

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Kemiantekniikan osasto  
Teknillisen kemian laboratorio  
BJ10A0101 Kandidaatintyö ja seminaari

**Lämpötilan vaikutus kuparin ja nikkelin kolonnierotuksessa  
kelatoivalla adsorbentilla**

Tekijä:

Suppula Ilkka

0295351

26.1.2010

## TIIVISTELMÄ

Tekijä: Ilkka Suppala  
Nimi: Lämpötilan vaikutus kuparin ja nikkelin kolonnierotuksessa kelatoivalla adsorbentilla  
Osasto: Kemiantekniikka  
Vuosi: 2009

Kandidaattityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Hakusanat: kelatoiva adsorbentti, lämpötilan vaikutus

Sinkin valmistuksessa pitää sinkkirikasteesta poistaa epäpuhtausmetallit ennen elektrolyysiä. Nykyisin epäpuhtauksien poistamiseksi käytetään sementointimenetelmiä. Sementointi voisi olla mahdollista korvata kelatoivalla adsorbentilla suoritettavalla erotuksella, jonka etuja ovat selektiivisyys ja ympäristöystävällisyys. Työn tarkoituksena on tutkia lämpötilan vaikutusta kelatoivalla adsorbentilla tehtävään nikkelin ja kuparin kolonnierotukseen.

Kolonnierotuksessa lämpötila voi vaikuttaa sekä liuoksen että adsorbentin fysikaalisiin, kemiallisiin ja sähkökemiallisiin ominaisuuksiin. Näiden vaikutusten johdosta voivat esimerkiksi erotuksen stoikiometria, kinetiikka tai toimintaolosuhteet muuttua. Tässä työssä lämpötilan vaikutusta kolonnierotukseen tutkittiin rikkihapon ja erotusmateriaalin välisillä kinetiikkakokeilla sekä synteettisellä  $\text{CuSO}_4$ -liuoksella ja autenttisella  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksella tehdyillä kolonniajoilla.

Työssä käytetyn erotusmateriaalin runko on silikapolyamiini ja sen funktionaalisenä ryhmänä toimii 2-aminometyylipyridiini. Lämpötilan ollessa  $60\text{ }^\circ\text{C}$  havaittiin erotusmateriaalin ja rikkihapon asettuvan tasapainoon kolme kertaa nopeammin kuin  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Lämpötilan nostamisella edelleen  $90\text{ }^\circ\text{C}$ :een ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta tasapainon saavuttamisen nopeuteen.

Kuparin läpäisykäyrän havaittiin jyrkentyvän lämpötilan noston vaikutuksesta niin autenttisella  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksella kuin synteettisellä  $\text{CuSO}_4$ -liuoksella. Tämän oletettiin johtuvan kinetiikan nopeuden kasvusta sekä autenttisella liuoksella myös viskositeetin pienenemisestä. Lämpötilan vaikutuksesta on mahdollista käsitellä autenttista  $\text{ZnSO}_4$ -liuosta  $90\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa noin 3,5-kertaa enemmän kuin  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa, siten että liuoksesta saadaan poistettua lähes kaikki kupari. Nikkelin havaittiin läpäisevän kolonnin kaikissa lämpötiloissa lähes välittömästi. Tästä syystä tutkittu erotusmateriaali ei sovellu nikkelin ja kuparin samanaikaiseen erottamiseen tutkittua autenttisesta  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksesta.

## ABSTRACT

Author: Ilkka Suppala  
Name: Temperature dependency of copper and nickel column separation with chelating adsorbents  
Department: Chemical Technology  
Year: 2009

Candidate work, Lappeenranta University of Technology  
Keywords: chelating adsorbent, temperature dependency,

Zinc concentrate contains impurity metals, which have to be removed before electrolysis. Today this is made by cementation methods. Cementation could be replaced by separation with chelating adsorbents, which gives better selectivity and is environmentally friendly. The purpose of this work is to investigate temperature dependency of nickel and copper column separation with chelating adsorbents.

Temperature may influence the physical, chemical and electrochemical properties of solutions and adsorbents in column separation. Thus stoichiometry, kinetics or operational conditions of separation may vary with temperature. Temperature dependency of separation was investigated in this work by carrying out column separation experiments with synthetic  $\text{CuSO}_4$  solution and authentic  $\text{ZnSO}_4$  solution and kinetical experiments between separation material and sulfuric acid.

The backbone of the used separation material is silicapolyamine and its functional group is 2-aminomethylpyridine. At 60 °C, it was observed that separation material and sulfuric acid reached equilibrium three times faster than at 25 °C. Raising temperature to 90 °C did not have observable influence on kinetics.

Breakthrough curves of copper were detected to steepen as temperature rose with synthetic  $\text{CuSO}_4$  solution and authentic  $\text{ZnSO}_4$  solution. This was assumed to result from faster kinetics, and with authentic sulfate solution also viscosity probably affected. At 90 °C it is possible to process about 3.5 times more authentic  $\text{ZnSO}_4$  solution than at 25 °C. Nickel was observed to penetrate column at all temperatures almost immediately. Separation material is not feasible in simultaneous separation of nickel and copper from authentic  $\text{ZnSO}_4$  solution.

## SYMBOLILUETTELO

$A$	anioni
$B$	kationi
$BV$	petitilavuus, -
$c$	konsentraatio liuoksessa, mol/L
$F_a$	osittainen kiinnittyminen, -
$K_A^B$	tasapainovakio, -
$k$	nopeusvakio, L/(mol s)
$L_k$	typpi-atomi jonka on mahdollista jakaa elektronipari
$m$	konsentraatio hartsissa, mol/L
$Me$	metalli
$m_i$	empiirinen vakio
$n$	koordinaatioluku
$n_i$	adsorboitunut ainemäärä, mol/g
$n_i^s$	kapasiteetti suurissa konsentraatioissa, mol/g
$P$	polymeerinen hartsimatriisi
$p_i$	komponentin osapaine liuoksessa, Pa
$R$	kaasuvakio, J/(mol K)
$T$	lämpötila, °C
$t$	aika, min
$\dot{V}$	virtausnopeus, mL/min
$V_0$	letkutilavuus, mL
$V_{peti}$	hartsipedin tilavuus, mL
$X$	vastaioni
$x$	ionin osuus liuoksessa, -
$y$	ionin osuus hartsissa, -
$Z$	ionin varaus
$Q_i(t)$	kiinnittynyt määrä hetkellä $t$ , mol/g <sub>hartsi</sub>
$Q_i^0$	kiinnittynyt määrä hetkellä $t=0$ , mol/g <sub>hartsi</sub>
$Q_i^\infty$	kiinnittynyt määrä tasapainossa, mol/g <sub>hartsi</sub>
$\alpha_A^B$	erotuskerroin, -
$\Delta H$	entalpia, kJ/mol
$\Delta S$	entropia, J/K
$v$	metallin varaus
$\varphi$	faasisuhde, -

## SISÄLLYS

1	Johdanto .....	2
2	Kelatoivat adsorbentit .....	3
3	Ioninvaihto ja adsorptio .....	4
4	Kinetiikka .....	6
5	Kolonnierotus .....	6
6	Lämpötilan vaikutus erotuksessa.....	10
	KOKEELLINEN OSA .....	14
7	Koejärjestelyt.....	14
	7.1 Erotusmateriaali ja kemikaalit .....	14
	7.2 Hartsin esikäsittely.....	15
	7.3 Kinetiikkamittaukset .....	16
	7.4 Kolonniajot.....	16
8	Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	18
	8.1 Kinetiikan tulokset.....	18
	8.2 Kolonniajojen tulokset.....	19
	8.2.1 Synteettisen CuSO <sub>4</sub> -liuoksen läpäisykäyrät ja eluointipiikit.....	20
	8.2.2 Autenttisen ZnSO <sub>4</sub> -liuoksen läpäisykäyrät ja eluointipiikit .....	21
	8.2.3 Eluointipiikeistä määritetyt kapasiteetit .....	25
9	Yhteenveto ja johtopäätökset .....	25
	LÄHDELUETTELO .....	27

## 1 Johdanto

Tämän työn tarkoituksena on tutkia lämpötilan vaikutusta kuparin ja nikkelin kolonnierotukseen kaupallisella silikarunkoisella 2-aminometyylipyridiini funktionalisoidulla kelatoivalla adsorbentilla (CuWRAM). Kirjallisessa osiossa on paneuduttu kolonnierotuksen perusteoriaan, sekä aihealueisiin jotka ovat tarpeellisia kokeellisen osion kannalta. Kokeellisessa osiossa on tutkittu lämpötilan vaikutusta rikkihapon ja erotusmateriaalin väliseen kinetiikkaan sekä synteettisellä  $\text{CuSO}_4$ -liuoksella ja autenttisella  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksella ajettuihin kuparin ja nikkelin läpäisykäyriin.

Sinkin valmistuksessa hydrometallurgisilla menetelmillä sinkkirikasteeseen liukee myös muita mineraaleissa esiintyviä metalleja. Metallit pitää poistaa rikasteesta ennen elektrolyysiä, sillä muuten ne esiintyisivät lopputuotteessa epäpuhtauksina. Näiden epäpuhtauksien erottaminen suoritetaan perinteisesti sementoinnilla, joka vaatii haitallisia yhdisteitä kuten arseenitrioksidia. Sementoinnissa syntyvät lietteet ja suodinkakut ovat hankalasti käsiteltäviä ja hävitettäviä, eivätkä ne useinkaan täytä jäteliuoksille asetettuja säädöksiä. Nykyään tutkitaankin ioninvaihtoon, adsorptioon ja uuttoon perustuvien puhdistusmenetelmien soveltuvuutta hydrometallurgisiin sovelluksiin. (Äikäs 2005, Sirola *et al.* 2008, Outola *et al.* 2001)

Kun adsorbentilla pakatun kolonnin läpi johdetaan liuosta, kiinnittyvät komponentit adsorbenttiin fysikaalisella ja kemiallisella adsorptiolla. Adsorbentti vetää komponentteja puoleensa van der Waal'sin ja sähköstaattisten voimien avulla. Van der Waal'sin voimat ilmenevät, kun pinnan ja komponenttien välille indusoiuu polarisaatio, eli varaus jakautuu epätasaisesti. Sähköstaattiset voimat ilmenevät taas kun pinnalla on pysyvä sähköinen dipoli, kvadrupolimomentti tai sähköinen varaus. Kemiallisessa adsorptiossa muodostuu kemiallisia sidoksia, kun taas fysikaalisessa adsorptiossa komponentti kiinnittyy pintaan paljon heikompien van der Waal'sin voimien vaikutuksesta. (LeVan ja Carta 2008, Habashi 1999)

Adsorptiosovelluksissa käytettävät kelatoivat adsorbentit ovat erotusmateriaaleja, jotka sisältävät kelatoivia ligandeja kiinnitettynä adsorbentin pintaan. Adsorbentilla on suuri ominaispinta-ala, johon kaasumaiset ja nestemäiset aineet voivat adsorboitua. Kelatoivat ligandit voivat muodostaa komplekseja kationeiden kans-

sa. Kompleksien stabiilisuus riippuu ligandiin kiinnittyvästä kationista. Kompleksien stabiilisuuserot vaikuttavat siihen mitä kationia erotusmateriaali suosii. Kela-toivat adsorbentit ovat siis selektiivisiä erotusmateriaaleja ja tämän vuoksi ne olisivatkin houkutteleva vaihtoehto metallien erottamiseen hydrometallurgisissa sovelluksissa. (Äikäs 2005, Sirola *et al.* 2008, Juopperi 2003, Agrawal ja Sahu 2005)

