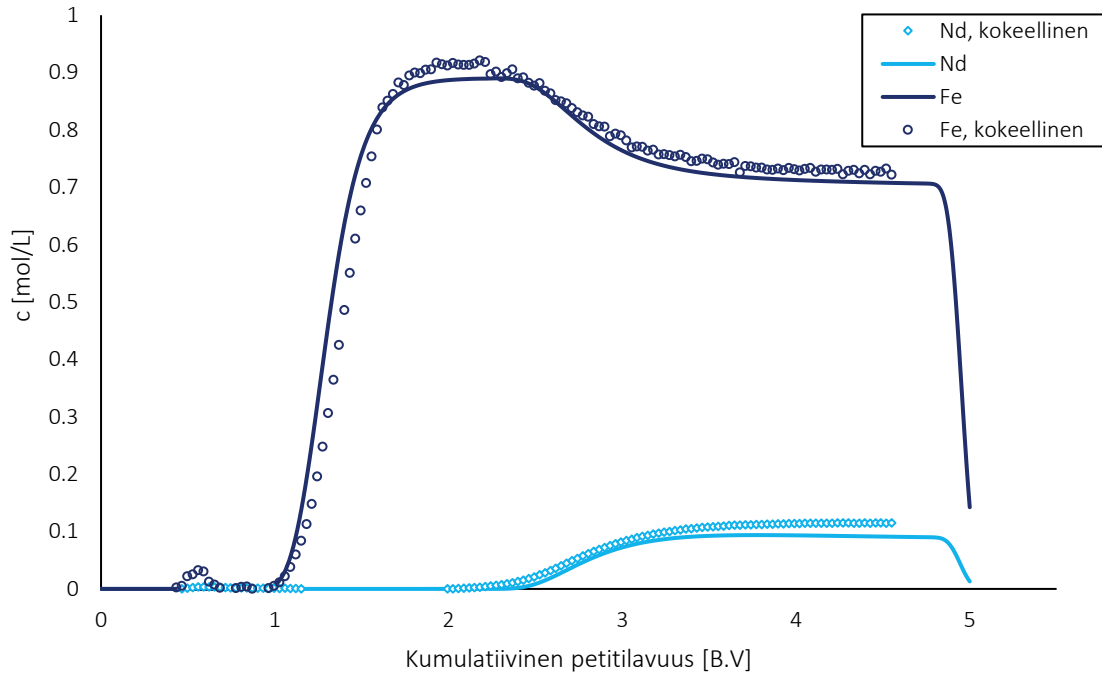
Tapahtumia mallinnuksessa on 3. Mallinnus aloitetaan lataamalla kolonni liuksella tankista 2. Tämän jälkeen kolonni pestään liuksella tankista 1 ja viimeisenä eluoidaan 2 M natriumformiaatilla tankista 3. Tapahtumien parametrit on esitettyä taulukossa XIV.

Taulukko XIV HCOO-systeemin mallinnettavien tapahtumien parametrit.

Tapahtumanumero	Syöttötankki	Virtausnopeus [ml/min]	Kesto, aika [min]	Kesto, petitilavuus [B.V]
1	2	2	50	4.6
2	1	2	5.5	0.5
3	3	4	24	4.6

3.3.2 Tulokset

Mallinnettu läpäisykäyrä sekä kokeellisesti mitattu läpäisykäyrä on esitettyä kuvassa 11.

