

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan laitos

Ilkka Suppala

SMB-laitteiston suunnittelu hydrometallurgisiin sovelluksiin

Työn tarkastajat:

TkT Tuomo Sainio

TkT Kimmo Klemola

ALKUSANAT

Diplomityöni on tehty LUT:n teknillisen kemian laboratoriossa osana FIMECC:n ELEMET-ohjelman IX-Hydro –projektia. Suuresta avusta haluan kiittää Tuomo Sainiota, Anne Hyrkkäistä, Mikko Tysteriä sekä Eero Kaipaista. Mukana kestämisestä ja kannustuksesta kiitokset perheelle, ystäville ja opiskelutovereille. Lopuksi haluan vielä kiittää kaikkia, jotka ovat osaltaan olleet mukana tämän projektin toteuttamisessa, teitä on enemmän kuin uskottekaan.

Lappeenrannassa 18.03.2011

Ilkka

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan laitos

Ilkka Suppula

SMB-laitteiston suunnittelu hydrometallurgisiin sovelluksiin

Diplomityö

2011

43 sivua, 28 kuvaa, 8 taulukkoa ja 3 liitettä

Tarkastajat: TkT Tuomo Sainio
TkT Kimmo Klemola

Hakusanat: SMB, hydrometallurgia, LabVIEW

Työn tarkoituksena oli suunnitella, ohjelmoida ja koekäyttää SMB-laitteisto (Simulated Moving Bed) hydrometallurgisiin erotuksiin. Simuloitu liikkuvapeti saadaan aikaan vaihtamalla sisään- ja ulostuloporttien paikkaa nestevirran suuntaan. Tällöin aikaansaadaan kiintoaineen vastavirtaus minkä johdosta erotustehokkuus kasvaa. Komponenttien retentiotapumuseroista johtuen komponentit liikkuvat eri nopeuksilla kolonnijärjestelmässä. Enemmän pidättäytyvät komponentit liikkuvat nestevirtaa vastaan ja vähemmän pidättäytyvät komponentit nestevirran mukana.

Hydrometallurgiassa vastavirtauksen käyttöä ei ole tieteellisissä julkaisuissa käsitelty laajalti ja saatavilla oleva informaatio onkin kaupallisten yritysten tuottamaa. Hydrometallurgiassa vastavirtausta käyttävissä ioninvaihtolaitteistoissa hyödynnetään irrallisia regenerointivyöhykkeitä. Venttiilijärjestelmän osalta päädyttiin ratkaisuun jossa käytetään yhtä kiertoventtiiliä kullekin virralle, minkä lisäksi kolonnien väleillä käytetään solenoidiventtiiliä. Tämä järjestelmä mahdollistaa yleisimpien SMB-menetelmien käytön mukaan lukien irralliset vyöhykkeet.

Laitteiston ohjauksesta vastaa LabVIEW 2010:llä ohjelmoitu ohjelmisto, joka sisältää kaikkien tarvittavien laitteiden ohjausrutiinit. Se mahdollistaa venttiilien synkroniset ja epäsynkroniset vaihdot. Laitteiston puhdistusta varten on ohjelmistoon rakennettu oma rutiini venttiilejä varten. Pumppujen osalta ohjelmisto mahdollistaa vakiovirtauksen sekä lineaaristen ja porrasmuotoisten gradienttien käytön. Ongelmatilanteita varten ohjelmisto valvoo pumppujen ja venttiilien toimintaa ja pysäyttää laitteiston tarvittaessa. Koekäytön avulla pystyttiin todentamaan laitteiston toimivuus.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Department of Chemical Technology

Ilkka Suppala

Designing of SMB equipment to hydrometallurgical applications

Master's Thesis

2011

43 pages, 28 figures, 8 tables and 3 appendices

Examiners: D. Sc. Tuomo Sainio
D. Sc. Kimmo Klemola

Keywords: SMB, hydrometallurgy, LabVIEW

The purpose of this work was to design, program and test SMB equipment for hydrometallurgical separations. Simulated moving bed is attained by changing inlet and outlet ports periodically to the direction of liquid flow. This will develop discontinuous countercurrent movement of solid towards liquid, which leads to increasing separation efficiency. Due to differences between the components' retention tendency, the components move with different speeds in columns. More attained components move against liquid current and less attained components move to same direction as the liquid.

Use of countercurrent movement in hydrometallurgical separations is not found broadly in scientific articles and available information comes mainly from commercial companies. Equipment that use countercurrent movement in hydrometallurgical separations use disconnected regeneration zones. In valve design phase, the decision was to use one rotary valve to each stream and one solenoid valve between columns. This design enables the utilization of common SMB methods including use of disconnected zones.

The program responsible for controlling the equipment is programmed with LabVIEW 2010 and it includes all control routines for instruments. The program enables the user to use synchronous and asynchronous valve switches, and there is also a routine for cleaning purposes. For pumps, a user can use constant flowrate and linear or step gradients. The program is also monitoring pumps and valves, and it will stop the equipment in error situation. By test runs the performance of the equipment was verified.

SYMBOLILUETTELO

c	liuoksen konsentraatio, g/L
D_L	aksiaalinen dispersiokerroin, cm^2/s
ε	huokoisuus, -
H	Henryn vakio, -
i	komponentti
j	vyöhyke
m	virtausnopeuksien suhde, -
n	kiintoaineen konsentraatio, g/L
n^*	kiintoaineen konsentraatio tasapainossa, g/L
Q	nesteen virtausnopeus, L/s
t	aika, s
t^*	vaihtoaika, s
t^R	retentioaika, s
V	kolonnin tilavuus, L
v	välitilanopeus, cm/s
z	aksiaalinen koordinaatti, cm

Lyhenteet:

CIX	Continuous ion exchange
ISEP	Ionic separation
JO-prosessi	Japan Organo -prosessi
PEEK	Polyeetteri eetteri ketoni
USB	Universal serial bus

SISÄLLYS

1	Johdanto	2
2	Simuloitu liikkuvapetikromatografia.....	3
3	Ajoparametrien määrittäminen SMB-prosessiin	4
4	SMB-menetelmän muunnelmia.....	9
5	SMB:n käyttö hydrometallurgiassa	16
6	SMB-laitteistoissa käytettävät venttiilijärjestelmät	19
7	SMB-laitteiston suunnittelu ja toteutus.....	23
	7.1 Laitteistoon tehdyt hankinnat	25
	7.2 Laitteiston kokoonpano	27
8	SMB-laitteiston ohjelmisto	29
	8.1 Ohjelmiston perusrakenne.....	31
	8.2 Ohjelmiston päätoiminnot	33
	8.3 Ohjelmiston käyttöliittymä.....	35
9	Koeajot.....	36
10	Yhteenveto ja johtopäätökset	41
	LÄHDELUETTELO	43

1 Johdanto

Työn tarkoituksena on suunnitella, ohjelmoida ja koekäyttää jatkuvatoiminen ioninvaihto/kromatografialaitteisto. Lisäksi on selvitetty jatkuvatoimisen kromatografian/ioninvaihdon käyttöä hydrometallurgiassa.

Kromatografiassa erotus perustuu affiniteettieroihin komponenttien välillä suhteessa stationäärifaasiin. Kromatografinen erotus suoritetaan adsorbentilla pakatussa kolonnissa. Kolonniin injektoidaan näytettä, jonka jälkeen syötetään eluentia, jonka johdosta komponentit liikkuvat kolonnissa eteenpäin. Komponentit liikkuvat poikkeavista retentiotaipumuksista johtuen kolonnissa eri nopeuksilla ja saadaan siten kerättyä erillisinä fraktioina. (LeVan ja Carta 2008)

Operointitapa perinteisessä kromatografiassa ionittomilla erotusmateriaaleilla ja kolonnissa tapahtuva ioninvaihto on hyvin samankaltainen. Ne kuitenkin eroavat mekanismeiltaan toisistaan. Perinteinen kromatografia perustuu sorptio/desorptio-mekanismeihin. Näiden mekanismien johdosta seoksen komponentit kiinnittyvät reversiibelisti erotusmateriaaliin ja ne voidaan eluoida puhtaalla eluentilla. Ioninvaihto perustuu vastaionien stoikiometriseen vaihtoon. Kun ioninvaihtohartsi vaihtaa vastaionin seoksen kanssa, vapautuu alkuperäinen ioni. Tämä uusi vastaioni voidaan eluoida hartsista pelkästään elektrolyytillä. Hartsissa oleva ioninvaihtopaikan täyttämiseen vaaditaan nimittäin jälleen korvaava ioni. (Helfferich 1995)

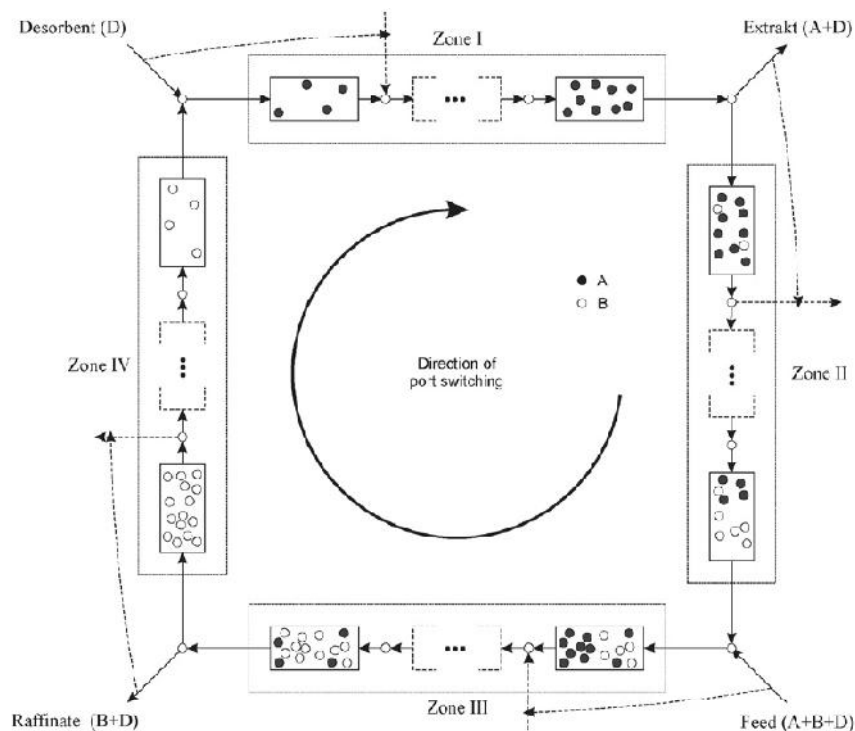
Kuten muissakin erotusmenetelmissä, myös kromatografiassa on mahdollista parantaa erotustehokkuutta käyttämällä vastavirtaoperointia. Kromatografiassa todellisen vastavirtaoperoinnin aikaansaaminen on hankalaa. Kiintoaineen tulppavirtaus on käytännössä mahdotonta toteuttaa. Lisäksi takaisinsekoittuminen ja partikkelien rikkoutuminen aiheuttavat vakavia ongelmia. Tästä syystä käytetäänkin simuloitua liikkuvapetikromatografiaa (Simulated Moving Bed, SMB), jossa kiintoaineen vastavirtausta simuloidaan vaihtamalla sisään- ja ulostuloporttien paikkaa jaksoittaisesti nestevirran suuntaan. Porttien vaihdon avulla saadaan aikaan kiintoaineen epäjatkuva vastavirtaus. (Guiochon 1994)