## 2 Kelatoivat adsorbentit

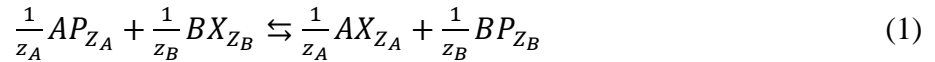
Kelatoivat adsorbentit koostuvat polymeeri- tai mineraalirungosta, johon on kiinnitetty kelatoivia ligandeja. Kelatoivat ligandit sisältävät enemmän kuin yhden luovuttaja-atomin, jonka on mahdollista yhtyä saman kationin kanssa. Luovuttaja-atomien lukumäärän mukaan kelatoivia ligandeja kutsutaan yksi-, kaksi-, tai monihampaisiksi. Rakenteessa olevat luovuttaja-atomit ovat yleisesti happea, typpeä tai rikkiä, jotka sisältävät vapaita elektronipareja, jolloin niiden on mahdollista toimia Lewis-emäksinä. Luovuttaja-atomien (Lewis-emäs) avulla ligandin on mahdollista muodostaa koordinaatiosidoksia metallikationin (Lewis-happo) kanssa. Muodostunutta kompleksia kutsutaan kelaatiksi. Kelaatti on heterosyklinen yhdiste, jossa metalli-ioni on kiinnitetty koordinaatiosidoksin vähintään kahteen epämetalli-ioniin. (Äikäs 2005, Agrawal ja Sahu 2005, Sirola 2003)

Kelatoiva adsorbentti pyrkii muodostamaan kompleksin sellaisen kationin kanssa, jolla syntyvän kompleksin stabiilisuus on korkeampi. Tähän ilmiöön perustuu kelatoivien adsorbenttien selektiivisyys. Kelatoivat erotusmateriaalit eivät kykene muodostamaan komplekseja alkali ja maa-alkalimetallien kanssa, joten yleensä ne ovat selektiivisempiä raskasmetallikationeille. Raskasmetallikationeita ovat esimerkiksi  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ja  $\text{Zn}^{2+}$ . (Äikäs 2005, Agrawal ja Sahu 2005)

Tavanomaisten ioninvaihtimien toiminta perustuu rakenteessa oleviin ionogeenisiin ryhmiin, jotka kykenevät dissosioitumaan. Nämä ryhmät kykenevät vaihtamaan stoikiometrisesti vastaavan määrän ioneja kosketuksissa olevan liuoksen kanssa. Kelatoivat adsorbentit eivät sisällä ionogeenisiä ryhmiä eivätkä siten vaihda ioneja kosketuksissa olevan liuoksen kanssa. Riippumatta tästä erosta on niille sovellettavissa sama adsorption ja ioninvaihdon perusteoria. (Sirola *et al.* 2008, Leinonen 1999)

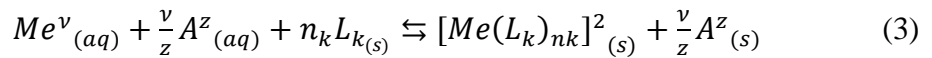
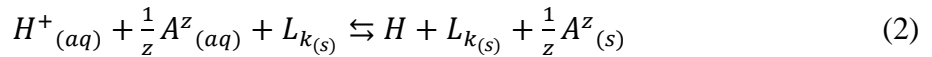
### 3 Ioninvaihto ja adsorptio

Ioninvaihtoprosessia voidaan käsitellä kvantitatiivisesti kahdella eri tavalla; adsorptioilmiönä tai luokitella se sähköstaattisten voimien vuorovaikutuksiksi elektrolyyteissä. Ioninvaihtoreaktiolle on voimassa yleinen yhtälö (1). (LeVan ja Carta 2008, Juopperi 2003, Ivanov *et al.* 1998)



Jossa	$P$	polymeerinen hartsimatriisi
	$A$	anioni
	$B$	kationi
	$Z$	ionin varaus
	$X$	vastaioni

Yhtälöt (2) ja (3) esittävät Sirolan mukaan tasapainoa rikkihappoa ja metallisulfaatteja sisältävässä liuoksessa adsorbenttin pinnalla, kun oletetaan että pinta sisältää kahdenlaisia sitoutumispaikkoja. (Sirola *et al.* 2008)



Jossa	$L_k$	typpi-atomi jonka on mahdollista jakaa elektronipari
	$Me$	metalli
	$v$	metallin varaus
	$n$	koordinaatioluku

Koordinaatioluku määrää osaltaan ioninvaihtoreaktion stoikiometriaa (katso yhtälö (3)) ja siksi kompleksien muodostumisella on suuri merkitys ioninvaihdon tasapainoon. Koordinaatioluku vaikuttaa myös syntyvän kompleksin rakenteeseen. Kupari voi esiintyä komplekseissa koordinaatioluvuilla 3–8, kuparikompleksin yleisin rakenne on vääristynyt oktaedri. Nikkelillä koordinaatioluku voi vaihdella välillä 3–6. (Sirola 2003)

Tasapainovakio ja erotuskerroin yhtälölle (1) on esitetty yhtälöissä (4) ja (5). Tasapainovakio kuvaa lähtöaineiden ja tuotteiden suhdetta tasapainossa. Erotuskerroin kuvataan ionien keskinäisen jakautumisen suhdetta. (Ivanov *et al.* 1998)

$$K_A^B = \frac{m_B^{1/z_B} c_A^{1/z_A}}{m_A^{1/z_A} c_B^{1/z_B}} \quad (4)$$

jossa	$K_A^B$	tasapainovakio, -
	$m$	konsentraatio hartsissa, mol/L
	$c$	konsentraatio liuoksessa, mol/L



$$\alpha_A^B = \frac{y_B x_A}{y_A x_B} \quad (5)$$

jossa  $\alpha_A^B$  erotuskerroin, -  
 $y$  ionin osuus hartsissa, -  
 $x$  ionin osuus liuoksessa, -

Toisin kuin ioninvaihdossa adsorptiossa hartsi ei vaihda ioneja stoikiometrisessä suhteessa liuoksen kanssa, vaan liuoksessa olevat ionit kiinnittyvät pintaan fyysikaalisen ja kemiallisen adsorption johdosta. Adsorptiota voidaan kuvata monilla eri malleilla. Yhden komponentin adsorptiota kuvaavia malleja ovat esimerkiksi yhtälön (6) Langmuirin isotermin sekä yhtälön (7) Freundlichin isotermin. Tärkein tekijä mallin valinnan kannalta on kuitenkin sen paikkansa pitävyys koko prosessiolosuhteskaalalla. Adsorptioisotermin kuvaava tasapainotila, mutta se ei kerro kuinka kauan tasapainon saavuttaminen kestää. Vaikka kyseiset mallit on tehty yhden komponentin ioninvaihtoon, on ne mahdollista yleistää myös monikomponenttiadsorptioon. (LeVan ja Carta 2008)

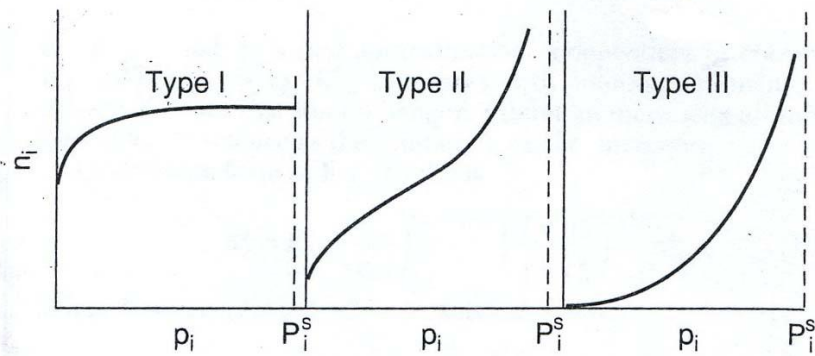
$$n_i = \frac{n_i^s K_B^A c}{1 + K_B^A c} \quad (6)$$

jossa  $n_i^s$  kapasiteetti suurissa konsentraatioissa, mol/g<sub>hartsi</sub>  
 $n_i$  adsorboitunut ainemäärä, mol/g<sub>hartsi</sub>

$$n_i = K_B^A c^{m_i} \quad (7)$$

jossa  $m_i$  empiirinen vakio

Adsorptioisotermin muodolla on kriittinen merkitys regeneroitavan prosessin toimintaan. Adsorption tasapainoisotermit jaotellaankin muotonsa puolesta suotuisiksi ja epäsuotuisiksi. Suotuisa isotermin on konkaavi alaspäin (Kuva 1, Type I), jolloin hartsin sitoma ainemäärä kasvaa voimakkaasti jo pienissä pitoisuuksissa. Epäsuotuisa isotermin on taas konkaavi ylöspäin (Kuva 1, Type III), jolloin hartsin sitoma ainemäärä kyllä kasvaa konsentraation kasvaessa mutta voimakkaampi kasvu tapahtuu vasta suuremmilla konsentraatioilla. Kuvassa 1 olevalla Type II mukaisella isotermillä on käännepiste, jonka johdosta sen sitoma ainemäärä kasvaa suhteellisen voimakkaasti sekä pienillä että hyvin korkeilla konsentraatioilla. Jos hartsi suosii liikaa erotettavaa komponenttia, saattaa regeneroinnin tehokkuus kärsiä. (LeVan ja Carta 2008)



Kuva 1. Adsorptioisotermien muotoja  $p_i$  = komponentin osapaine  $n_i$  = adsorboitunut määrä. (LeVan ja Carta 2008).