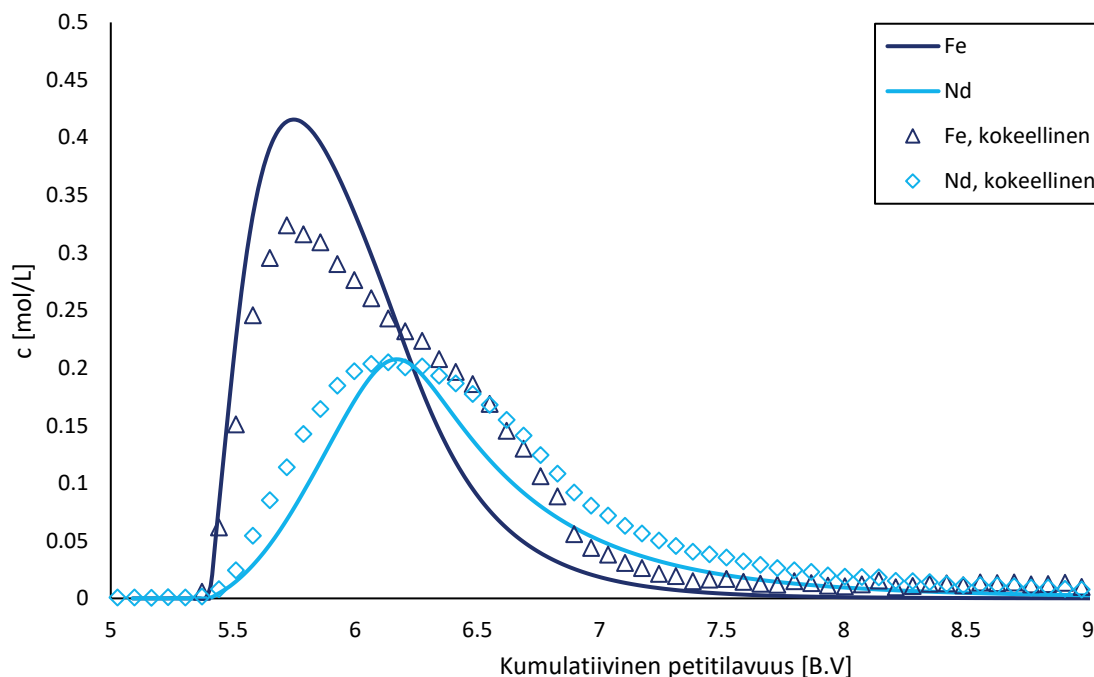


Kuva 11 HCOO-systeemin mallinnettu läpäisykäyrä sekä kokeelliset datapisteet.

Mallinnettu läpäisykäyrä saatiin vastaamaan kokeellisia tuloksia muuttamalla NICA-IX-mallin parametrejä sekä komponenttien diffuusiokertoimia. Raudan läpäisykäyrä saatiin mallinnettua paremmin kuin neodyymin. Neodyymin läpäisykäyrän tulisi mittausdatan mukaan olla loivasti nouseva välillä 3 – 4.5 petitilavuutta. Mallinnuksessa neodyymin pitoisuus kuitenkin säilyy vakiona noin 3.5 petitilavuuden jälkeen. Kolonne siis saavuttaa tasapainon mallinnuksessa empiriistä koetta nopeammin. Rautaa on ulostulossa hieman vähemmän kuin kokeellisesti mitatussa datassa. Mallinnetut käyrät saataisiin täsmäämään mitattuun dataan muuttamalla syöttökonsentraatioita.

Kuvassa 12 on esitettyä mallinnettu eluointikäyrä sekä kokeellisesti mitatut pisteet. Ulostulossa on todellisuudessa rautaa ja neodyymiä ioneina sekä komplekseina, mutta

havainnollistamisen vuoksi ionien ja kompleksien metallipitoisuudet ovat summattuna yhteen, kuten kokeellisissa tuloksissa.