Simuloitua liikkuvapetikromatografiaa on käytetty jo vuonna 1949 aromaattisten hiilivetyjen ja olefiinien erottamiseen öljystä. Nykyään SMB:tä käytetään petro-

kemiassa, sokerin valmistuksessa sekä enantiomeerien erotuksessa lääketeollisuudessa. Simuloidun liikkuvapetikromatografian etuja suhteessa panostamiseen kromatografiaan ovat eluentin alhaisempi kulutus, suurempi tuotekonsentraatio korkeammalla saannolla sekä taloudellisuus. (Chin ja Wang 2004, Kaspereit 2009)

2 Simuloitu liikkuvapetikromatografia

SMB:ssä syöttö- ja eluentivirta syötetään järjestelmään jatkuvasti ja kiintoaineen vastavirtaus saadaan aikaan vaihtamalla sisään- ja ulostuloporttien paikkaa nestevirran suuntaan. Kuvassa 1 on esitetty periaatekuva nelivyöhykkeisestä SMB-prosessista. Vähemmän pidättäytyvä komponentti B liikkuu nestevirran suuntaan ja poistetaan järjestelmästä raffinaattina, kun taas enemmän pidättäytyvä komponentti A liikkuu kiintoainevirran suuntaan ja poistetaan järjestelmästä ekstraktina. (Toumi *et al.* 2007)



Kuva 1. Periaatekuva simuloidusta liikkuvapetikromatografiasta. Vyöhykkeiden tehtävät: Vyöhyke I, Komponentin A desorptio stationäärifaasista, jolloin pelkästään puhdas kiintoaine pääsee vyöhykkeeseen IV. Vyöhyke II, komponentin B desorptio stationäärifaasista, samalla stationäärifaasi rikastuu komponentista A. Vyöhyke III, komponentin A adsorptio, komponentti B liikkuu nestevirtauksen mukana raffinaattiin. Vyöhyke IV, komponentin B adsorptio, jonka avulla estetään vyöhykkeeseen I kierrätettävän eluentin kontaminoituminen. (Toumi *et al.* 2007)

Edellä esitettyssä periaatekuvassa käytetään suljettua kiertoa. SMB:tä voidaan ajaa myös avoimella kierrolla, jolloin eluentia ei kierrätetä takaisin vyöhykkeestä IV vyöhykkeeseen I. Tällöin saavutetaan pumppujen parempi stabiilisuus sekä ehkäistään epäpuhtauksien kulkeutuminen vyöhykkeeseen I. Avoimen kierron käyttö kuitenkin lisää eluentin kulutusta verrattuna suljettuun kiertoon. (Chin ja Wang 2004)

3 Ajoparametrien määrittäminen SMB-prosessiin

SMB-prosessin ajoparametrien määrittämisessä voi käyttää hyväkseen kolmioteoriaa. Sillä voidaan määrittää ajoparametrit sekä lineaarisista että epälineaarista isotermeistä noudattaville komponenteille. Tässä tekstissä esitellään ajoparametrien määrittäminen komponenteille jotka noudattavat lineaarisia adsorptioisotermejä.

Ajoparametrien määrittämisen yleistetylle Langmuir-isotermille kolmioteorian avulla ovat esittäneet Rajendran *et al.* (2009). SMB:lle voidaan kirjoittaa yhtälön 1 mukainen ainetase aksiaalisen koordinaatin z suhteen komponentille i .

$$v_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t} \left[c_{ij} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} n_{ij} \right] = D_{L,i,j} \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial z^2} \quad (1)$$

jossa	v	välitilanopeus, cm/s
	c	liuoksen konsentraatio, g/L
	z	akksiaalinen koordinaatti, cm
	t	aika, s
	ε	huokoisuus, -
	n	kiintoaineen konsentraatio, g/L
	D_L	akksiaalinen dispersio, cm^2/s
	i	komponentti
	j	vyöhyke

Kun aksiaalinen dispersio jätetään huomiotta ja oletetaan paikallinen tasapaino nesteen ja kiintoaineen välillä, voidaan yhtälöstä 1 muotoilla yhtälö 2. (Rajendran *et al.* 2009)

$$v_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t} \left[c_{ij} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} n_{i,j}^* \right] = 0 \quad (2)$$

jossa	n^*	kiintoaineen konsentraatio tasapainossa, g/L
-------	-------	--

Oletetaan isotermin olevan lineaarinen yhtälö 3 ja H_A suurempi kuin H_B . (Rajendran *et al.* 2009)

$$n_i^* = H_i c_i \quad (3)$$

jossa	H	Henryn vakio, -
-------	-----	-----------------

Tällöin voidaan yhtälö 2 ratkaista erikseen A:lle ja B:lle. Tällöin viipymäaika kullekin komponentille, joka on injektoitu vyöhykkeessä j ajanhetkellä nolla voidaan ratkaista yhtälöllä 4. (Rajendran *et al.* 2009)

$$t_{i,j}^R = \frac{V\varepsilon}{Q_j^{SMB}} \left(1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} H_i \right) \quad (4)$$

jossa	t^R	retentioaika, s
	V	kolonnin tilavuus, L
	Q	nesteen virtausnopeus, L/s

Ehdot erotuksen tapahtumiseksi voidaan johtaa edellisessä kappaleessa esitetyistä vyöhykkeiden tehtävistä. Vaihtoajan vyöhykkeessä I on oltava suurempi kuin komponentin A viipymääjan, jotta estetään komponentin A pääsy vyöhykkeeseen IV (yhtälö 5a). Vyöhykkeessä II komponentin vaihtoajan tulisi olla suurempi kuin B-komponentin viipymääika ja pienempi kuin komponentin A viipymääika (yhtälö 5b). Vyöhykkeessä III vaihtoajan tulisi olla suurempi kuin komponentin B viipymääika, mutta pienempi kuin komponentin A viipymääika (yhtälö 5c). Vyöhykkeessä IV vaihtoajan tulisi olla pienempi kuin komponentin B viipymääika (yhtälö 5d). (Rajendran *et al.* 2009)

$$t_{A,1}^R \leq t^* \tag{5a}$$

$$t_{B,2}^R \leq t^* \leq t_{A,2}^R \tag{5b}$$

$$t_{B,3}^R \leq t^* \leq t_{A,3}^R \tag{5c}$$

$$t^* \leq t_{A,4}^R \tag{5d}$$

joissa t^* vaihto aika, s

Sijoittamalla kaava D yhtälöihin 5a–5d saadaan kaavat 6a–6d joiden pitää täytyä samanaikaisesti. (Rajendran *et al.* 2009)

$$H_A \leq m_1 \tag{6a}$$

$$H_B < m_2 \leq H_A \tag{6b}$$

$$H_B < m_3 \leq H_A \tag{6c}$$

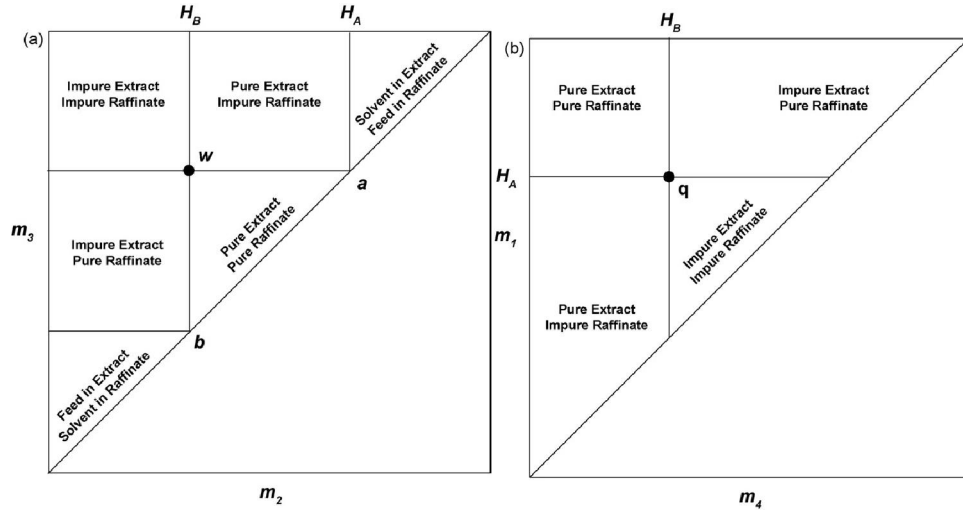
$$m_4 \leq H_B \tag{6d}$$

joissa m virtausnopeuksien suhde, -

Dimensioton virtausnopeuksien suhde on määritetty yhtälön 7 mukaan. (Rajendran *et al.* 2009)

$$m_j = \frac{Q_j^{SMB} t^* - V\varepsilon}{V(1-\varepsilon)} = \frac{\text{nesteen kokonaisvirtaus}}{\text{kiintoaineen kokonaisvirtaus}} \tag{7}$$

Nämä ehdot voidaan piirtää (m_2, m_3) tasolle. Kuvassa 2 a) kolmio rajaa ajo-olosuhteet, jotka mahdollistavat täyden erottumisen. Samoin voidaan piirtää taso (m_1, m_4) , jossa suorakulmionmuotoinen alue kuvan 2 b) yläosassa rajoittaa ajo-olosuhteet jotka mahdollistavat täyden erottumisen. (Rajendran *et al.* 2009)



Kuva 2. Täydellisen erottumisen alue ja SMB:n operointialueet a) (m_2 , m_3) tasossa b) (m_1 , m_4) tasossa binäärisessä erotuksessa lineaarisilla adsorptioisotermeillä. (Rajendran *et al.* 2009)