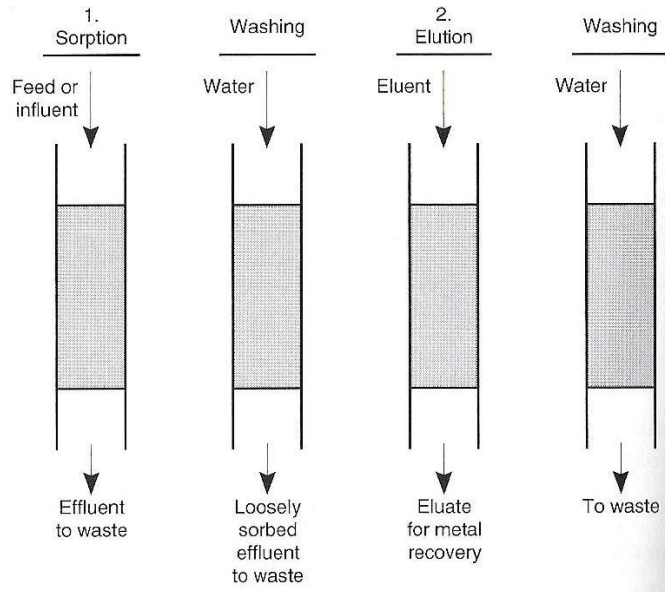
#### 4 Kinetiikka

Kinetiikka määräytyy yleisesti diffuusion perusteella, mutta tietyillä kelatoivilla hartseilla nopeuden voi määrätä kemiallinen reaktio hartsin ja komponenttien välillä. Jos varsinainen kemiallinen reaktio on tekijä, joka määrää kinetiikan nopeuden, voidaan kinetiikka kuvata reversiibelin reaktion nopeuslain avulla. Diffuusion ollessa ioninvaihdon määräävä tekijä voi rajoittavana tekijänä olla joko filmidiffuusio ja/tai partikkelidiffuusio. Filmidiffuusio on vastaionien diffuusiota pinta-filmiin kun taas partikkelidiffuusio on vastaionien diffuusiota hartseissa. (Helfferich 1995, Agrawal *et al.* 2003)

Filmidiffuusio määrää kinetiikan nopeutta tilanteissa joissa on laimeat liuokset, ionisten ryhmien määrä on suuri, ristisilloitusaste on alhainen, partikkelikoko on alhainen ja prosessilla on vajaatehoinen sekoitus. Partikkelidiffuusio on sitä määräävämmässä asemassa mitä vähemmän edellä mainitut ominaisuudet vaikuttavat kyseisessä tilanteessa. (Helfferich 1995)

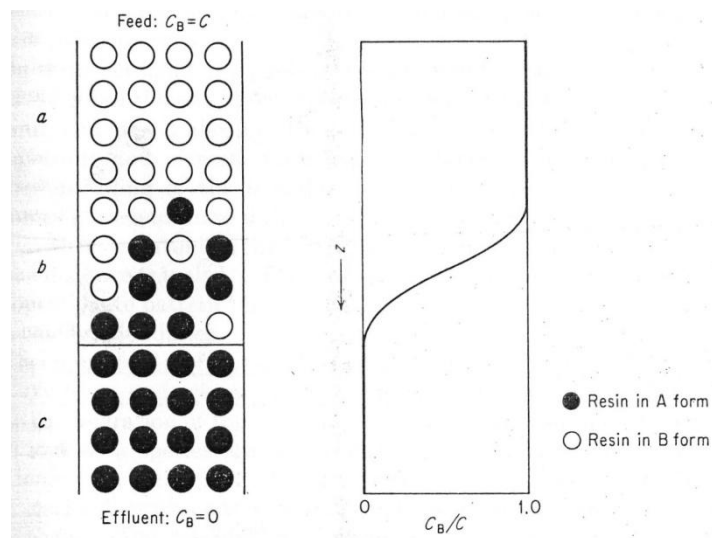
#### 5 Kolonnierotus

Kolonnierotus koostuu latauksesta ja eluoinnista, lisäksi kumpaakin vaihetta seuraa pesu. Tarvittaessa eluoinnin jälkeen suoritetaan hartsin regenerointi erillisessä vaiheessa. Kuvassa 2 on esitetty kolonnierotuksen vaiheet. Kun viimeinen pesu on tehty, hartsi on jälleen toimintavalmis ja voidaan siirtyä uudelleen vaiheeseen 1. (LeVan ja Carta 2008, Habashi 1999)



Kuva 2. Kolonnierotuksen vaiheet (Habashi 1999).

Kolonnierotus voidaan käsittää sarjaksi panosreaktioita, sillä kolonnierotuksessa liuos johdetaan pedin läpi siten että kolonnissa liuos kohtaa uudelleen ja uudelleen hartsikerroksia, jotka ovat alkuperäisessä muodossaan. Kuvassa 3 on esitetty periaatekuva kyseisestä tilanteesta. (Helfferich 1995)



Kuva 3. Kolonnin profiilin periaatekuva erotuksen aikana, a käytetty hartsi, b rajakerros, c käyttämätön hartsi (Helfferich 1995).

Kuvassa 3 esitetty rajakerros on siis se osa kolonnia, jossa tapahtuu ionin kiinnittymistä hartsiin. Kun rajakerros saavuttaa kolonnin ulostulon, alkaa kolonnin läpi tulla erotettavaa komponenttia, tilannetta kutsutaan läpäisyksi. Läpäisy tapahtumakohta määrää läpäisykapasiteetin, jolla syötettävästä liuksesta voidaan poistaa lähes kaikki halutut komponentit. Tämän jälkeen kolonnin on mahdollista sitoa

vielä erotettavaa komponenttia, koska rajakerroksessa on käyttämättömiä hartsi-partikkeleita. Kokonaiskapasiteetiksi kutsutaan sitä määrää jonka hartsi kykenee kokonaisuudessaan sitomaan. (Helfferich 1995)

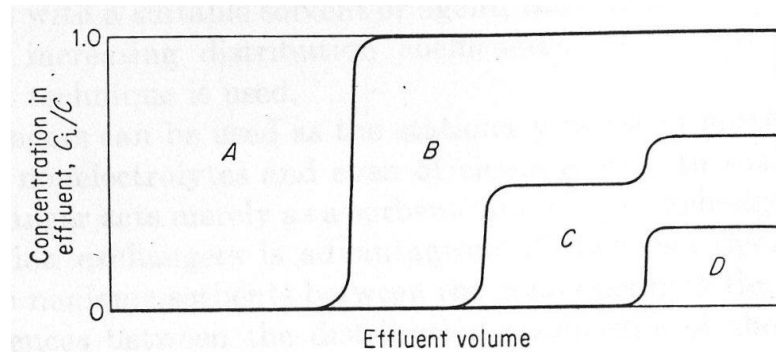
Tasapaino, kinetiikan nopeus ja toimintaolosuhteet vaikuttavat rajakerroksen leveyteen. Kaikki tekijät, jotka leventävät rajakerrosta, loiventavat syntyvän läpäisykäyrän muotoa. Vastaavasti tekijät, jotka kaventavat rajakerrosta jyrkentävät läpäisykäyrää. Suotuisa tasapainoisotermi vastustaa häiriöitä, jotka leventäisivät rajakerrosta. Läpäisykäyrän muoto säilyy tämän johdosta samana liikkueessaan kolonnissa eteenpäin. Epäsuotuisa tasapainoisotermi ei estä näitä häiriöitä, jolloin rajakerros levenee liikkueessaan kolonnissa. (Helfferich 1995)

Kolonnierotuksessa virtausnopeus on usein korkeampi kuin mitä tasapainoon saavuttamiseen vaaditaan ja tämä leventää rajakerrosta. Kuitenkin mitä korkeampi on kinetiikan nopeus, sitä paremmin tasapaino saavutetaan. Tästä syystä rajakerrosta voidaan kaventaa kaikilla keinoilla, joilla kinetiikan nopeutta kasvatetaan ja rajakerroksen liikkuvuutta hidastetaan. Kinetiikan nopeutta voidaan kasvattaa pienellä partikkelikoolla, matalalla ristisilloitusasteella ja kohotetulla lämpötilalla. Näillä toimenpiteillä on kuitenkin myös omat negatiiviset vaikutukset kolonnin toimintaan. Pieni partikkelikoko aiheuttaa painehäviötä, matala ristisilloitusaste kanavoitumista ja kohotettu lämpötila voi aiheuttaa ei-toivottuja sivureaktioita. (Helfferich 1995)

Rajakerroksen liikkuvuutta voidaan hidastaa vähentämällä virtausnopeutta, pienentämällä konsentraatiota ja lisäämällä hartsin tilavuuskapasiteettia. Näiden toimien vaikutuksesta erotukseen kuluva aika kasvaa. Toimet eivät tehoa, jos filmidiffuusio määrää kinetiikan nopeuden, sillä ne vähentävät myös filmidiffuusion nopeutta. Myös kolonnin pakkaamisella ja tasalaatuisella partikkelikoolla on tärkeä merkitys syntyvän läpäisykäyrän muotoon. Huono kolonnin pakkaaminen voi aiheuttaa kanavoitumista. (Helfferich 1995)

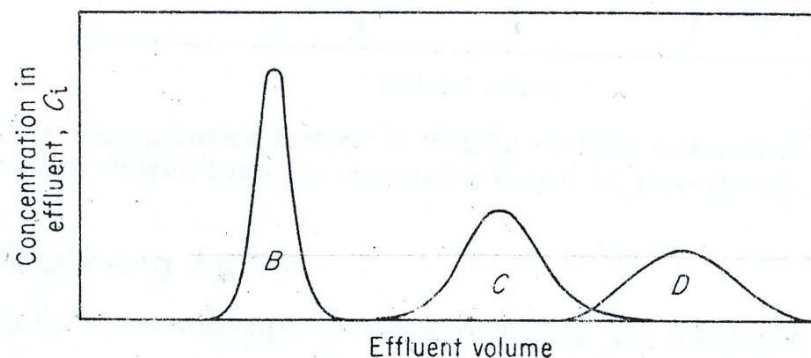
Kolonnierotusta voidaan tutkia eri menetelmien avulla, tärkeimmät näistä ovat eluointi, syrjäyttäminen ja rintamien analysointi. Rintamien analysointi tekniikassa, jota on käytetty kokeellisessa osassa, kolonniin ajetaan jatkuvasti tutkittavaa liuosta. Menetelmässä ei saada erotettua täysin kuin yksi komponentti ja sen jälkeen saadaan tietoa pelkästään komponenttien keskinäisistä suhteista. Kuvassa 4 on esitetty teoreettinen tilanne, jossa kolmikomponenttista liuosta (B C D) ajetaan

kolonnin läpi ja liuos korvaa hartsissa olevan komponentin A. Ensin kolonnista tulee ulos korvattu komponentti A, jonka jälkeen tulee komponentti B. Kun myös komponentti C tekee läpimurron, tulee kolonnista ulos B:n ja C:n seos. Lopulta myös D-komponentti tekee läpimurron, jonka seurauksena ulos tulee kolmen komponentin seosta. Kun hartsin koko kapasiteetti on käytetty, tulee kolonnista ulos alkuperäistä syöttöliuosta. (Helfferich 1995)



Kuva 4. Ulosvirtaavan nesteen konsentraatiohistoria rintamien analysoinnissa (Helfferich 1995).

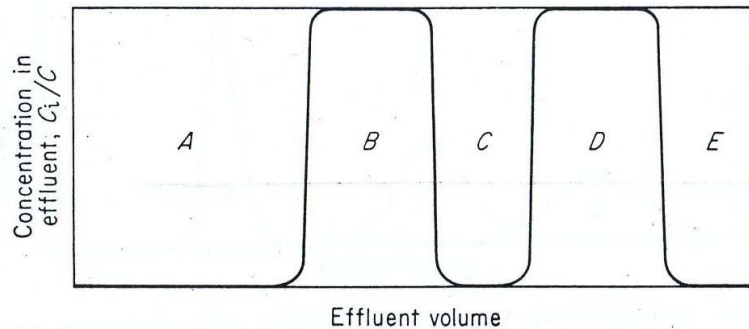
Eluoinnissa kolonniin, jonne on jo ajettu tutkittavaa liuosta, ajetaan liuosta, jonka johdosta kiinnittyneet komponentit liikkuvat kolonnissa. Komponenttien nopeus riippuu niiden selektiivisyysjärjestyksestä. Komponentti, jolle erotusmateriaali on selektiivisiin, tulee ulos kolonnista viimeisenä ja vastaavasti heikoimmin selektiivinen ensimmäisenä. Kuvassa 5 on esitetty ulosvirtaavan nesteen konsentraatiohistoria eluoinnissa. (Helfferich 1995)



Kuva 5. Ulosvirtaavan nesteen konsentraatiohistoria eluoinnissa (Helfferich 1995).