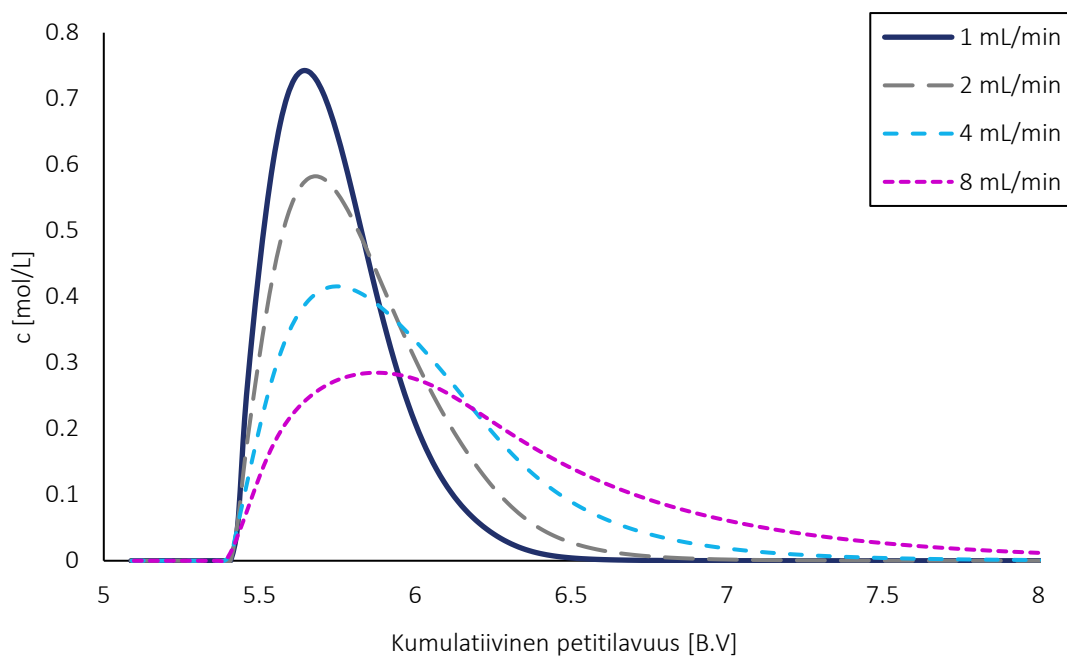


Kuva 12 HCOO-systeemin eluointikäyrä, jossa mallinnettu eluointikäyrä on viivoitettu ja kokeellinen data esitetty merkein. $c(\text{HCOONa}) = 2 \text{ M}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $q_V = 4 \text{ mL/min}$

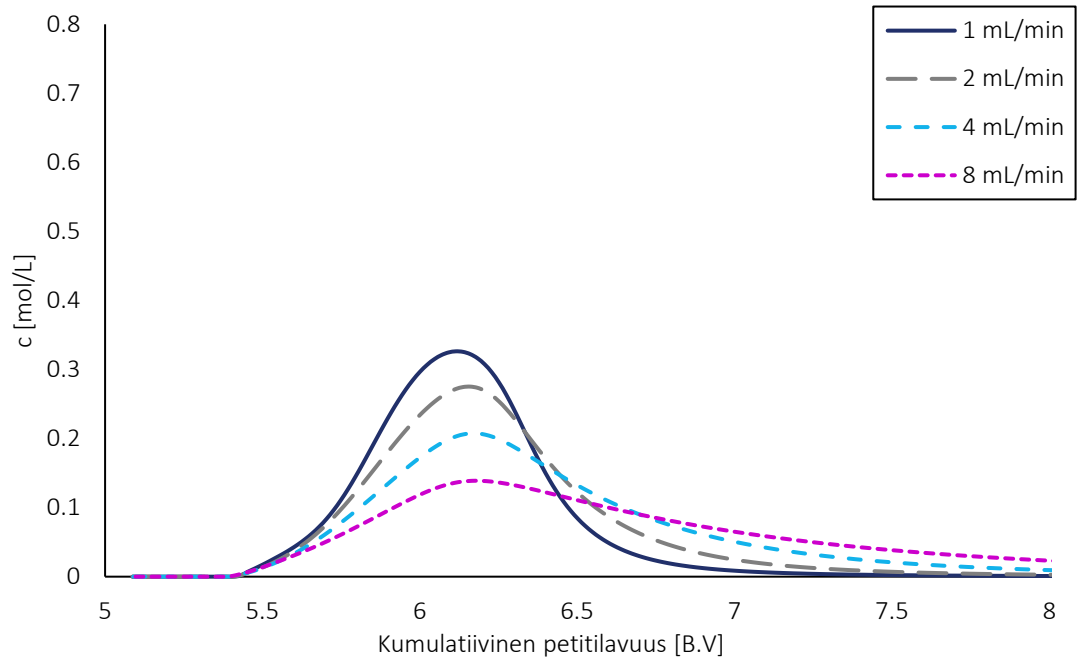
Mallinnetut eluointikäyrät ovat kokeellisia mittauksia jyrkempiä eli metallit irtoavat mallinnetussa eluoinnissa nopeammin kuin kokeissa. Eluointikäyrien muotojen eroavaisuudet voivat selittyä diffuusiokertoimien tai kompleksien stabilisuusvakioiden väärillä arvoilla. NICA-IX-laskentamallin parametreissa voi myös olla virhettä, sillä parametrit määritettiin kaikille komponenteille käyttämällä raudan ja neodyymin läpäisykäyriä referenssinä. Systeemissä oli kuitenkin mukana myös muita harvinaisia maametalleja, jotka tarttuvat hartsiin. Näiden komponenttien parametrit jouduttiin arvioimaan. Muiden komponenttien parametrit vaikuttavat myös raudan ja neodyymin käyttäytymiseen systeemissä. Mallintamalla saadut eluointikäyrät vastaavat kuitenkin kokeellisesti saatuja tuloksia hyvin. Neodyymin ja raudan erottuminen on saatu mallinnettu vastaamaan kokeellisia tuloksia. Mallin voisi saada vastaamaan kokeellisia tuloksia vielä paremmin muuttamalla NICA-IX-mallin parametreja sekä diffuusiokertoimia muille komponenteille.