Yhtälön 7 avulla voidaan laskea kussakin vyöhykkeessä vallitseva virtausnopeus, kun tiedetään kiintoaineen virtausnopeus ja m -parametrin arvo. Tämän jälkeen voidaan yhtälöiden 8a–8d avulla laskea eluentin, syötön, ekstraktin ja raffinaatin virtausnopeudet. (Rajendran *et al.* 2009)

$$Q_1 = Q_4 + Q_D \quad (8a)$$

$$Q_2 = Q_1 - Q_E \quad (8b)$$

$$Q_3 = Q_2 + Q_F \quad (8c)$$

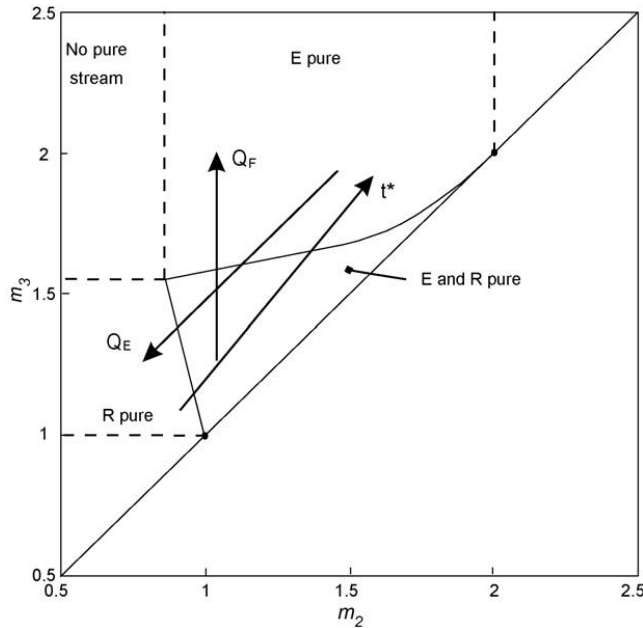
$$Q_4 = Q_3 - Q_R \quad (8d)$$

Kolmioteorian avulla voidaan myös ennakoida miten ajoparametrien muuttaminen vaikuttaa erotukseen. Yhtälöistä 8a–8d voidaan nähdä, ettei eluentin, syötön, ekstraktin ja raffinaatin virtausnopeuksien tietäminen täysin määritä kussakin vyöhykkeessä vallitsevia virtausnopeuksia. Lisäksi on tiedettävä jonkin vyöhykkeen virtausnopeus. Tämän johdosta vaihto aika ja eluentin, syötön, raffinaatin ekstraktin sekä yhden vyöhykkeen virtausnopeudet määrittävät yhden toimintapisteen. (Rajendran *et al.* 2009)

Vaihtoajan vaikutuksen tarkastelemiseksi voidaan kirjoittaa m_2 ja m_3 yhtälön 7 mukaisesti ja ratkaisemalla ne eliminoimalla vaihto aika saadaan yhtälö 9. Yhtälön 9 avulla voidaan piirtää vaihtoajan vaikutusta kuvaava suora kuvaan 3 (merkitty t^*). Kun pidetään muut parametrit vakioina ja kasvatetaan vaihto aikaa, voidaan

havaita raffinaatin puhtauden vähenevän ja ekstraktin kasvavan. Lopulta ylitetään kuitenkin rajoite (yhtälö 5d), joka johtaa ekstraktin puhtauden alentumiseen. (Rajendran *et al.* 2009)

$$m_3 = \frac{Q_3}{Q_2} m_2 + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \left(\frac{Q_3}{Q_2} - 1 \right) \quad (9)$$



Kuva 3. Ajoparametrien vaikutus toimintapisteen sijaintiin (m_2, m_3) tasossa. t^* vaihtoaika, Q_E ekstraktin virtausnopeus ja Q_F syötön virtausnopeus. (Rajendran *et al.* 2009)

Kasvattamalla syötön virtausnopeutta ja pitämällä muut parametrit vakioina kasvavat sisäiset virtausnopeudet vyöhykkeissä 3 ja 4 ja tätä kautta virtausnopeuksien suhteet näissä vyöhykkeissä. Kuvassa 3 piirrettyssä (m_2, m_3) tasossa tätä tilannetta voidaan kuvata pystysuoralla viivalla ja se johtaa Langmuir-isotermillä raffinaatin ja anti-Langmuir-isotermillä ekstraktin puhtauden alentumiseen. (Rajendran *et al.* 2009)

Ekstraktin ja desorbentin virtausnopeuksien vaikutusten tarkastelemiseksi kirjoitetaan kaava 7 vyöhykkeissä kaksi ja kolme ekstraktin virtausnopeuden avulla määriteltynä. Eliminoimalla tämän jälkeen parametri Q_E saadaan yhtälö 10. (Rajendran *et al.* 2009)

$$m_3 = m_2 + \frac{Q_F t^*}{V(1-\varepsilon)} \quad (10)$$

Virtausnopeuksien suhde vyöhykkeessä kaksi on määritelty yhtälön 11 mukaisesti.

$$m_2 = \frac{Q_1 - Q_E}{Q_S} \quad (11)$$

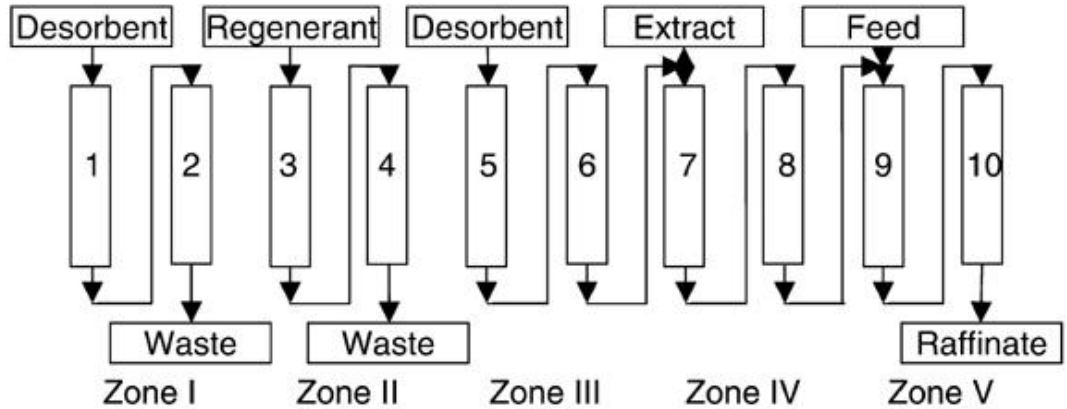
Yhtälö 10 voidaan johtaa myös vyöhykkeen yksi virtausnopeudelle (Q_1) ja koska m_2 on määritelty yhtälön 11 mukaisesti, ekstraktin virtausnopeutta kasvatettaessa toimintapiste kulkee alaspäin, kun taas virtausnopeuden kasvattaminen vyöhykkeessä yksi siirtää toimintapistettä ylöspäin. Tästä johtuen ekstraktin virtausnopeuden kasvattaminen johtaa ekstraktin puhtauden alentumiseen ja virtausnopeuden kasvattaminen vyöhykkeessä yksi raffinaatin puhtauden alentumiseen. Joko ekstraktin virtausnopeuden vähentäminen tai vyöhykkeen yksi virtausnopeuden kasvattaminen johtaa jossain vaiheessa rajoitteen (yhtälö 5d) ylittymiseen, jolloin ekstraktinpuhtaus alenee. (Rajendran *et al.* 2009)

Raffinaatin virtausnopeuden kasvattaminen vaikuttaa vain Q_4 :een ja m_4 :een, jotka pienenevät kun ekstraktin virtausnopeus kasvaa. Toimintapiste ei täten muutu (m_2 , m_3)-tasolla, mutta liian pieni arvo voi johtaa rajoitteen 5d ylittymiseen, joka johtaa ekstraktin puhtauden alentumiseen. (Rajendran *et al.* 2009)

4 SMB-menetelmän muunnelmia

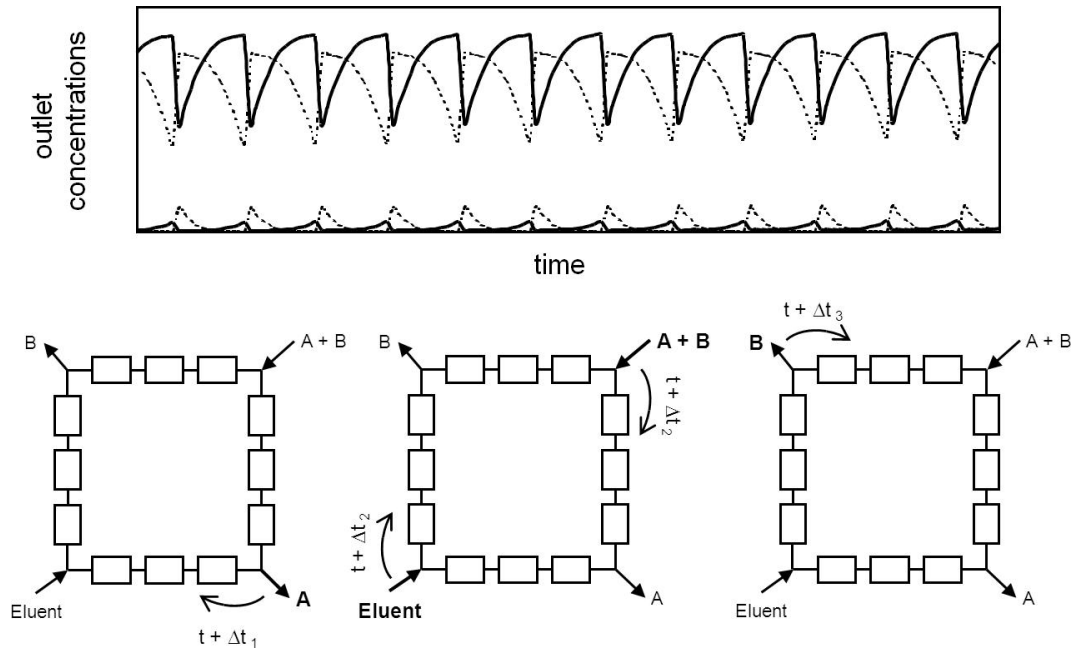
SMB-prosessia on pyritty kehittämään monin eri tavoin. Todennäköisesti paras hyöty saavutetaan vaihtamalla stationäärifaasi, jonka lisäksi SMB:n toimintaa voidaan tehostaa esimerkiksi muuttamalla lämpötilaa, syöttökonsentraatiota, virtausnopeutta, vyöhykkeiden lukumäärää tai vaihtoaikaa. Tässä työssä on keskitytty muunnelmiin, jotka vaativat lisäjoustavuutta venttiilijärjestelmältä ja/tai pumpujen toiminnalta.