Syrjäyttämässä kolonniin ajetaan tutkittavaa liuosta riittävä määrä, jonka jälkeen kolonnin läpi ajetaan syrjäyttävää komponenttia. Syrjäyttävä komponentti on erotusmateriaalin suhteen selektiivisempi kuin tutkittavan liuoksen komponentit. Täs-

tä syystä se syrjäyttää tutkittavan liuoksen komponentit, jonka johdosta ne taas syrjäyttävät toisensa selektiivisyysjärjestyksessä. Tästä syystä komponentit järjestäytyvät omiksi fraktioiksi. Komponentti, jolle erotusmateriaali on selektiivisin, tulee ulos kolonnista viimeisenä ja vastaavasti heikoimmin selektiivinen ensimmäisenä. Kuvassa 6 on esitetty ulosvirtaavan nesteen konsentraatiohistoria syrjäyttämisessä. (Helfferich 1995)



Kuva 6. Ulosvirtaavan nesteen konsentraatiohistoria syrjäyttämisessä (Helfferich 1995).

## 6 Lämpötilan vaikutus erotuksessa

Mihelicin *et al.* (2003) mukaan lämpötilan vaikutus ioninvaihtoon on monitahoinen ilmiö, sillä se voi vaikuttaa liuoksen ja adsorbentin fysikaalisiin, kemiallisiin ja sähkökemiallisiin ominaisuuksiin. Retention muutosta lämpötilan vaikutuksesta voidaan tutkia van Hoff'in yhtälön (8) avulla. (Paull ja Bashir 2003, Jones ja Nesterenko 1997)

$$\ln k' = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \varphi \quad (8)$$

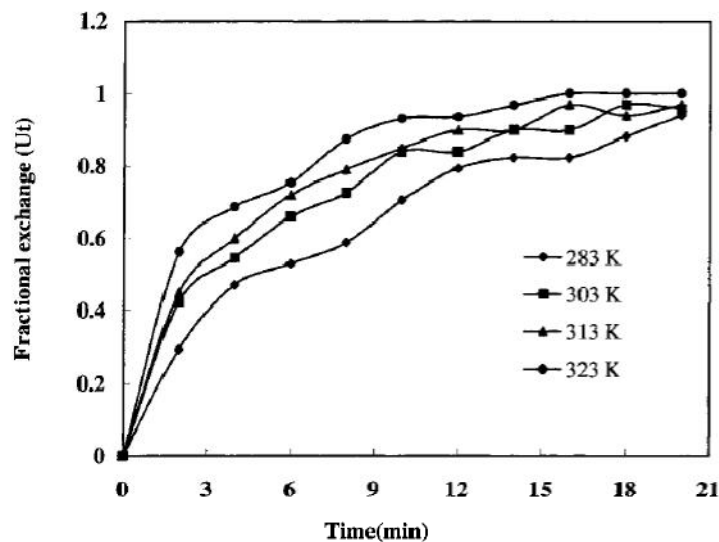
Jossa	$k'$	nopeusvakio, L/(mol s)
	$\Delta H$	entalpia, kJ/mol
	$R$	kaasuvakio, J/(mol K)
	$T$	lämpötila, K
	$\Delta S$	entropia, J/K
	$\varphi$	faasisuhde, -

Perinteisissä ioninvaihtoreaktioissa voidaan olettaa  $\Delta S$  vakioksi, jolloin yhtälö (8) voidaan yksinkertaistaa yhtälön (9) mukaiseksi.

$$\ln k' = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{vakio} \quad (9)$$

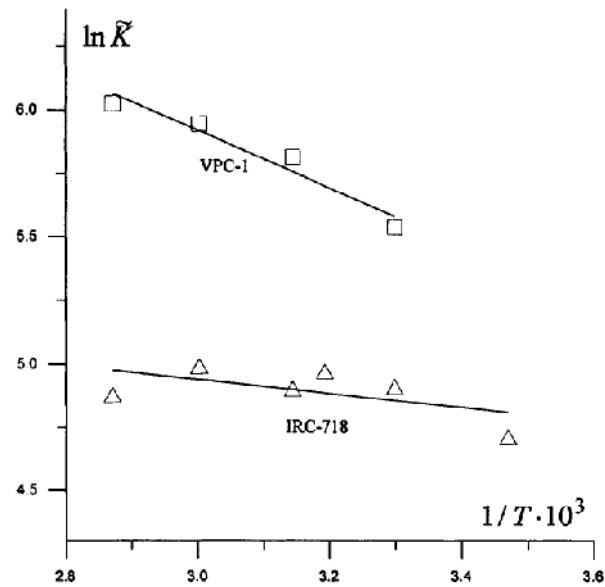
Yhtälön (9) avulla voidaan tehdä sovitukset pisteille  $\ln K$  ja  $1/T$ , jolloin voidaan ratkaista  $\Delta H$ . Jos reaktio on eksoterminen ( $\Delta H < 0$ ), kiinnittyminen hartsiin vähenee lämpötilan kasvaessa ja vastaavasti endoteremiselle reaktiolle kiinnittyminen hartsiin kasvaa. Jones ja Nesterenko (1997) ovat kuitenkin esittäneet, ettei  $\Delta S$  välttämättä aina ole vakio johtuen kelaatin muodostumisesta. Kelaatin muodostuminen voi kasvattaa entropiaa, jonka johdosta Gibbssin vapaa energia pienenee. Gibbssin vapaan energian vähenemisen johdosta taas tasapainovakio kasvaa, joka johtaa retention kasvuun. (Paull ja Bashir 2003, Jones ja Nesterenko 1997)

Agrawal *et al.* (2003) ovat tutkineet lämpötilan vaikutusta kelaatoivan ioninvaihtohartsin (IRC-718) kinetiikkaan  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Na}^{+}$ -ioninvaihdossa. Kuvassa 7 on esitetty kuparin osittainen kiinnittyminen kelaatoivaan ioninvaihtohartsiin eri lämpötiloissa. Kuvasta nähdään, että lämpötilan kasvaessa tasapaino saavutetaan nopeammin.



Kuva 7. Kuparin kiinnittyminen kelaatoivaan ioninvaihtohartsiin Amberlite IRC-718 (Agrawal *et al.* 2003).

Zagorodni *et al.* (1997) ovat tutkineet lämpötilan vaikutusta kelaatoivien ioninvaihtohartsien retention ja selektiivisyyteen  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ -ioninvaihdossa. Hartsien funktionaalisena ryhmänä oli iminodietikkahappo (IRC-718) tai pyridiini-2-kardoksyylihappo (VPC-1). Kuvassa 8 on esitetty van Hoff'in yhtälöön tehty sovitukset, josta voidaan nähdä kiinnittymisen olevan endoterminen molemmilla hartseilla. Retentio siis kasvaa lämpötilan kasvaessa.



Kuva 8. Zagorodni *et al.* tekemä sovitus Van Hoff'n yhtälöön (Zagorodni *et al.* 1997).

Taulukkoon I on koottu Zagorodnin *et al.* (1997) tutkimien hartsien erotuskertoimet kuparin ja sinkin välillä eri lämpötiloissa. Iminodietikkahappo-hartsilla lämpötilan vaikutuksesta erotuskerroin kasvaa ensin, mutta lämpötilaa nostettaessa edelleen se palautuu lähes ennalleen. Pyridiini-2-karboksyylihappohartsin erotuskertoimen arvo taas kasvaa koko lämpötilavälillä, eli kuparia kiinnittyy hartsiin enemmän suhteessa sinkkiin lämpötilan kasvaessa.

Taulukko I. Erotuskertoimien  $\alpha_{Zn}^{Cu}$  arvot kahdelle kelatoivalle ioninvaihtohartsille (Zagorodni *et al.* 1997).

Lämpötila, °C	IRC-718	VPC-1
15	110	153
30	129	242
40	134	-
45	123	307
60	129	337
75	111	352

2-aminometyylipyridiinin (AMP) ja kuparin sekä nikkelin muodostamien kompleksien muodostumisvakioiden on havaittu pienenevän lämpötilan kasvaessa. Taulukossa II on esitetty Goldbergin ja Ferneliuksen mittaamat muodostumisvakiot. (Goldberg ja Fernelius 1959)



Taulukko II. Lämpötilan vaikutus 2-(aminometyyli)pyridiinin ja  $\text{Cu}^{2+}$ - ja  $\text{Ni}^{2+}$ -ionien muodostamien kompleksien muodostumisvakioihin  $n$  = koordinaatioluku (Goldberg ja Fernelius 1959).

Ioni	n	log $K_n$			
		10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$\text{Cu}^{2+}$	1	$9,90 \pm 0,12$	$9,64 \pm 0,05$	$9,45 \pm 0,08$	$9,17 \pm 0,07$
	2	$8,26 \pm 0,02$	$7,98 \pm 0,03$	$7,80 \pm 0,04$	$7,58 \pm 0,02$
$\text{Ni}^{2+}$	1	$7,49 \pm 0,04$	$7,23 \pm 0,02$	$7,09 \pm 0,025$	$6,86 \pm 0,025$
	2	$6,56 \pm 0,10$	$6,32 \pm 0,025$	$6,08 \pm 0,09$	$5,87 \pm 0,12$
	3	$5,31 \pm 0,10$	$5,07 \pm 0,04$	$4,95 \pm 0,05$	$4,66 \pm 0,025$

Lämpötilalla voi olla vaikutusta myös reaktion stoikiometriaan, sillä se voi muuttaa syntyvän kompleksin koordinaatiolukua. Arjoranta ja Pinoniemi (2009) ovat tutkineet lämpötilan vaikutusta liukoisen AMP:n (CuWRAM:n funktionaalisen ryhmän) ja nikkelin sekä kuparin muodostamiin komplekseihin. Lämpötilan ei havaittu vaikuttavan pH:ssa 3,5 kompleksin koordinaatiolukuun sillä kaikissa mitauslämpötiloissa (25 °C, 60 °C, 90 °C) muodostui AMP:n sekä nikkelin että kuparin välille kompleksi 1:1. Sen sijaan pH:n nosto viiteen muutti kompleksinmuodostumista siten että nikkeli kiinnittyi puoleentoista AMP:tä.

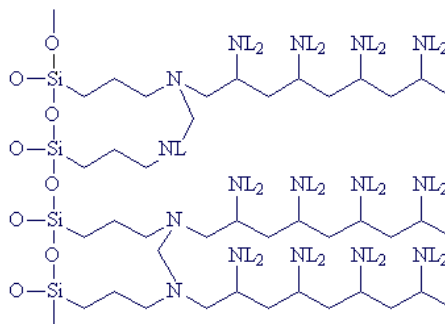
## KOKEELLINEN OSA

### 7 Koejärjestelyt

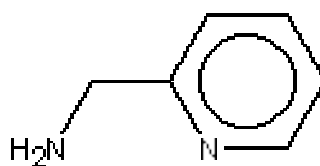
Kokeellinen osa koostuu erotusmateriaalilla panosreaktorissa tehdyistä kinetiikkakokeista rikkihapon kanssa sekä synteettisellä  $\text{CuSO}_4$ -liuoksella ja autenttisella  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksella ajetuista kolonnikokeista. Kokeiden tarkoituksena oli tutkia lämpötilan vaikutusta kinetiikkaan sekä syntyviin läpäisykäyriin.