3.3.3 Virtausnopeuden vaikutus eluointiin

Mallinnus mahdollistaa helpon ja nopean ioninvaihtosysteemien käyttäytymisen tarkastelun. Mallinnusohjelmistossa mitä tahansa eluointiin vaikuttavaa parametria on yksinkertaista muuttaa. Tässä kappaleessa tarkastellaan virtausnopeuden vaikutusta edellä tarkasteltuun eluointiin 2 M formiaatilla. Tarkasteluun valittiin 4 eri virtausnopeutta: 1, 2, 4 ja 8 m/min. Kaikki muut parametrit säilytetään lukujen 3.3.1 ja 3.3.2 mukaisina. Neodyymi ja rauta esitetään omissa kuvaajissaan, jotta virtausnopeuden muutoksen vaikutus on helpompi havaita. Kuvissa 13 ja 14 on esitettyinä raudan ja neodyymin eluointikäyrät neljällä eri virtausnopeudella.

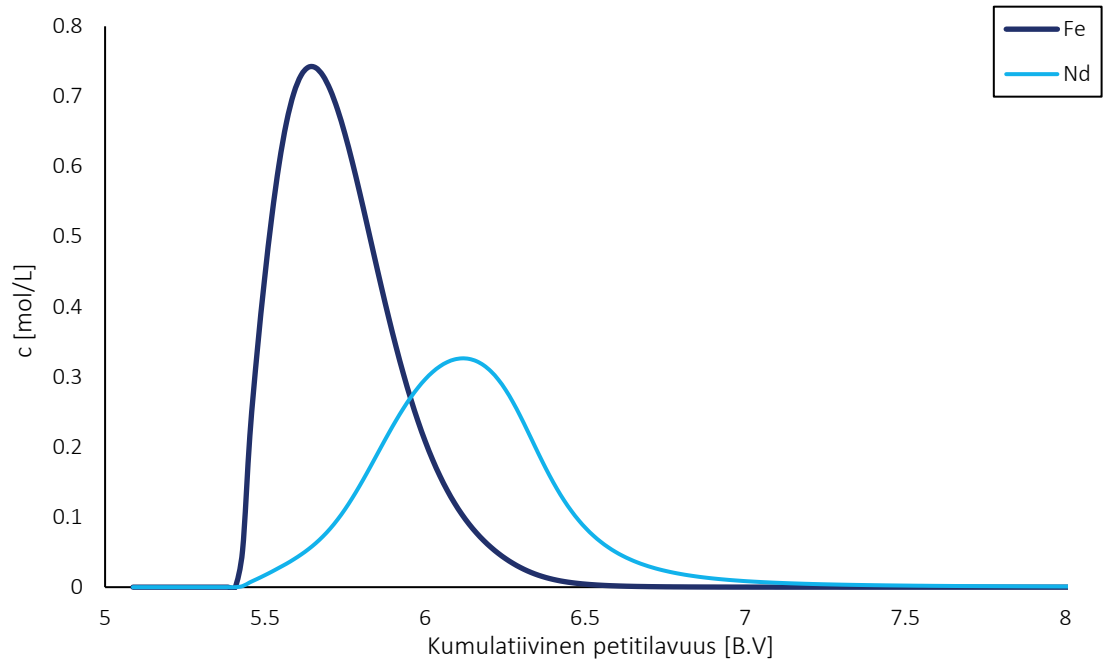


Kuva 13 Raudan eluointikäyrät neljällä eri virtausnopeudella: 1, 2, 4 ja 8 mL/min. $c(\text{HCOO}) = 2 \text{ M}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$



Kuva 14 Neodyymin eluontikäyrät neljällä eri virtausnopeudella: 1, 2, 4 ja 8 mL/min. $c(\text{HCOO}) = 2 \text{ M}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

Metallien konsentraation ulostulossa huomataan olevan kääntäen verrannollinen virtausnopeuteen. Tulos on looginen, sillä faaseilla on kauemmin aikaa siirtyä kohti tasapainotilaa. Hitaammalla virtausnopeudella saadaan metalleja korkeammassa konsentraatiossa, mikä auttaa jatkoprosessointia ajatellen. Kuvassa 15 on esitettyinä neodyymin ja raudan eluontikäyrät samassa kuvassa virtausnopeudella 1 mL/min, jotta niiden välinen erottuminen on helpompi havaita. Rauta ja neodyymi saadaan erotettua tehokkaimmin hitaalla virtausnopeudella.