Vyöhykkeiden lisääminen mahdollistaa esimerkiksi regenerointivyöhykkeen tai useamman komponentin erottamisen järjestelmässä. Venttiilijärjestelmän pitäisi täten mahdollistaa käytössä olevien porttien määrän muokkaamisen. Kuvassa 4 on esitetty periaatekuva järjestelmästä, jossa on käytössä viisi vyöhykettä, joista yksi on tarkoitettu regeneroinnille. (Chin ja Wang 2004)



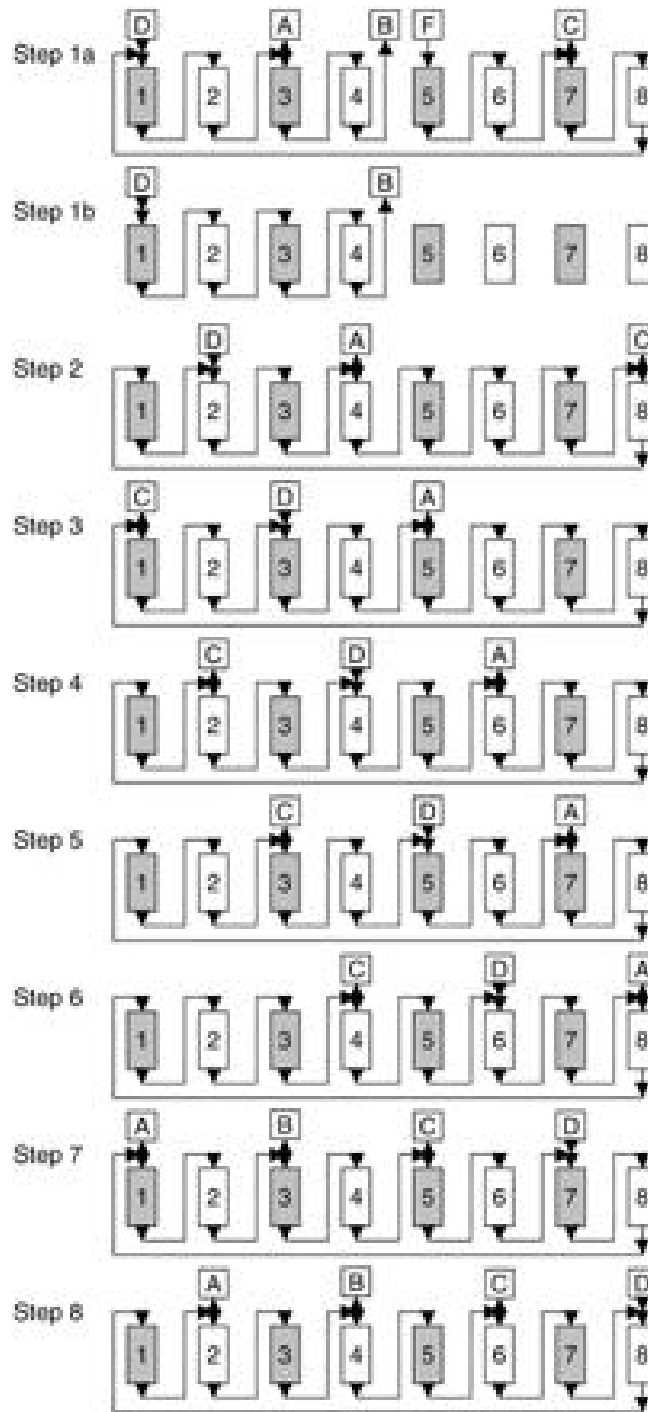
Kuva 4. Viisivyöhykkeinen SMB, jossa vyöhykkeet I ja II irrallisia. (Chin ja Wang 2004)

Varicol-menetelmässä käytetään asynkronisia vaihtoja, mistä johtuen venttiilijärjestelmän on mahdollistettava porttien itsenäinen vaihtaminen. Tämä menetelmä perustuu siihen että konsentraatioprofiilit SMB:n ulostuloporteissa ovat erilaiset. Kun yhden vaihdon aikana konsentraatio kasvaa raffinaatin ulostulossa (kuvan 5 kiinteä viiva), on ekstraktin ulostulossa (kuvan 5 katkoviiva) havaittavissa tälle vastakkainen ilmiö. Konsentraatioprofiilien johdosta tulisi ensimmäiseksi siirtää raffinaattiporttia nesteen virtaussuuntaan, jonka jälkeen tulisi portteja siirtää seuraavassa järjestyksessä, eluentti-, syöttö- ja viimeisenä ekstraktiportti. Toimintaperiaatetta on havainnollistettu kuvassa 5. Menetelmän avulla voidaan joskus vähentää erotuksessa käytettävien kolonnien lukumäärää. (Seidel-Morgenstern *et al.* 2008)



Kuva 5. Varicol-periaatteen esitys. Ylhäällä: muuttuvat konsentraatioprofiilit halutulle komponentille sekä epäpuhtauksille, raffinaattiportti kiinteä viiva ja ekstraktiportti katkoviiva. Alhaalla: porttien asynkronisten vaihtojen periaatekuva. (Seidel-Morgenstern *et al.* 2008)

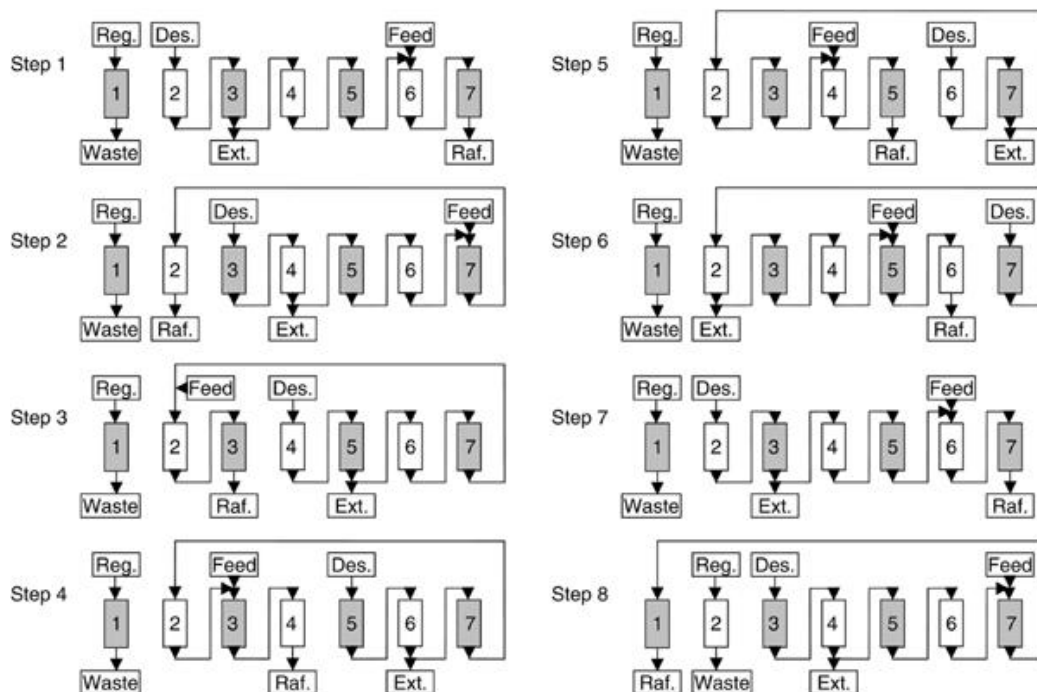
Japan Organo -prosessissa käytetään ajoittaista syöttöä ja talteenottoa, jolloin sen avulla on mahdollista erottaa kolme komponenttia tai tuotevirtaa. Tämä vaatii venttiilijärjestelmältä mahdollisuuden porttien itsenäiseen vaihtamiseen sekä mahdollisuuden avoimeen kiertoon. Lisäksi pumppujen tulisi pystyä käynnistymään ja sammumaan suhteellisen nopeasti tai vaihtoehtoisesti virtaus pitäisi pystyä ohjaamaan toisalle venttiilien avulla. Kuvassa 6 on esitetty JO-prosessin periaatekuva toteutettuna kahdeksalla kolonnilla. Vaiheessa 1a kolonneja ladataan syötöllä, vaiheessa 1b komponenttia B eluoidaan ja virtaus kolonneissa 5–8 on pysähtynyt. Vaiheissa 2–6 järjestelmää operoidaan kolmivyöhykkeisenä (desorbentti ja kaksi ulostuloporttia). Vaiheet 7 ja 8 operoidaan nelivyöhykkeisenä (desorbentti ja kolme ulostuloporttia). Vaiheesta 8 siirrytään takaisin vaiheeseen 1a, jossa myös erotetaan kolme komponenttia A, B ja C. (Chin ja Wang 2004)



Kuva 6. Japan Organo -prosessin periaatekuva. Komponenttien affiniteetti kiintofaasiin $A > B > C$. D eluentti, F Syöttö. (Chin ja Wang 2004)

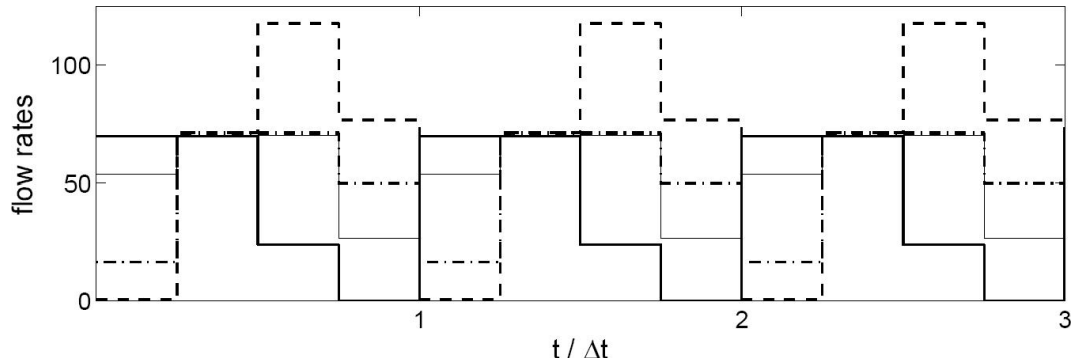
Regeneroinnin suorittaminen voi jossain tapauksissa viedä suhteellisesti kauemmin kuin muiden vaiheiden, jonka johdosta kolonnien lukumäärä voisi nousta korkeaksi. Tästä syystä, joskus regenerointi kannattaa suorittaa irrallaan muusta järjestelmästä, jolloin regenerointiin kuluva aika ei ole riippuvainen vaihtoajasta. Kuvassa 7 on esitetty periaatekuva kolonnin irrallisesta regeneroinnista. Tällaisen

regeneroinnin suorittamisen vaatimukset venttiilijärjestelmälle ovat samankaltaiset kuin Varicol-prosessissa. (Chin ja Wang 2004)