#### 7.1 Erotusmateriaali ja kemikaalit

Työssä käytettävän erotusmateriaalin CuWRAM:n pintakerroksen molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 9 ja sen sisältämän funktionaalisen ryhmän molekyyli rakenne kuvassa 10. Kuten kuvista nähdään, erotusmateriaalilla on silakapolyamiinirunko, jossa funktionaalisenä ryhmänä on 2-aminometyylipyridiini. Taulukossa III on esitetty CuWRAM:n fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. CuWRAM kestää lämpötilaa  $110\text{ C}^\circ$ :een asti ja toimii pH-alueella 0,3–5. (Äikäs 2005, Sirola *et al.* 2008, Juopperi 2003, Purity Systems 2009)



Kuva 9. CuWRAM:n rakenteen periaatekuva. Funktionaalisenä ryhmänä on 2-aminometyylipyridiini (L) (Äikäs 2005).



Kuva 10. 2-aminometyylipyridiinin rakennekaava (NIST 2010).

Taulukko III. CuWRAM:n ominaisuuksia (Sirola *et al.* 2008).

Ominaisuus	CuWRAM
Keskimääräinen partikkelikoko, $\mu\text{m}$	229 $\pm$ 51
Ominaispinta-ala, $\text{m}^2/\text{g}$	122 $\pm$ 2
BJH huokosen tilavuus, $\text{mL}/\text{g}$	0,39
Keskimääräinen huokosen koko, $\text{nm}$	10,6
Tiheys, $\text{g}_{\text{kuiva adsorbentti}}/\text{mL}_{\text{paisunut adsorbentti}}$	0,69
Partikkelin sisäinen huokoisuus, -	0,4
Typpipitoisuus, $\text{mmol}/\text{g}$	4,5

CuWRAM:n selektiivisyysjärjestys on Äikkään (2005) mukaan pH:ssa 3,5 ja huoneen lämpötilassa  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Zn}$  määritettynä Langmuirin adsorptioisotermin avulla. Kapasiteetit olivat kuparille 54  $\text{mg}/\text{g}_{\text{CuWRAM}}$ , nikkeliille 44  $\text{mg}/\text{g}_{\text{CuWRAM}}$ , kadmiumille 36  $\text{mg}/\text{g}_{\text{CuWRAM}}$ , koboltille 27  $\text{mg}/\text{g}_{\text{CuWRAM}}$  ja sinkille 15  $\text{mg}/\text{g}_{\text{CuWRAM}}$ . Kuparin havaittiin sitoutuvan hartsiin voimakkaammin kuin muut metallit. Tässä työssä ionit kilpailevat yhtä aikaa samoista vapaista paikoista ja näiden vuorovaikutusten johdosta selektiivisyysjärjestys ja kapasiteetit saattavat poiketa Äikkään (2005) tuloksista.

Työssä käytetyn autenttisen sinkkisulfaattiliuoksen sisältämien ionien konsentraatiot on esitetty taulukossa IV. Taulukkoon V on koottu kokeissa käytettyjen kemikaalien laadut ja valmistajat. Kaikki liuokset valmistettiin ionivaihdettuun veteen ja kolonnikokeissa käytetyistä liuoksista poistettiin ilma alipaineen avulla.

Taulukko IV. Autenttisen sinkkisulfaattiliuoksen sisältämien ionien konsentraatiot.

ioni	Ca	Cd	Co	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
c, $\text{mg}/\text{L}$	136,5	224,8	15,8	17520	6900	4610	18,1	4,3	167900

Taulukko V. Työssä käytettyjen kemikaalien laadut ja valmistajat.

Kemikaali	Laatu	Valmistaja
Autenttinen $\text{ZnSO}_4$ -liuos		Boliden Kokkola
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	<i>pro analysis</i>	Sigma-Aldrich
95–97 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	<i>pro analysis</i>	Merck
Kuparivapaa $\text{ZnSO}_4$ -liuos		Boliden Kokkola
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	<i>pro analysis</i>	Riedel-de Haën
CuWRAM		Purity Systems Inc.

## 7.2 Hartsin esikäsittely

Hartsin saamiseksi emäsmuotoon se esikäsiteltiin lasikolonissa ajamalla kolonin läpi 2 M rikkihappoa, kunnes ulostulevan liuoksen pH oli alle yksi. Tämän

jälkeen se pestiin yhdellä petitilavuudella ionivaihdettua vettä ja vaihdettiin emäsmuotoon 4 M ammoniakilla. Lopuksi hartsi vielä pestiin ionivaihdetulla vedellä ja sitä Soxhlett-utettiin metanolilla kaksi vuorokautta. Metanoli vaihdettiin kerran Soxhlett-uuton aikana.

Uuton jälkeen happo-emäskäsittely 2 M rikkihapolla ja 4 M ammoniakilla toistettiin lasikolonissa kaksi kertaa. Happo-emäskäsittelyjen välillä hartsia huuhdeltiin yhdellä petitilavuudella ionivaihdettua vettä ja käsittelyn lopuksi sitä huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä yhden tunnin ajan. Hartsi seulottiin 125 µm:n seulalla ja kuivattiin sen jälkeen yön yli 60 °C:ssa vakuumiuunissa. Kinetiikkakokeissa käytetty hartsi jätettiin esikäsittelyssä emäsmuotoon ja kolonniajoissa happomuotoon.

### 7.3 Kinetiikkamittaukset

CuWRAM:n ja rikkihapon välinen kinetiikka määritettiin neljässä eri rikkihappokonsentraatiossa (0,1 mmol/L, 0,8 mmol/L, 4 mmol/L ja 10 mmol/L) kolmelle eri lämpötilalle (25 °C, 60 °C, 90 °C). Kokeet suoritettiin termostoidussa panosreaktorissa, jossa oli lasisekoitin, jonka nopeus säädettiin lukemaan 800 rpm:n *Kinematica RE16* mittarin avulla. pH-arvot tallennettiin *TIM 856 Titration managerin* avulla koko kokeen ajalta.

Kokeiden suoritus oli seuraavanlainen; ensin 500 mL 0,667 M NaSO<sub>4</sub> annettiin termostoitua haluttuun lämpötilaan, jonka jälkeen lisättiin 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neljässä erässä siten että saatiin haluttu rikkihappokonsentraatio aikaan. Lisäysten avulla suoritettiin sisäinen kalibrointi. Tämän jälkeen lisättiin noin 0,5 g kuivattua emäsmuotoista hartsia. Mittauksen annettiin jatkua niin kauan kunnes näyte oli tasapainossa.

### 7.4 Kolonniajot

Kaikki läpäisykäyrät ajettiin samalla laitteistolla ja työn suoritustavat vastasivat toisiaan. Muuttuvat ajoparametrit on esitetty Taulukossa VI. Kolonni ja syöttöliuokset termostoitettiin lämpötilaan (T<sub>1</sub>) *Memmert Modell 500* -uunissa. Kolonniin pakattiin 10,6270 g hartsia ja säätöliuoksen (I<sub>s</sub>) avulla etsittiin säätöarvot pumpusta *Masterflex L/S Computer Drive*, joka tuotti halutun virtausnopeuden. Jos säätöliuos ei ollut ionivaihdettua vettä, ajettiin kolonnin läpi 10 petitilavuutta 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ja tämän jälkeen 10 petitilavuutta ionivaihdettua vettä. Virtausnopeuden seuraimiseksi joka kymmenes koeputki mitattiin sekä tyhjänä että näytteen kanssa. Pumppu oli sijoitettu uunin ulkopuolelle samoin kuin näytteenkeräin *Lincoln Nebraskaan foxy*.

Itse läpäisykäyrän ajo sujui seuraavasti; latausliuosta ( $l_1$ ) ajettiin kolonnin läpi virtausnopeudella ( $v_1$ ) petitilavuus (BV). Näytteenkeräin keräsi kutakin näytettä ajan ( $t_1$ ), jonka jälkeen uunin annettiin jäähtyä takaisin 25 °C:een. Tämän jälkeen ajettiin ionivaihdettua vettä 10 petitilavuutta virtausnopeudella 4 mL/min, näytteenkeräimen kerätessä kutakin näytettä 2 min ajan. Ajoa jatkettiin ajamalla 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 petitilavuutta virtausnopeudella 4 mL/min, näytteenkeräimen kerätessä näytettä ajan  $t_r$ . Lopuksi kolonnista ajettiin vielä ionivaihdettua vettä 10 petitilavuutta virtausnopeudella 4 mL/min ja kutakin näytettä kerättiin 2 min.

Taulukko VI. Läpäisykäyrien ajoparametrit.

T <sub>1</sub> , °C	l <sub>s</sub>	l <sub>1</sub>	v <sub>1</sub> , mL/min	BV	t <sub>1</sub> , min	t <sub>r</sub> , min
25	10,2 mM CuSO <sub>4</sub>	Ionivaihdettu vesi	4	124,5	2	2
60	10,2 mM CuSO <sub>4</sub>	Ionivaihdettu vesi	4	75	2	1
25	Autenttinen ZnSO <sub>4</sub> -liuos	Autenttinen ZnSO <sub>4</sub> -liuos	8	27	1	1
60	Autenttinen ZnSO <sub>4</sub> -liuos	Autenttinen ZnSO <sub>4</sub> -liuos	8	24,6	1	1
90	Autenttinen ZnSO <sub>4</sub> -liuos	Autenttinen ZnSO <sub>4</sub> -liuos	8	24,6	1	1
25	Kuparivapaa ZnSO <sub>4</sub> -liuos	Kuparivapaa ZnSO <sub>4</sub> -liuos	4	50	2	1

Saaduista näytteistä mitattiin pH:t *pH-Meter CG840*:lla. Kuparisulfaattiliuosten kuparipitoisuudet määritettiin spektrofotometrillä *Hewlett-Packard 8453 UV-VIS*. Kalibrointiliuosten konsentraatiot olivat 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 300 mg/L, 600 mg/L ja 1000 mg/L. Absorbanssit otettiin ylös aallonpituuksilta 810 nm ja 660 nm, sen lisäksi tallennettiin näytteen spektrit aallonpituusalueelta 190–1000 nm. Muiden ajojen metallipitoisuudet määritettiin plasma emissio spektroskoopilla *Iris Intrepid II XDL ICP-AES*.

## 8 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tulokset jakaantuvat kahteen eri osioon kinetiikkamittausten ja kolonniajojen tuloksiin. Kinetiikkamittauksista määritettiin osittainen kiinnittyminen ajan suhteen. Kolonniajoista määritettiin sekä läpäisykäyrät että eluointipiikit, lisäksi eluointipiikeistä määritettiin hartsin kokonaiskapasiteetit.