Kuva 15 HCOO-systeemin eluontikäyrä virtausnopeuskokeista, kun $q_v = 1 \text{ mL/min}$. $c(\text{HCOONa}) = 2 \text{ M}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

Simuloimalla virtausnopeuden vaikutusta eluointiin pystyttiin tutkimaan helposti. Simulointiin aikaa kului yhteensä noin kaksi tuntia. Laboratoriossa jokainen koe olisi kestänyt 1 – 3 tuntia. Tähän ei sisälly valmisteluun ja kokeiden jälkeisiin analyysihin kuluva aika. Simuloinnin kustannuksia on vaikea arvioida. Kustannuksissa tulisi ottaa huomioon käytettävän ohjelmiston kehittämiseen käytetyt resurssit. Olettaen, että käyttäjällä on saatavilla ohjelmisto mallinnusta ja simulointia varten, mallinnuksen kustannukset ovat pienet suhteutettuna laboratorionkokeisiin.

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää eluoinnin selektiivisyyteen vaikuttavia tekijöitä, mallintaa selektiivistä eluointia sekä selvittää kuinka hyvin mallinnukset kuvaavat todellisia systeemejä. Eluoinnin selektiivisyyteen vaikuttavia tekijöitä todettiin useita, kuten eluentin konsentraatio, pH, virtausnopeus, lämpötila sekä kompleksoitumisreaktiot. Työssä mallinnettiin harvinaisia maametalleja ja epäpuhtauksia sisältäviä ioninvaihtosysteemejä. Ensimmäisen tutkittavan systeemin eluenttina olivat 0.06 M HCl sekä 0.3 M GLDA. Toisessa mallinnettavassa systeemissä eluenttina oli 2 M HCOO.

Mallinnuksesta saatujen tulosten perusteella voidaan todeta, että yksinkertaisia systeemejä on on mahdollista mallintaa tarkasti. Mallinnetun formiaattisysteemin tulokset vastasivat kokeellisten mittausten tuloksia hyvin siihen nähden, että muodostuvien kompleksien stabiilisuusvakiot jouduttiin arvioimaan. HCl-GLDA-systeemin mallintaminen ei vastannut kokeellisesti mitattuja tuloksia. Mallinnusta jouduttiin laskennan helpottamisen vuoksi yksinkertaistamaan huomattavasti. Tämä sai aikaan systeemin poikkeavan käyttäytymisen verrattuna kokeellisiin tuloksiin. Kelatoivan ioninvaihtomateriaalin todellista käyttäytymistä ei kyetty kuvaamaan. HCl-GLDA-systeemin mallinnus on mahdollista ResMod-toolboxilla, mutta sitä ei kandidaatintyön laajuuden rajoitteiden puitteissa pystytty toteuttamaan.

Kokeellisella datalla on suuri rooli ioninvaihtosysteemejä mallintaessa, sillä tarkan kokeellisen datan avulla on mahdollista määrittää komponenttien laskentaparametrit tarkasti. Tämä huomattiin mallintaessa HCl-GLDA-systeemiä. Stabiilisuusvakiota ei ollut saatavilla kaikille tässä työssä esiintyneille komplekseille, mikä lisäsi mallinnuksen epätarkkuutta. Lisäksi kummassakin mallinnetussa systeemissä huomioitiin vain yksi kompleksoitumisreaktio jokaiselle metallille, vaikka todellisuudessa metallit muodostavat useita eri arvoisia komplekseja ligandien kanssa.

Simulointi sekä mallinnus ovat kuitenkin tehokkaita menetelmiä selektiivisen eluoinnin tutkimiseen ja prosessien suunnittelemiseen. Simulointi on laboratoriokokeisiin verrattuna tehokas ja yksinkertainen tapa mallintaa eri parametrien vaikutusta eluointiin ja sen selektiivisyyteen. Laboratoriokokeita kuitenkin tarvitaan systeemien sekä niissä esiintyvien

komponenttien parametrien tarkkaan määrittämiseen. Jatkututkimuksia tarvitaan erityisesti kompleksoitumisreaktioiden ja niissä muodostuvien kompleksien stabiilisuusvakioiden arvojen määrittämisen osalta.