Kuva 7. Regeneroinnin suorittaminen irrallaan. (Chin ja Wang 2004)

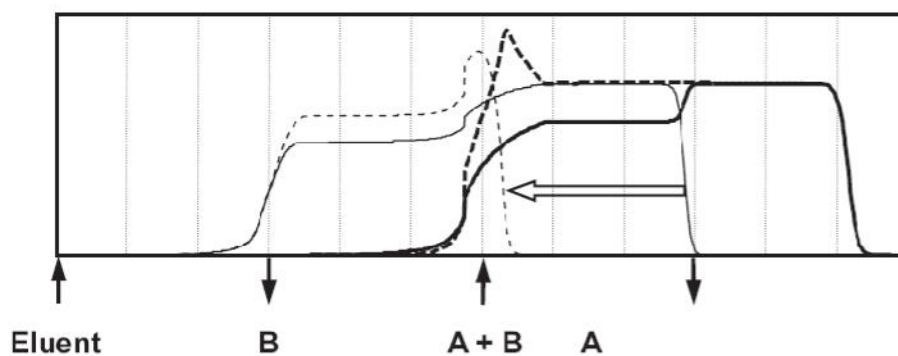
Kun Varicol-menetelmässä pyrittiin siirtämään porttien paikkoja konsentraatio-profiilien siirtymisen tahdissa, pyritään Powerfeed-menetelmässä konsentraatio-profiilien siirtymiseen vaikuttamaan muokkaamalla virtausnopeuksia. Vaihto voidaan jakaa esimerkiksi neljään osaväliin joille kullekin optimoidaan oma virtausnopeutensa, tätä on havainnollistettu kuvassa 8. Optimointia ei pysty tekemään intuition varassa vaan on käytettävä optimointimenetelmiä. Powerfeed-menetelmässä pumppujen virtausnopeutta on siis kyettävä ohjaamaan operoinnin aikana. Powerfeed-menetelmän avulla voidaan eluentin kulutusta vähentää ja tuotavuutta kasvattaa. (Seidel-Morgenstern *et al.* 2008)



Kuva 8. Esimerkki virtausnopeuksien vaihtumisesta neljä kertaa yhden vaihdon aikana. Syöttö paksu yhtenäisviiva, raffinaatti pistekatkoviiva, ekstrakti kapea yhtenäisviiva ja eluentti katkoviiva. (Seidel-Morgenstern *et al.* 2008)

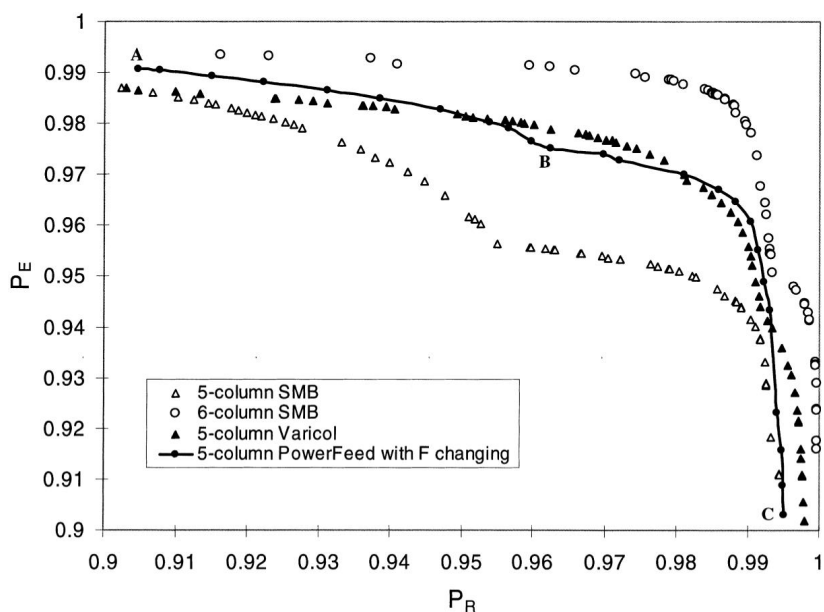
Modicon-menetelmässä syöttökonsentraatiota muokataan operoinnin aikana. Käytettävän syötön konsentraatioprofiilin muotoon vaikuttaa erotettavien komponenttien adsorptioisotermit. Esimerkiksi Langmuir adsorptioisotermiä noudattaville komponenteille kannattaa Modicon-menetelmässä käyttää erittäin alhaista syöttökonsentraatiota vaihdon alussa kun taas vaihdon lopussa mahdollisimman korkeaa. (Kaspereit 2009)

Modicon-menetelmä vaatii kahden konsentraatioaltaan eroavan syöttöliuoksen sekä sekoituslaitteen käyttöä. Syöttöpumpuilta tällainen menetelmä vaatii virtausnopeuden ohjausta operoinnin aikana. Menetelmä perustuu siihen, että syöttökonsentraatio vaikuttaa sisäisiin konsentraatioprofiileihin ja niiden migraationopeuteen, jos adsorptioisotermi on epälineaarinen. Modicon menetelmän avulla voidaan parantaa tuotteen puhtautta. Kuvassa 9 on nähtävillä konsentraatioprofiilit perinteisessä SMB:ssä sekä Modicon-menetelmässä. (Seidel-Morgenstern *et al.* 2008)



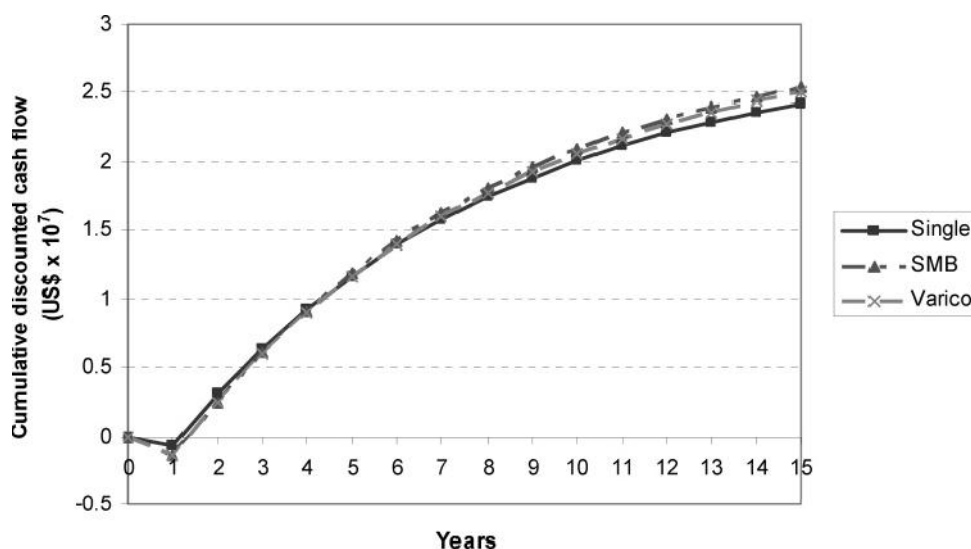
Kuva 9. Konsentraatioprofiilit perinteisessä SMB:ssä (yhtenäinen viiva) sekä Modicon menetelmällä (katkoviiva). Nuoli osoittaa suunnan johon konsentraatioprofiili siirtyy Modicon-menetelmän ansiosta. (Seidel-Morgenstern *et al.* 2008)

Zhang *et al.* (2003) ovat vertailleet Varicol-menetelmän, Powerfeed-menetelmän ja kolonnien lukumäärän vaikutusta SMB:n toimintaan enantiomeerien erotuksessa ja tulleet siihen lopputulokseen että Powerfeed sekä Varicol parantavat SMB:n toimintaa. Saatava hyöty kasvaa erotuksen vaikeuden kasvaessa. Kuvassa 10 on esitetty ekstraktin ja raffinaatin puhtauden välistä riippuvuutta eri SMB-menetelmissä. Kuvasta 10 nähdään, että tutkitussa erotuksessa sekä Powerfeed että Varicol-menetelmällä päästään parempiin puhtauksiin kuin perinteisessä SMB:ssä, kun kolonnien lukumäärä on sama.



Kuva 10. Pareto-käyrät viiden kolonnin SMB:lle, Varicolille ja Powerfeedille sekä kuuden kolonnin SMB:lle. (Zhang *et al.* 2003)

Chan *et al.* (2008) ovat vertailleet panos, SMB sekä Varicol-prosessien taloudellisia näkökohtia, kun erotettavat komponentit noudattavat lineaarisia isotermejä. Vertailussaan he päätyivät siihen että panostoiminen prosessi on taloudellisesti kannattavampi kuin SMB kahdeksan vuoden ajan, jonka jälkeen SMB:n kannattavuus on parempi. Vertailun mukaan Varicol-prosessi on kannattavuudeltaan heikompi kuin SMB prosessi. Chan *et al.* (2008) kuitenkin huomauttavat että optimoinnissa ei ollut huomioitu kaikkia Varicol-prosessin parametreja. Tästä syystä Varicol-prosessi voi olla todellisuudessa kannattavampi kuin SMB. Kuvassa 11 on esitetty panos, SMB- sekä Varicol-prosessien diskontatut kumulatiiviset kassavirrat.