### 8.1 Kinetiikan tulokset

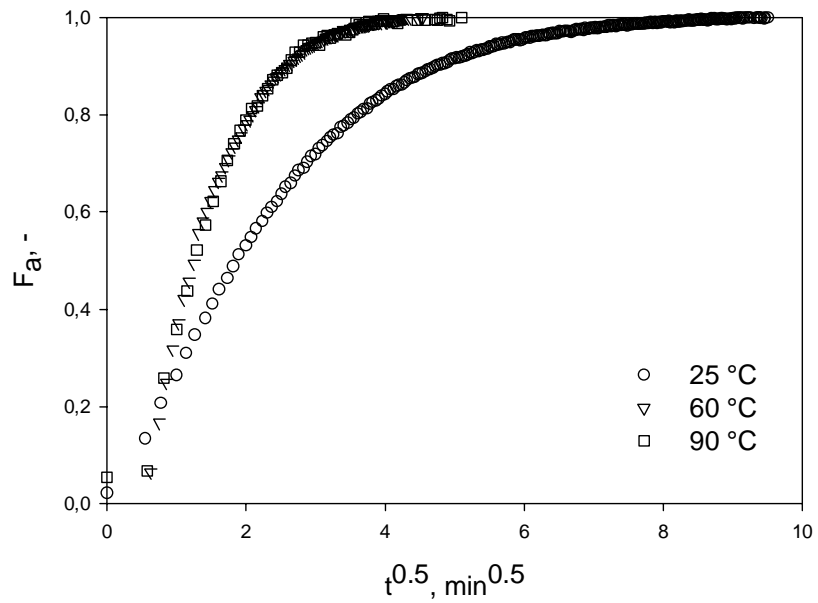
Kinetiikkamittauksista saaduista mittaustuloksista laskettiin osittainen kiinnittyminen yhtälön (10) avulla (Sirola *et al.* 2007).

$$F_a = \frac{Q_i(t) - Q_i^0}{Q_i^\infty - Q_i^0} \quad (10)$$

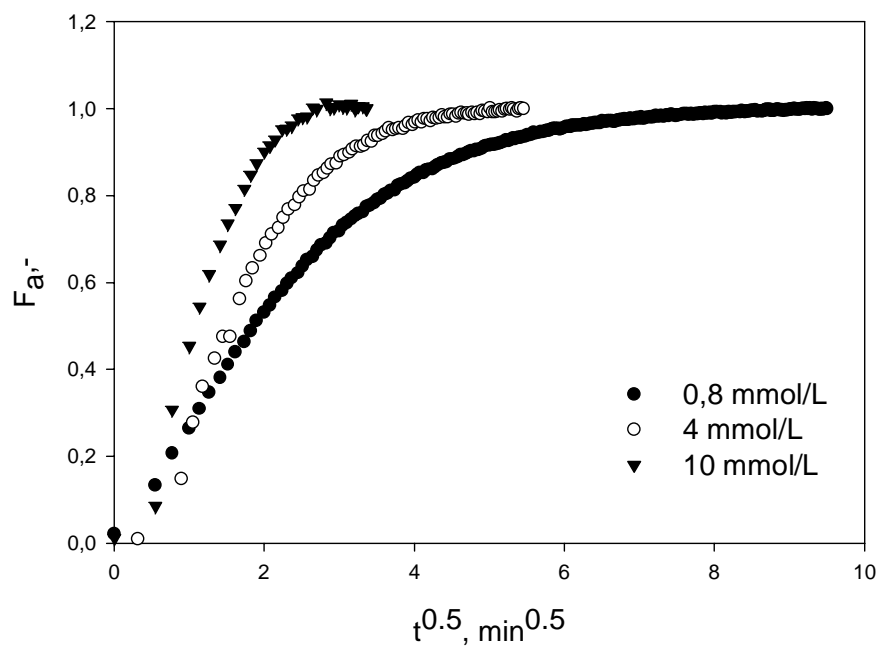
jossa

$F_a$	osittainen kiinnittyminen, -
$Q_i(t)$	kiinnittynyt määrä hetkellä t, mol/g <sub>harts</sub>
$Q_i^0$	kiinnittynyt määrä hetkellä t=0, mol/g <sub>harts</sub>
$Q_i^\infty$	kiinnittynyt määrä tasapainossa, mol/g <sub>harts</sub>

Kuvassa 11 on esitetty lämpötilan vaikutus hartsin kinetiikkaan rikkihappokonsentraation ollessa 0,8 mmol/L. Lämpötilan nosto 25 °C:sta 60 °C:een kasvattaa kinetiikan nopeutta, jolloin tasapaino saavutetaan noin 30 minuuttia nopeammin. Lämpötilan nostaminen edelleen 90 °C:een ei nopeuta kinetiikkaa havaittavasti. Kuvaan 12 on koottu lämpötilassa 25 °C tehdyt hartsin kinetiikat rikkihappokonsentraatioiden ollessa 0,8 mmol/L, 4 mmol/L ja 10 mmol/L. Rikkihappokonsentraation kasvaessa kinetiikka nopeutuu. Rikkihappokonsentraatiossa 0,8 mmol/L tasapaino saavutetaan 81 minuutissa, kun 4 mmol/L 45 minuuttia nopeammin ja 10 mmol/L 65 minuuttia nopeammin kuin 0,8 mmol/L.



Kuva 11. CuWRAM:n kinetiikka lämpötiloissa 25 °C, 60 °C ja 90 °C rikkihappokonsentraation ollessa 0,8 mmol/L.



Kuva 12. CuWRAM:n kinetiikka rikkihappokonsentraatioissa 0,8 mmol/L, 4 mmol/L ja 10 mmol/L lämpötilassa 25 °C.

## 8.2 Koloniajosten tulokset

Yhtälössä (10) on esitetty petitilavuuden laskemiseen käytetty yhtälö. Yhtälön (10) lisäksi petitilavuuksien laskemisessa on huomioitu virtausnopeuden muutok-

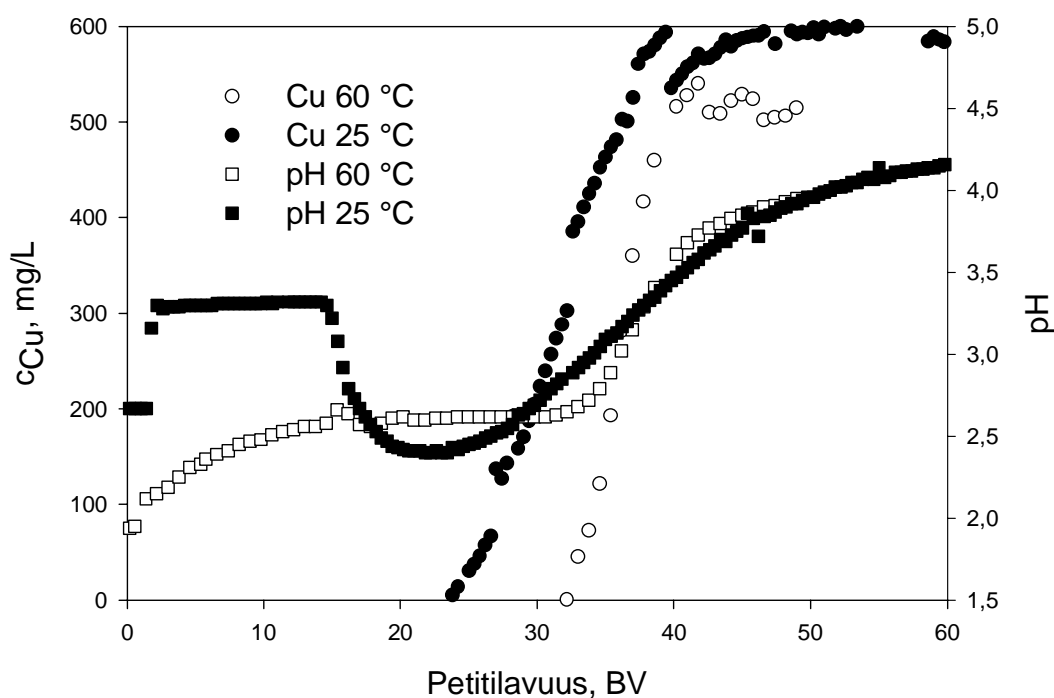
set kokeen aikana. Laitteiston letkutilavuus oli 20,67 mL ja hartsipedin tilavuus 20 mL.

$$BV = \frac{t\dot{V} - V_0}{V_{peti}} \quad (10)$$

jossa	$BV$	petitilavuus, -
	$t$	aika, min
	$\dot{V}$	virtausnopeus, mL/min
	$V_0$	letkutilavuus, mL
	$V_{peti}$	hartsipedin tilavuus, mL

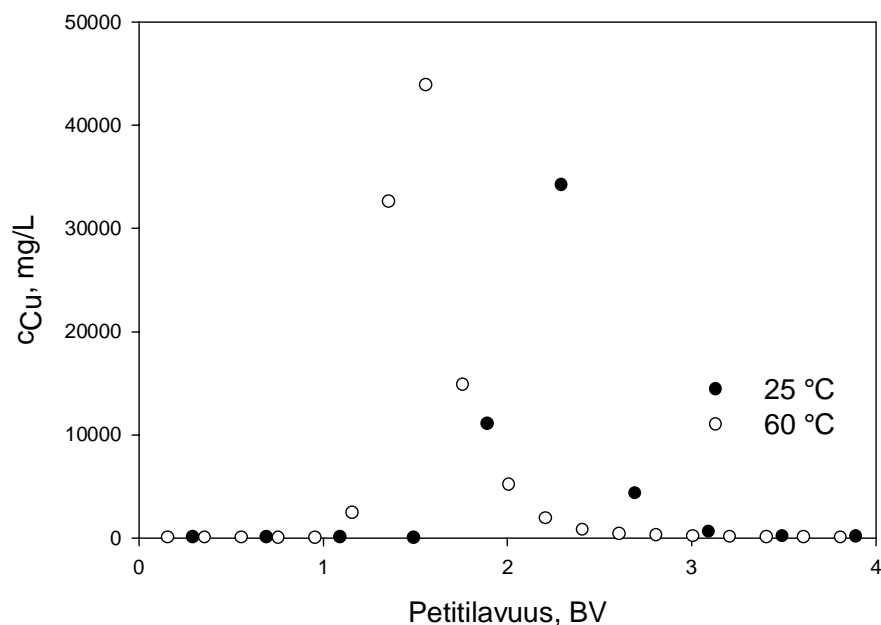
### 8.2.1 Synteettisen $\text{CuSO}_4$ -liuoksen läpäisykäyrät ja eluointipiikit

Kuvassa 13 on esitetty 10,2 mM  $\text{CuSO}_4$ :lla tehtyjen kolonniajojen läpäisykäyrät virtausnopeudella 4 mL/min lämpötiloissa 25 °C ja 60 °C. Kuparisulfaattiliuos sisälsi myös 0,6667 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Lämpötilan nosto siirtää läpäisyn tapahtumakoh-  
taa 23 BV:stä 31 BV:een, jos kyseistä kolonnia käytettäisiin kuparin talteenottoon, käsiteltävän liuoksen määrää voitaisiin kasvattaa lähes 35 %:lla. Hartsista syrjäytyvän rikkihapon määrä laskee läpäisyn aikana ja tämä havaitaan pH:n kasvuna. Kuvassa 14 on esitetty tehtyjen kuparisulfaattiliuos ajojen eluointipiikit, kupari saadaan eluotua hartsista terävänä piikkinä käyttämällä 5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Kuva 13. Kuparisulfaattiliuoksen läpäisykäyrät virtausnopeudella 4 mL/min.