LÄHDELUETTELO

Begum, Z. A. et al. 2017. Complexation behavior of SrII and geochemically-related elements (MgII, CaII, BaII, and YIII) with biodegradable aminopolycarboxylate chelators (GLDA and HIDS). *Journal of molecular liquids*: 242 s. 1123-1130 DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.126

Borai, E. Eklom, P. Harjula, R. 2014. Group separation of heavy metals followed by subsequent and individual separation of lanthanides by chelation chromatography. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 37. sivut 1614-1631. ISSN: 1520-572X

Dean, John Aurie. Lange, Norbert Adolph. 1999. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15. painos. New York: McGraw-Hill. 1538 sivua. ISBN: 0070163847

Dolan, J.W., Snyder, L.R. *Theory and practice of gradient elution liquid chromatography* Teoksessa: Fanali, Salvatore. 2017. *Liquid Chromatography*. Elsevier. Sivut 389-402. ISBN:978-012805393-5

Gámez, S. Garcés, K. Torre, E. Guevara, A. 2019. Precious metals recovery from waste printed circuit boards using thiosulfate leaching and ion exchange resin. *Hydrometallurgy*, 186. sivut 1-11. ISSN: 0304-386X

Harland, C. E. 1994. *Ion-exchange theory and practice*. 2. painos. London: Royal Society of Chemistry. 304 sivua. ISBN: 1-84755-118-1

Holopainen, O. 2016. *Kuparin poistaminen vesiliuoksesta ioninvaihdolla*. Diplomityö. LUT-yliopisto, LUT School of Engineering Science, Kemianteeniikan koulutusohjelma. Lappeenranta. 87 sivua.

IUPAC. 2005. *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC recommendations*. United Kingdom: RSCPublishing. ISBN: 0-85404-438-8

LittKołodzyńska, D. Hubicki, Z. 2012. Investigation of Sorption and Separation of Lanthanides on the Ion Exchangers of Various Types. Teoksessa: Kilislioglu, A. *Ion Exchange Technologies*. sivut 101-154. DOI <http://dx.doi.org/10.5772/50857>

- Kurkinen, S. Virolainen, S. Sainio, T. 2021. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum waste in resin-in-leach process by eluting with biodegradable complexing agents. accepted in Hydrometallurgy.
- Lee, Y.L. Schmidt, M. Graalfs, H. Hafner, M. Frech, C. 2015. Modeling of dual gradient elution in ion exchange and mixed-mode chromatography. *Journal of Chromatography A*: 1417, sivut 64-72. ISSN 0021-9673, DOI <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.09.032>
- Littlejohn, Patrick. Vaughan, James. 2014. Selective elution of nickel and cobalt from iminodiacetic acid cation exchange resin using ammoniacal solutions. *Hydrometallurgy*, 2014: 141. sivut 24-30. ISSN: 0304-386X
- Nasef, M. M. Ujang, Zaini. 2012. *Introduction to Ion Exchange Processes*. Teoksessa: Inamuddin, Luqman. Mohammad. *Ion Exchange Technology I Theory and Materials*. Dordrecht: Springer Netherlands. sivut 1-49. ISBN: 978-94-007-1700-8
- Nitschke, D. & Schmidt, E. 2009. A New Approach to Model the Re-Entrainment of Settled Particles Based on Film Theory of Fluid Mass Transfer Processes. *Particle & particle systems characterization*: 26 (1-2), s. 58–68. DOI: 10.1002/ppsc.200800008
- Ramkumar, Jayshree. Mukherjee, Tulsi. 2012. *Principles of Ion Exchange Equilibria*. Teoksessa: Inamuddin, Luqman. Mohammad. *Ion Exchange Technology I Theory and Materials*. Dordrecht: Springer Netherlands. sivut 1-49. ISBN: 978-94-007-1700-8
- U.S. Geological survey (USGS). *Rare Earths Statistics and Information, 2020*. [verkkoaineisto]. [viitattu 13.1.2020]. Saatavissa: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information>.
- Sud, D. 2012. *Chelating Ion Exchangers: Theory and Applications*. Teoksessa: Inamuddin. Luqman. M. *Ion Exchange Technology I Theory and Materials*. Dordrecht: Springer Netherlands. sivut 373-401. ISBN: 978-94-007-1700-8
- Virolainen, S. Laatikainen, M. Sainio, T. 2015. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling. *Hydrometallurgy*: 158, s. 74–82. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.09.026

Wang, X. et al. 2006 Peak Capacity Optimization of Peptide Separations in Reversed-Phase Gradient Elution Chromatography: Fixed Column Format. Washington. Analytical chemistry: 78 , sivut 3406–3416.