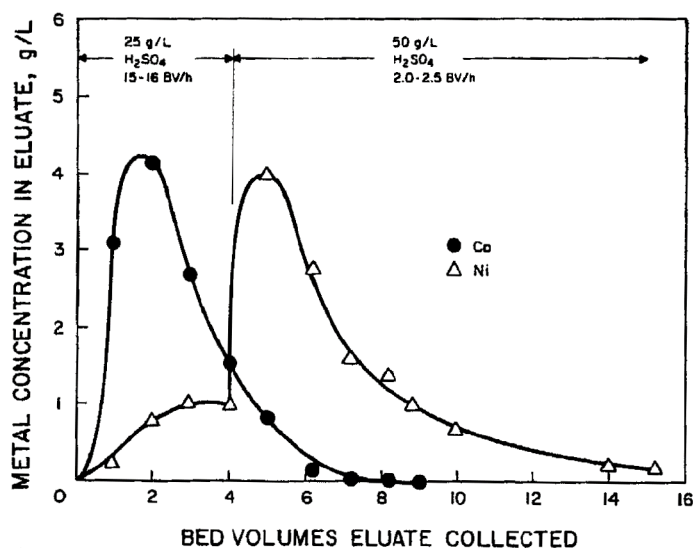


Kuva 11. Diskontatut kumulatiiviset kassavirrat eri prosessivaihtoehtoille. (Chan *et al.* 2008)

5 SMB:n käyttö hydrometallurgiassa

SMB:n käytöstä hydrometallurgiassa on saatavilla vähän julkaistua informaatiota. Koboltin ja nikkelin erotuksesta jatkuvatoimisella ioninvaihdolla on saatavilla enemmän informaatiota. Niiden erottaminen toisistaan on hankalaa johtuen samankaltaisesta käyttäytymisestä vesiliuoksissa. Kuten aiemmin on mainittu, ioninvaihdossa tarvitaan elektrolyytti korvaamaan vastaionit hartsista. Tämä johtaa siihen, että jatkuvatoiminen ioninvaihtolaitteisto sisältää irrallisia vyöhykkeitä, joissa hartsi regeneroidaan. Lisäksi tarvitaan vielä vaihe, jossa poistetaan elektrolyytti kolonnista, jotta se ei kulkeudu erotusvyöhykkeisiin.

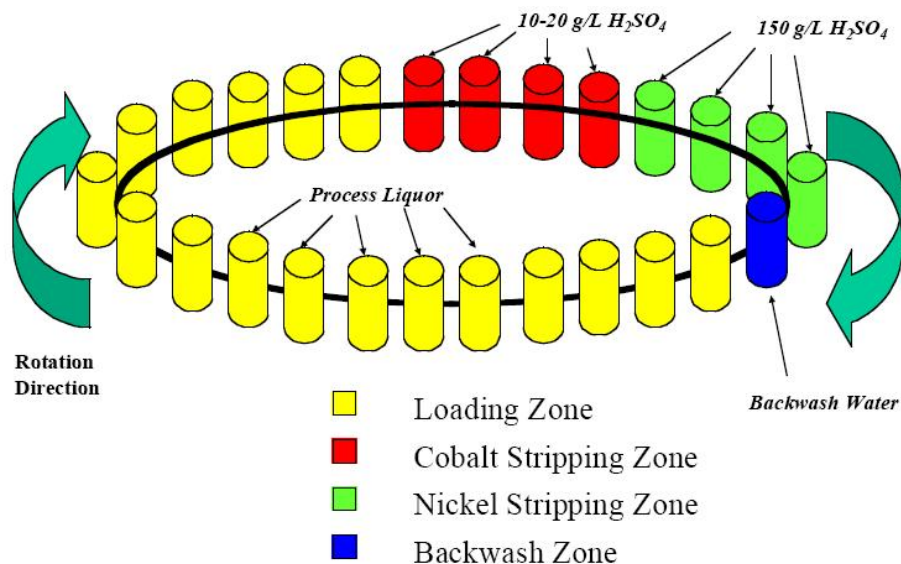
Rosato *et al.* (1984) ovat tutkineet jo vuonna 1984 koboltin ja nikkelin erotusta kelatoivalla ioninvaihtohartsilla XFS-4195 (nykyisin Dowex M4195) kaksi-vyöhykkeisessä koelaitteistossa. Ensimmäisessä vyöhykkeessä kolonni vastavirtahuuhdellaan; jonka jälkeen eluoidaan kahdessa osassa ja huuhdellaan uudelleen. Ensimmäisessä osassa eluointi tapahtuu 25 g/L rikkihapolla ja toisessa 50 g/L rikkihapolla. Kuvassa 12 on esitetty konsentraatioprofiilit eluoinnin aikana. Eluointi tehtiin kahdessa osassa, koska tämän oli havaittu vähentävän nikkelin osuutta lopputuotteessa. Toisessa vyöhykkeessä syötetään erotettavaa liuosta kolonneihin. Rosato *et al.* (1984) pystyivät tuottamaan tällä tavoin lopputuotetta, jossa koboltin ja nikkelin suhde oli suurempi kuin 500:1, kun syöttöliuoksessa suhde oli 50:1.



Kuva 12. Eluoinnin konsentraatioprofiili koboltin ja nikkelin erotuksessa XFS 4195 hartsilla käyttäen rikkihappoa 25 g/L ja 50 g/L lämpötilassa 25 °C. (Rosato *et al.* 1984)

Myös Bailey *et al.* (2005) ovat tutkineet koboltin ja nikkelin erotusta samalla Dowex M4195-hartsilla, mutta ISEP-laitteistossa, jossa oli 30 kolonnia. Kuvassa 13 on esitetty periaatekuva käytetystä tekniikasta. Kuvasta nähdään, että myös tässä koboltin eluointi hoidetaan laimeammalla rikkihapolla 10–20 g/L ja nikkelin eluointi väkevämmällä rikkihapolla 150 g/L. Koboltin eluentin alhaisemman konsentraation havaittiin vähentävän kierrätettävän nikkelin määrää. Taulukkoon I on koottu pilot-laitteiston kokeista saadut tulokset ja ajoparametrit. Bailey *et al.* (2005) mainitsevat, että vuonna 2000 Gambishin koboltitehtaalalle Zambiaan

asennettiin teollisuusmittakaavan ISEP-laitteisto koboltin ja nikkelin erottamiseen.



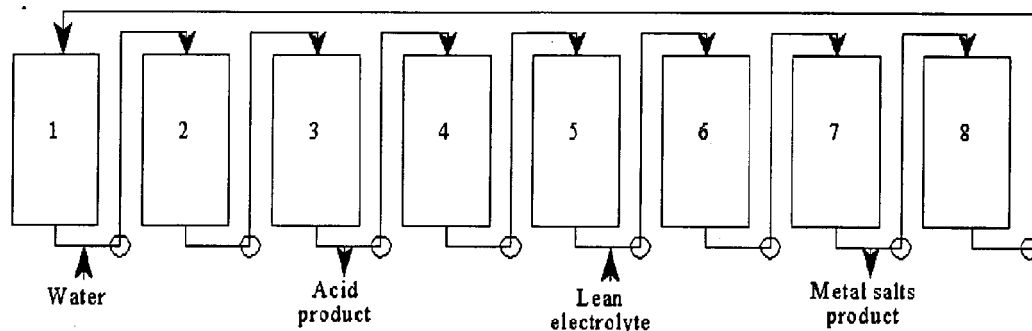
Kuva 13. Periaatekuva ISEP-laitteiston toiminnasta koboltin ja nikkelin erottuksessa. (Bailey *et al.* 2005)

Taulukko I Bailey *et al.* (2005) saamat tulokset pilot-laitteistolla.

Koe	A	B	C	D	E	F	G
Kiertoaika, h	6,93	6,93	4,08	6,8	7,35	11,02	5,51
Syöttö Co, mg/L	58,8	55,7	54,8	56,8	53,8	53,1	52,75
Syöttö Ni, mg/L	355	377	371	373	413	416	420
Tuote Ni, mg/L	284	270	270	250	215	182	245
Syöttö, BV/h	9,2	7,6	9,9	6,2	3,0	2,1	4,3
Ni poisto, %	11,8	15,2	18,4	24,2	39,2	41,6	27,8
Ni kierrätys, %	11,6	14,6	11,5	16,3	14	17,9	15,1
Ni lataus hartsiin, g/L	2,89	3,37	2,54	3,33	3,00	3,30	2,34
Co eluentin konsentraatio, g/L	20	20	20	20	10	10	10
Ni eluentissa/Ni adsorboitunut, %	56,9	54,2	65,6	59,2	80,3	75,9	72,5
Co häviö, %	0,04	0,01	0,05	0,02	0,05	0,04	0,12
Ni poisto, g/h	100	138	164	217	388	415	279

Kobolttiin ja nikkeliin liittyy myös Duyvesteyn *et al.* (1996) patenti nikkelin ja koboltin talteenotosta lateriittimalmeista. Tässäkin julkaisussa nikkeli erotettiin koboltista Dowex M4195 hartsilla ISEP-laitteistolla. Myös Liu (2008) on julkaissut patentin, jossa kasaliuotuksella nikkelioksidimalmista saadusta liuoksesta otetaan talteen nikkeli ja koboltti ISEP-laitteistolla. Rossiter (2009) on esittänyt pa-

tentissaan osana prosessia kuparin ja nikkelin talteenottoon jatkuvatoimista ioninvaihtolaitteistoa. Kearney *et al.* (2008) ovat patentoineet SMB-menetelmän, jonka tarkoituksena on happojen ja metallien talteenotto hydrometallurgian prosessivesistä. Menetelmä on käytännössä täysin perinteinen SMB (vrt. kuva 14 ja kuva 1), jota on keksitty soveltaa hydrometallurgian prosessivesien käsittelyyn.