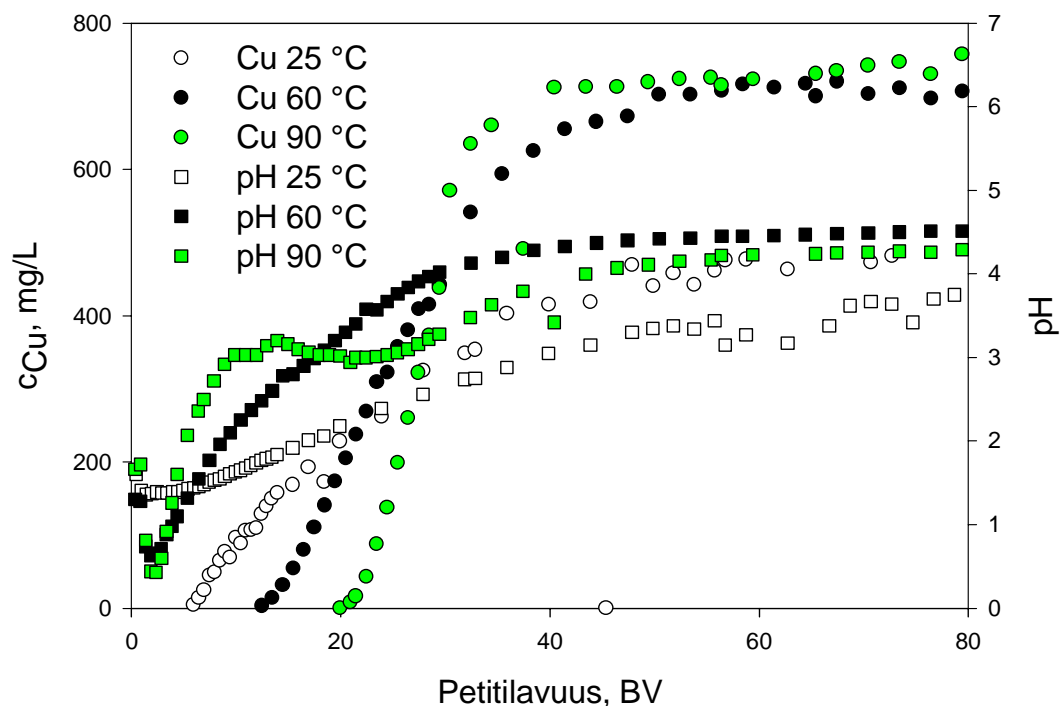




Kuva 14. Kuparisulfaattiliuos ajojen eluoinnit 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:llä 25 °C:ssa.

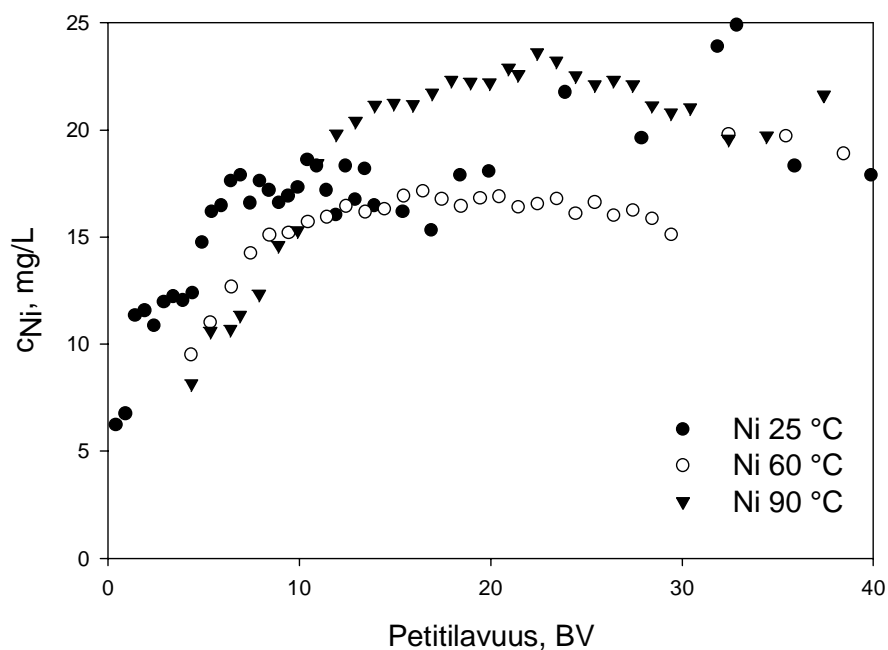
### 8.2.2 Autenttisen ZnSO<sub>4</sub>-liuoksen läpäisykäyrät ja eluointipiikit

Läpäisykäyriä arvioitaessa on otettava huomioon, että autenttisen ZnSO<sub>4</sub>-liuoksen viskositeetti oli korkea lämpötilassa 25 °C. Viskositeetista johtuen virtausnopeus laski voimakkaasti kokeen aikana, kun letkun kiristys löystyi. Kuvaan 15 on koottu autenttisella ZnSO<sub>4</sub>-liuksella määritetyt kuparin läpäisykäyrät. Läpäisyn tapahtumakohta siirtyy myöhemmäksi 5,4 BV:stä 11,4 BV:een nostettaessa lämpötilaa 25 °C:sta 60 °C:een. Nostettaessa lämpötilaa edelleen 90 °C:een läpäisyn tapahtumakohta on 18,9 BV:ssä. Käsiteltävän liuoksen määrä olisi tällöin 3,5-kertainen verrattuna 25 °C:ssa tehtävään erotukseen ja 1,6-kertainen verrattuna 60 °C:ssa tehtävään erotukseen. Kuparisulfaattiliuksella havaittu pH:n ja läpäisyn välinen yhteys ei ole yhtä selkeä autenttisella ZnSO<sub>4</sub>-liuksella. Kuitenkin pH:n voidaan havaita kasvavan läpäisyn edetessä, mutta itse läpäisyn ajoittumista ei voi havaita pH:n avulla kaikissa suoritetuissa kolonnikoikeissa.

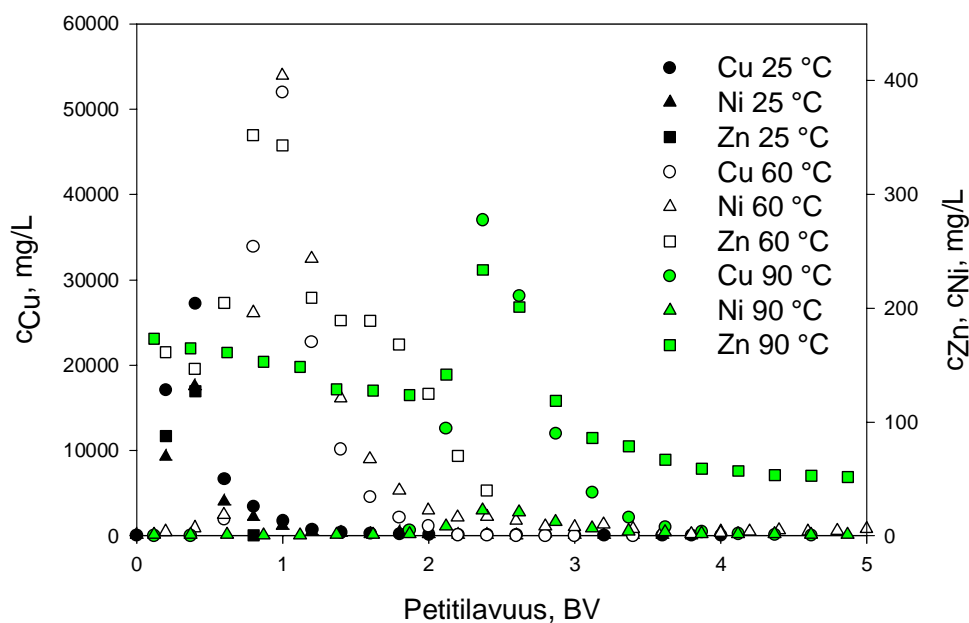


Kuva 15. Autenttisen  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksen kuparin läpäisykäyrät virtausnopeudella 8 mL/min.

Kuvassa 16 on autenttisella  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksella määritetyt nikkelin läpäisykäyrät. Nikkelin läpäisykäyrästä havaitaan, ettei lämpötilan nostolla ole merkittävää vaikutusta nikkelin läpäisyyn, vaan se on välitön kaikissa määritetyissä lämpötiloissa. Läpäisykäyrissä (60 °C ja 90 °C) nikkelin pitoisuus kasvaa hetkellisesti kuparin läpäisyn aikana ja tasaantuu sitten. Hartsin kykenee erottamaan osan  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksen nikkelistä, mutta kupari syrjäyttää sen jolloin ulostulevan nikkelin pitoisuus hetkellisesti kasvaa. Sama ilmiö voi tapahtua myös 25 °C:ssa mutta sitä ei kyetä havaitsemaan johtuen nikkelpitoisuuden heittelemisestä. Kuvassa 17 on koottu autenttisella  $\text{ZnSO}_4$ -liuoksella tehtyjen ajojen eluointipiikit. Metallit saadaan eluotua hartsista terävinä piikkeinä 5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :lla, jotka ajoittuvat neljän ensimmäisen petitilavuuden ajalle.

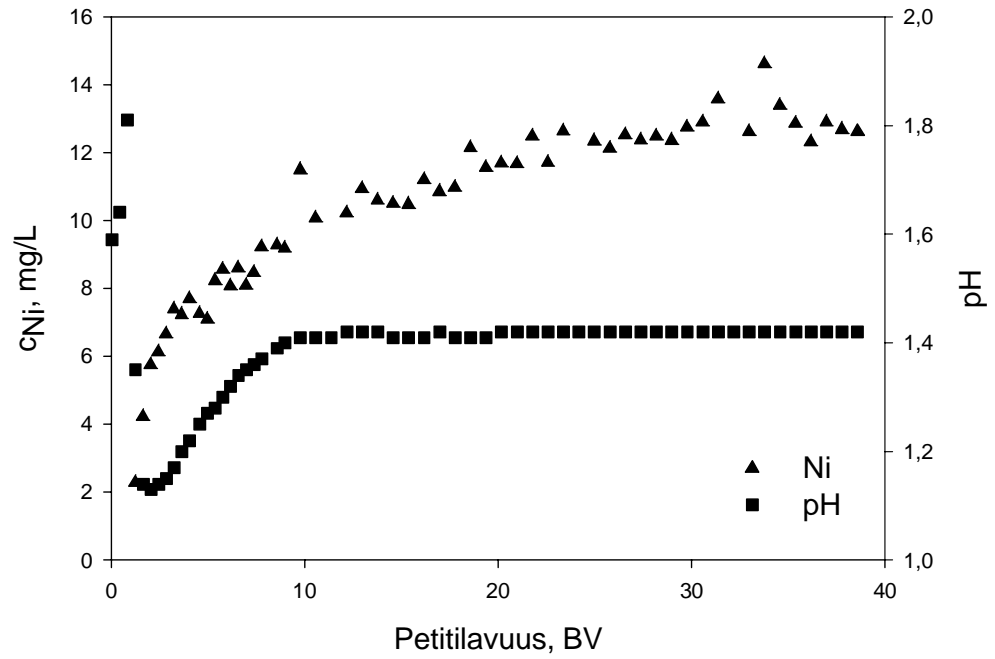


Kuva 16. Autenttisen  $ZnSO_4$ -liuoksen nikkelin läpäisykäyrät virtausnopeudella 8 mL/min.

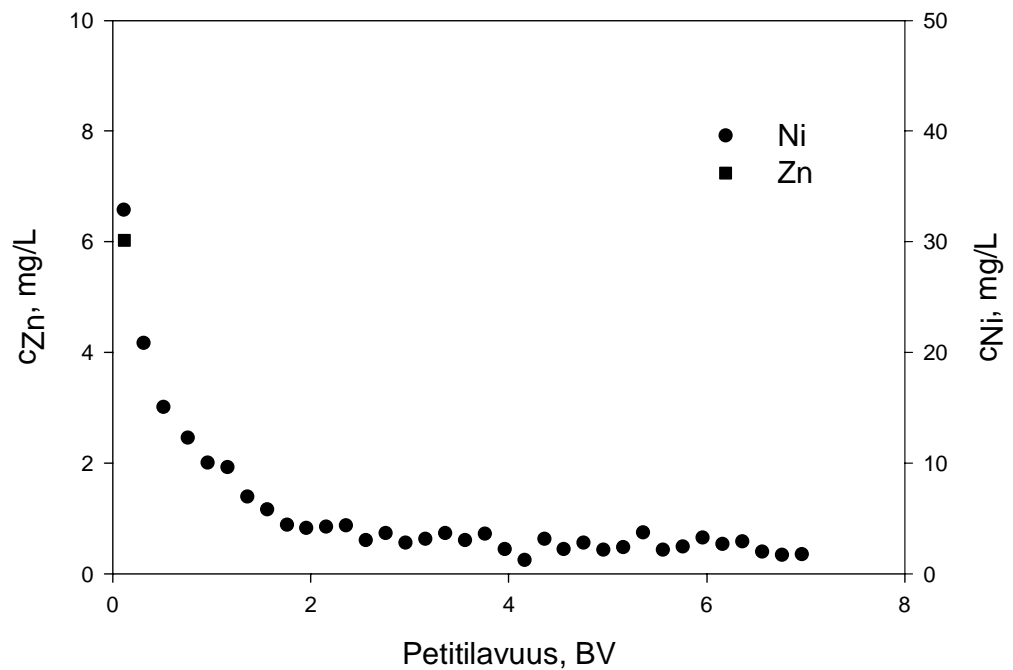


Kuva 17. Autenttisella  $ZnSO_4$ -liuoksella tehtyjen ajojen eluointipiikit.

Kuvassa 18 on esitetty kuparia sisältämätön  $ZnSO_4$ -liuoksen läpäisykäyrä 25 °C:ssa ja siitä nähdään, ettei CuWRAM:n erotuskyky riitä nikkelin erottamiseen, vaikka kupari olisikin erotettu liuoksesta. Kuvassa 19 on esitetty kyseisen ajon eluointipiikki, josta nähdään erotusmateriaalin sitovan nikkeliä heikosti.



Kuva 18. Kuparia sisältämättömän  $ZnSO_4$ -liuoksen nikkelin läpäisykäyrä  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa virtausnopeudella  $4\text{ mL/min}$ .



Kuva 19. Kuparia sisältämättömän  $ZnSO_4$ -liuoksen eluointi  $5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ :llä  $25\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa.

### 8.2.3 Eluointiipiikeistä määritetyt kapasiteetit

Taulukosta VII nähdään, että lämpötila vaikutti kokonaiskapasiteettiin autenttisella ZnSO<sub>4</sub>-liuoksella, mutta pysyi lähes samana synteettisellä CuSO<sub>4</sub>-liuoksella suoritetuissa ajoissa. Lämpäisystä määritettyä kapasiteettia lämpötilan nosto kasvatti synteettisellä CuSO<sub>4</sub>-liuoksella että autenttisella ZnSO<sub>4</sub>-liuoksella suoritetuissa ajoissa. Taulukosta VIII voidaan havaita, että CuWRAM:n kapasiteetit nikkelille ja sinkille ovat hyvin vaatimattomat suoritetuissa ajoissa.

Taulukko VII. Eluointiipiikeistä määritetyt kokonaiskapasiteetit kuparille ja läpäisyn pettilavuus.

Ajoliuos	T, °C	Kokonais- kapasiteetti mequiv/g <sub>CuWram</sub>	Läpäisy, BV
Synteettinen	25	0,68	23,4
CuSO <sub>4</sub> -liuos	60	0,61	31,4
Autenttinen	25	0,69	5,4
ZnSO <sub>4</sub> -liuos	60	1,65	11,4
	90	1,27	18,9

Taulukko VIII. Eluointiipiikeistä määritetyt kokonaiskapasiteetit nikkelille ja sinkille.

Ajoliuos	T, °C	Nikkeli, mequiv/g <sub>CuWram</sub>	Sinkki, mequiv/g <sub>CuWram</sub>
Autenttinen	25	0,37	0,25
ZnSO <sub>4</sub> -liuos	60	0,02	0,04
	90	0,00	0,05
Kuparia sisältämätön ZnSO <sub>4</sub> -liuos	25	0,01	0,16

## 9 Yhteenveto ja johtopäätökset

Työssä on tutkittu lämpötilan vaikutusta silikarunkoisella 2-aminometyylipyridiini funktionalisoidulla kelatoivalla adsorbentilla suoritettavaan kolonnierotukseen. Lämpötilan vaikutuksen tutkimiseksi suoritettiin rikkihapon ja CuWRAM:n välisiä kinetiikkakokeita sekä synteettisellä ja autenttisella sulfaattiliuoksella koloniajoja lämpötiloissa 25 °C, 60 °C ja 90 °C.

Lämpötilan vaikutuksesta kelatoivan adsorbentin ja rikkihapon välinen tasapaino saavutettiin 60 °C:ssa noin kolme kertaa nopeammin kuin 25 °C:ssa. Lämpötilan nosto 90 °C:een ei muuttanut kinetiikan nopeutta havaittavasti. Rikkihappokon-

sentraation kasvattamisen havaittiin nopeuttavan adsorbenttin ja rikkihapon välistä kinetiikkaa merkittävästi mitatuilla konsentraatioilla.

Kuparinläpäisykäyrien havaittiin jyrkentyvän lämpötilan noston seurauksena niin autenttisella kuin synteettisellä sulfaattiliuoksella. Tämän voidaan olettaa johtuvan kinetiikan nopeuden kasvun ja autenttisella sulfaattiliuoksella myös viskositeetin laskun vaikutuksesta. Kinetiikan nopeuden kasvu pitäisi tarkastaa vielä erillisillä erotusmateriaalin ja kuparin välisillä kinetiikkakokeilla. Lämpötilan vaikutuksesta hartsin kuparikapasiteetti ei muuttunut synteettisellä sulfaattiliuoksella, mutta autenttisella sulfaattiliuoksella se vaihteli. Tälläkin on oma vaikutuksensa kuparin läpäisykäyriin, mutta oletettavasti ei kovinkaan suuri, sillä kapasiteetti pieneni korkeammassa lämpötilassa ja kuitenkin läpäisyn tapahtumakohta siirtyi myöhemmäksi.

Nikkelin läpäisykäyrään lämpötilan nostolla ei ollut havaittavaa muutosta, vaan se alkoi läpäistä kolonnia jo aivan alussa kaikissa lämpötiloissa. Kuparin myös havaittiin syrjäyttävän hartsin kiinnittävää nikkeliä. Hartsin kapasiteetti sinkille on hyvin vaatimaton. Tämä on erotuksen kannalta positiivinen asia, koska tuotetta ei poisteta liuoksesta. Erotusmateriaali ei kuitenkaan sovellu kuparin ja nikkelin samanaikaiseen erottamiseen tutkitusta  $ZnSO_4$ -liuoksesta.

## LÄHDELUETTELO

Agrawal, A., Sahu, K.K. 2005, "Influence of Temperature on the Exchange of Alkaline Earth and Transition Metals on Iminodiacetate Resin", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 23, no. 2, pp. 265.

Agrawal, A., Sahu, K.K., Rawat, J.P. 2003, "Kinetic Studies on the Exchange of Bivalent Metal Ions on Amberlite IRC-718—An Iminodiacetate Resin", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 21, no. 5, pp. 763.

Arjoranta, R., Pinoniemi, S. 2009, *Lämpötilan vaikutus nikkelin erottamiseen ke-latoivilla adsorbenteilla*, laboratoriotyö, Lappeenranta.

Goldberg, D.E., Fernelius, W.C. 1959, "A thermodynamic study of some coordination complexes of metal ions with diprotic nitrogen compounds containing one heterocyclic nitrogen atom.", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, pp. 1246–1249.

Habashi, F. 1999, *Textbook of hydrometallurgy*, Quebec, Metallurgie Extractive Quebec.

Helferich, F. 1995, *Ion exchange*, 1st edn, McGraw-Hill, Canada.

Ivanov, V.A., Gorshkov, V.I., Timofeevskaja, V.D., Drozdova, N.V. 1998, "Influence of temperature on ion-exchange equilibrium accompanied by complex formation in resins", *Reactive and Functional Polymers*, vol. 38, no. 2-3, pp. 205–218.

Jones, P., Nesterenko, P.N. 1997, "High-performance chelation ion chromatography: A new dimension in the separation and determination of trace metals", *Journal of Chromatography A*, vol. 789, no. 1-2, pp. 413–435.

Juopperi, P. 2003, *Arvometallien selektiivinen erottaminen kloridiliuoksista*, Lappeenranta, Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Leinonen, H. 1999, *Removal of Harmful Metals from Metal Plating Waste Waters Using Selective Ion Exchangers*, University of Helsinki, Faculty of Science, Department of Chemistry.

LeVan, M.D., Carta, G. 2008, "Adsorption and ion exchange" in *Perry's chemical engineers' handbook.*, eds. R.H. Perry & D.W. Green, 8th edn, New York :, McGraw-Hill, pp. 16-1–69.

Mihelic, I., Podgornik, A., Koloini, T. 2003, "Temperature influence on the dynamic binding capacity of a monolithic ion-exchange column", *Journal of Chromatography A*, vol. 987, no. 1-2, pp. 159–168.

NIST, National Institute of Standards and Technology 2-Pyridinemethanamine, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?StrSearch=58888&Type=Struct&Units=SI&Mask=0>, 20.1.2010.

Outola, P., Leinonen, H., Ridell, M., Lehto., J. 2001, "Acid/base and metal uptake properties of chelating and weak base resins", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 19, no. 4, pp. 743.

Paull, B., Bashir, W. 2003, "Non-trivial temperature effects on the cation exchange chromatography and chelation ion chromatography of metal ions", *Analyst*, vol. 128, no. 4, pp. 335–10.

Purity Systems Inc, *CuWRAM*, <http://www.puritysystemsinc.com/products.html>, 22.10.2009.

Sirola, K. 2003, *Epäpuhtauksien poistaminen sinkkisulfaattiliuoksista käyttäen selektiivisiä ioninvaihtimia*, Lappeenranta, Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Sirola, K., Laatikainen, M., Lahtinen, M., Paatero, E. 2008, "Removal of copper and nickel from concentrated ZnSO<sub>4</sub> solutions with silica-supported chelating adsorbents", *Separation and Purification Technology*, vol. 64, no. 1, pp. 88–100.

Sirola, K., Laatikainen, M., Paatero, E. 2007, "Binding of transition metals by soluble and silica-bound branched poly(ethyleneimine): Part II: Binding kinetics in silica-bound BPEI", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 296, no. 1-3, pp. 158–166.

Zagorodni, A.A., Muiraviev, D.N., Muhammed, M. 1997, "The Separation of Zn and Cu Using Chelating Ion Exchangers and Temperature Variations", *Separation Science and Technology*, vol. 32, no. 1, pp. 413.

Äikäs, L. 2005, *Pyridyyliryhmän sisältävien erotusmateriaalien ominaisuudet ja soveltaminen hydrometallurgiassa*, Lappeenranta, Lappeenrannan teknillinen yliopisto.