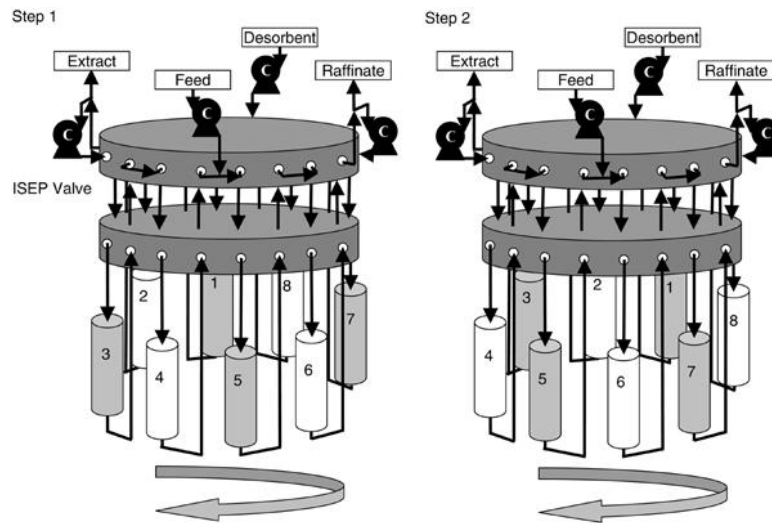
Kuva 14. Happojen talteenotto hydrometallurgian prosessivesistä. (Kearney *et al.* 2008)

Rossiterin ja Careyn (1999) laskelmien mukaan kuparin talteenotto jatkuvatoimisella ioninvaihdolla olisi taloudellisesti kannattavaa, kun syöttöliuoksen kuparipitoisuus on alle 0,5 g/L. Aikaisemmin jatkuvatoimista ioninvaihto/kromatografialaitteistoa (Septor) myynyt Outotec on esittänyt menetelmän uraanin ja vanadiumin erottamiseen. (Outotec 2009) Outotec on myös julkaissut tiedon, että Septor on käytössä eteläafrikkalaisessa kuparikaivoksessa nikkelin talteenotossa liuoksesta, jonka nikkelpitoisuus on 10–15 g/L. (Wijnberg 2010)

6 SMB-laitteistoissa käytettävät venttiilijärjestelmät

Venttiilijärjestelmä on jokaisen SMB-laitteiston ydin, sillä se määrittää laitteiston joustavuuden ja sitä kautta sen soveltuvuuden erityyppisiin erotusmenetelmiin. Venttiilijärjestelmän joustavuuden lisäksi on otettava huomioon, ettei sen rakenne saa johtaa huomattavaan kontaminaatioon. Venttiilijärjestelmän rakenteesta johtuva kontaminaatio voi aiheutua seuraavista syistä: liuosten jakaessa saman jakoyhteen voivat liuokset sekoittua keskenään; loukkuun jääneiden liuosten huuhtoutumisesta toisiin vyöhykkeisiin; ja tuotevirtoihin tai laitevioista esimerkiksi tiivistevuodoista monimutkaisilla venttiileillä. (Chin ja Wang 2004)

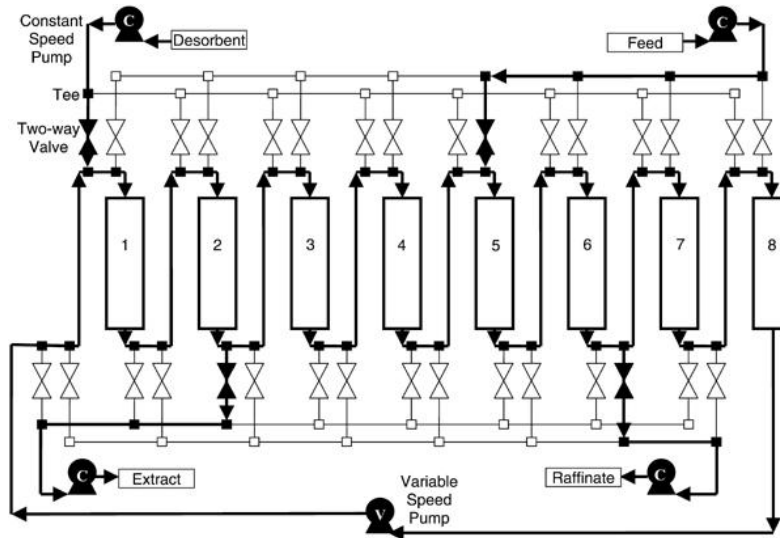
Keskusventtiilit ovat kalliita ja ne on tarkoitettu usein erikoiskäyttöön. UOP-keskusventtiili on suunniteltu suurimittaiseen tuotantoon ja on tästä syystä epäkäytännöllinen pienen mittakaavan käyttöön. Kolonnien määrän muokkaaminen eri vyöhykkeissä, eli konfigurointi, ja modifiointi on hankalaa. Sillä ei kyetä ajamaan uusilla SMB-menetelmillä (esimerkiksi aiemmin esitetty Varicol). ISEP-keskusventtiili mahdollistaa konfiguroinnin muokkaamisen, mutta myöskään sillä ei kyetä ajamaan uusilla SMB-menetelmillä. ISEP-keskusventtiilissä alaosa on kiinnitetty kolonneihin. Kolonnit pyörivät yhdessä alaosan kanssa sillä ne ovat kiinnitetty akseliin karusellin kautta. Venttiilin yläosassa on liitokset jokaisen kolonnin välillä. Kuvassa 15 on esitetty ISEP-venttiilin periaatekuva. Sen etuna on myös vähäisempi kontaminaatio kuin UOP-keskusventtiilillä. ISEP-venttiilin valmistaminen vaatii tarkkuutta ja kolonnien pyörittäminen karusellissa on hankalaa, minkä johdosta sen käyttäminen ei aina ole taloudellisesti järkevää. (Chin ja Wang 2004)



Kuva 15. ISEP-venttiilin toimintaperiaate. (Chin ja Wang 2004)

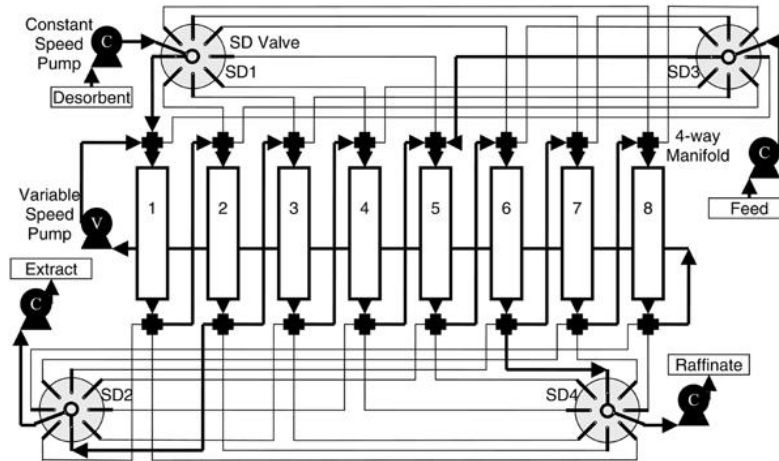
Kaksi- ja kolmitieventtiileihin perustuvat venttiilijärjestelmät ovat erittäin joustavia ja niiden avulla voidaan toteuttaa kaikki mahdolliset SMB-menetelmät. Kuitenkin kehittyneemmät menetelmät vaativat suuren määrän venttiilejä, jolloin venttiilien ohjaus monimutkaistuu ja vähentää laitteiston luotettavuutta. Venttiilien suuri määrä myös johtaa suhteellisen kuolleeseen tilavuuden kasvuun pienimittakaavaisissa laitteistoissa, ja vähentää täten erotuksen suorituskykyä. Kontaminaa-

tiota tapahtuu linjoissa venttiilien ja jakoyhteiden välillä. Kuvassa 16 on esitetty SMB neljällä kaksitieventtiilillä kolonnilla kohti. (Chin ja Wang 2004)



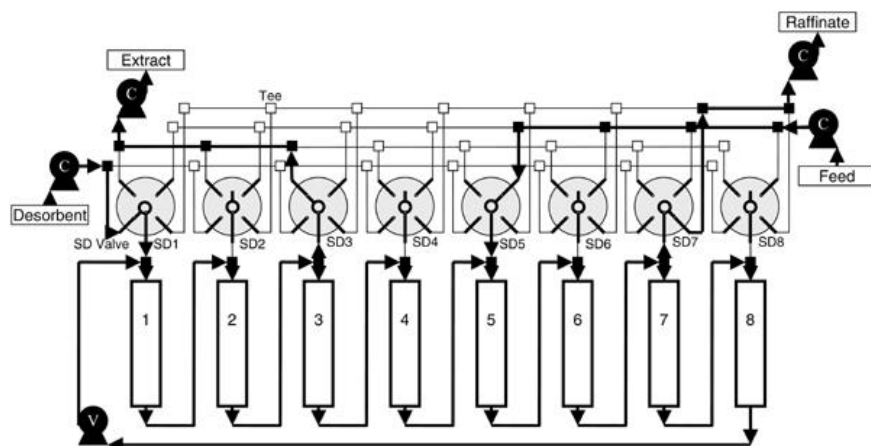
Kuva 16. ”Neljä kaksitieventtiiliä kolonnille” -järjestelmä suljetulla kierrolla. (Chin ja Wang 2004)

”Yksi kiertoventtiili virtaa kohti” -järjestelmällä päästään pienimpään mahdolliseen määrään kiertoventtiilejä, mutta se ei mahdollista sinällään vyöhykkeiden ohituksia ja avointa kiertoa. Se myös vaatii muuttuvanopeuksisen pumpun. Tässä järjestelmässä kiertoventtiili valitsee, mihin kolonniin virran ohjaa, ja täten porttien lukumäärä rajoittaa käytettävien kolonnien lukumäärän. Kontaminaatiota tapahtuu jokaisessa jakoyhteessä, sillä jokainen linja venttiilistä on yhteydessä laitteiston sisäiseen virtaan. Kuvassa 17 on esitetty periaatekuva ”yksi kiertoventtiili virtaa kohti” -järjestelmästä suljetulla kierrolla. (Chin ja Wang 2004)



Kuva 17. ”Yksi kiertventtiili virtaa kohti” -järjestelmä suljetulla kierrolla. (Chin ja Wang 2004)

”Yksi kiertventtiili kolonnia kohti” -järjestelmässä venttiili valitsee virran kolonniin. Kolonnien lisääminen on helppoa, mutta vyöhykkeiden määrää rajoittaa kiertventtiilien porttien lukumäärä. Se mahdollistaa asynkroniset vaihdot, mutta on rajoitettu suljettuihin kiertoihin ja vaatii muuttuvanopeuksisen pumpun. Sillä ei myöskään pysty ajamaan käyttäen uudempia SMB-menetelmiä. Kuvassa 18 on esitetty periaatekuva yhdestä kiertventtiilistä kolonnia kohti-järjestelmästä suljetulla kierrolla. Taulukossa II on esitetty koottu vertailu venttiilijärjestelmistä. (Chin ja Wang 2004)



Kuva 18. ”Yksi kiertventtiili kolonnia kohti” -järjestelmä suljetulla kierrolla. (Chin ja Wang 2004)

Taulukko II Venttiilijärjestelmien vertailu. 2T/3T = Kaksitie-/kolmitieventtiili
 1KV1V = yksi kiertoventtiili yhdelle virralle, 1KV1K = yksi kiertoventtiili yhdelle kolonnille, 2KV1V = kaksi kiertoventtiiliä yhdelle virralle. * sisältää 4–6 kiertoventtiilin lisäksi sulkuventtiilejä. (Chin ja Wang 2004)

Venttiilijärjestelmä	UOP	ISEP	2T/3T	1KV1V/2KV1V	1KV1K
Kiinteät kolonnit	Kyllä	Pyörivät	Kyllä	Kyllä	Kyllä
Muunneltavuus	Rajoitettu	Hyvä	Hyvä	Hyvä	Hyvä
Kolonnien lukumäärän kasvattaminen	Ei	Ei	Kyllä	Rajoitettu	Kyllä
Vyöhykkeen ohittaminen	Ei	Kyllä	Kyllä	Ei	Ei
Riippumaton porttien vaihto	Ei	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä
Kontaminaatio Admixing/cross-mixing	Kyllä	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä
Venttiilien lukumäärä 2-2-2	1	1	16–48	4–14*	8
Varicol	Ei	Ei	Kyllä	Kyllä	Kyllä
JO prosessi	Ei	Ei	Kyllä	Kyllä	Ei
Nopea aloitus ja lopetus	Ei	Ei	Kyllä	Kyllä	Ei

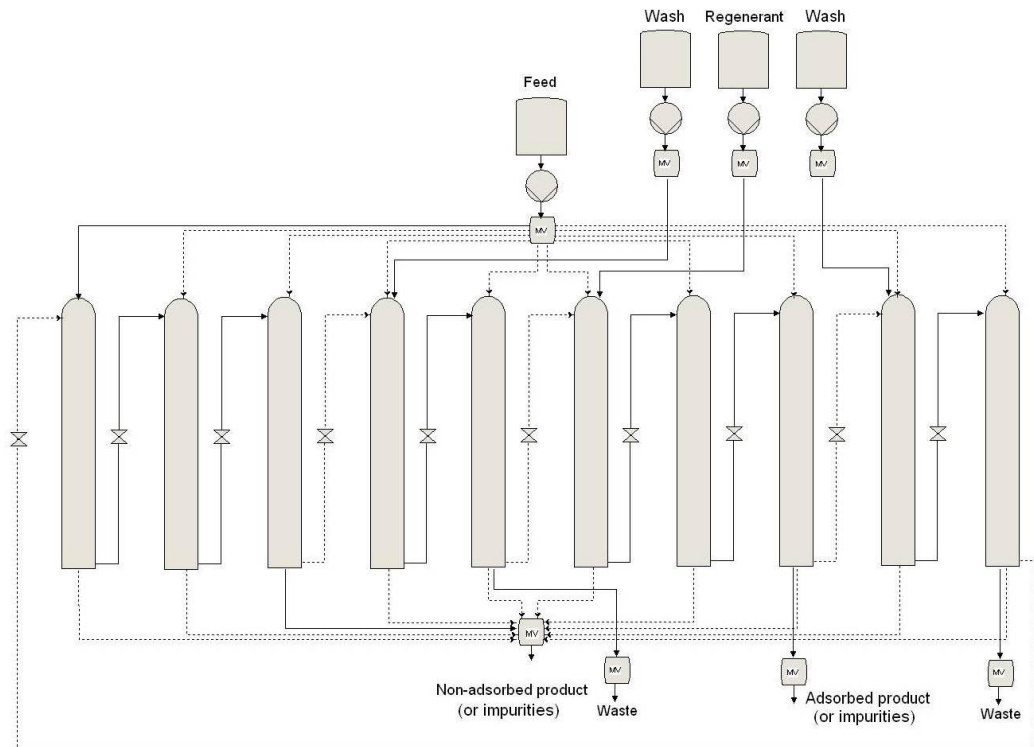
7 SMB-laitteiston suunnittelu ja toteutus

SMB-laitteiston rakentaminen toteutettiin osana Energy & Lifecycle Efficient Metal Processes – ELEMET-ohjelman IX Hydro-projektia. ELEMET-ohjelman tavoitteena on vähentää päästöjä sekä energian ja raaka-aineiden käyttöä metallien tuotannossa. SMB-menetelmien käyttämisen on havaittu muilla tekniikan aloilla vähentäneen raaka-aineiden käyttöä. Jotta päästäisiin tutkimaan SMB-menetelmien käyttöä hydrometallurgisissa sovelluksissa, on tämän työn tarkoituksena rakentaa mahdollisimman helppokäyttöinen ja toimintavarma laitteisto, jonka pitää myös täyttää seuraavat ehdot:

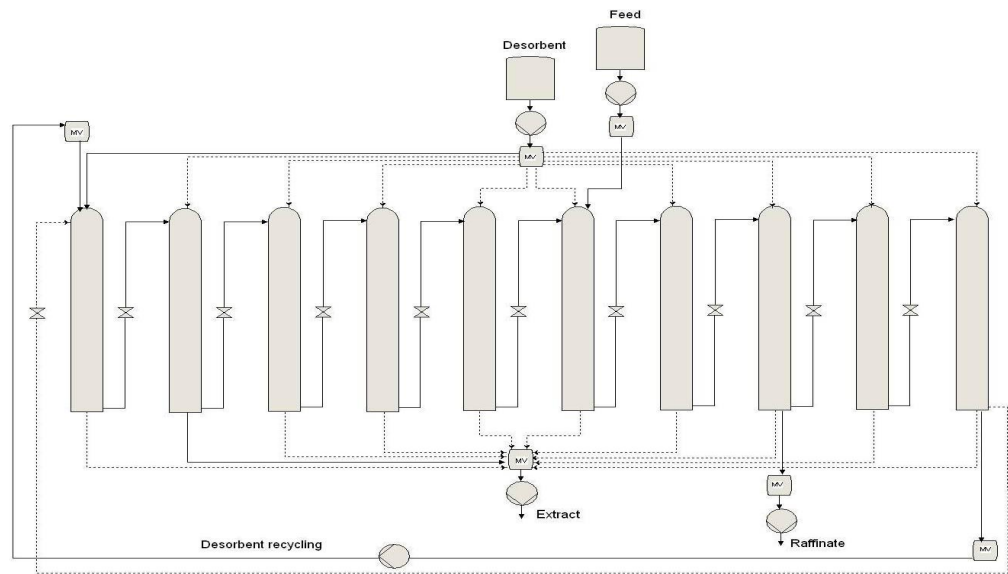
1. Kestää 5M H₂SO₄ ja 5M HCl käyttö.
2. Mahdollistaa vähintään neljän irrallisen vyöhykkeen käyttö.
3. Mahdollistaa vähintään kymmenen kolonnin käyttö.
4. Mahdollistaa suljetun kierron käyttö
5. Mahdollisuus ohjata laitteistoa LabVIEW-ympäristössä

Koelaitteiston alustava suunnittelu aloitettiin venttiilijärjestelmän valinnalla. Keskusventtiileihin perustuvat järjestelmät hylättiin niiden joustamattomuuden vuoksi. Kaksi- ja kolmitieventtiilijärjestelmää ei valittu, sillä se olisi johtanut venttiilien hyvin korkeaan määrään. Kaksitieventtiilijärjestelmä, jossa on kymmenen ko-

lonnia ja neljä irrallista vyöhykettä, olisi vaatinut vähintään 90 kaksitventtiiliä. Tämä olisi johtanut suureen ohjaustarpeeseen sekä kontaminaatoriskiin. Järjestelmä ”yksi kiertoventtiili kolonna kohti” hylättiin, koska se olisi vaatinut enemmän kiertoventtiilejä kuin ”yksi kiertoventtiili virtaa kohti” -järjestelmä lisäämättä kuitenkaan järjestelmän joustavuutta. Näiden syiden johdosta päädyttiin ratkaisuun, jossa käytetään yhtä kiertoventtiiliä kullekin virtaukselle, jonka lisäksi käytetään kunkin kolonnin välissä yhtä sulkuventtiiliä. Sulkuventtiilien avulla irrallisten vyöhykkeiden käyttö on mahdollista. Periaatekuva neljällä irrallisella vyöhykkeellä suoritettavasta erotuksesta kyseisessä järjestelmässä kuvassa 19 sekä periaatekuva perinteisestä SMB:stä suljetulla kierrolla kuvassa 20.



Kuva 19. SMB neljällä irrallisella vyöhykkeellä.



Kuva 20. Perinteinen SMB suljetulla kierrolla.

7.1 Laitteistoon tehdyt hankinnat

Kiertoventtiiliksi valittiin 13-porttinen Rheodynyn RV750-116. Venttiilin virtaus-tiehye on tehty PEEK:stä, joten tästä johtuen laitteistossa käytettävä rikkihapon konsentraatio saa olla enintään 3M. Laitteisto ei siis täytä alussa asetettuja ehtoja rikkihapon kestävyydelle. Valitun venttiilijärjestelmän johdosta valittu kiertoventtiili rajoittaa myös laitteistossa käytettävien kolonnien lukumäärän kahteentoista.

Sulkuventtiilien valinnassa päädyttiin Takasago Electric Inc:n kolmitieventtiiliin MLV-3-1/4UKGH-3, jonka kaikki portit kestävät painetta 7 bariin asti. Kolmitieventtiilien paineenkesto on koko järjestelmän pienin ja täten se määrittää järjestelmässä käytettävän maksimipaineen. Tästä voi tulla ongelmia, jos järjestelmässä halutaan ajaa suurilla virtausnopeuksilla. Kolmitieventtiilin käyttöön päädyttiin, koska venttiili sijaitsee kohdassa jossa paine voi kohdistua venttiiliin molemmilta puolilta. Kolmitieventtiilin ja koko laitteiston turvaamiseksi päädyttiin hankki-maan Idex Health & Science:n U-456 -paineentasausventtiilit. Nämä venttiilit au-keavat 7 barin paineessa ja sulkeutuvat jälleen kun paine laskee alle 7 baria. Sekä kierto- että solenoidiventtiilien ohjaus perustuu 24 VDC -signaaleihin. Näiden signaalien tuottamiseksi teetettiin LUT:n Elektroniikan Suunnittelukeskuksessa venttiilinohjain, joka voidaan kytkeä tietokoneeseen USB-portin kautta. Ventti-

linohjaimen käskykomennot perustuvat ASCII-koodeihin, joita voidaan käsitellä LabVIEW-ohjelmistossa.

Laitteistossa käytettäväksi pumpuksi valittiin Flom Co AI-12-13 Intelligent pump, jonka virtausta voidaan säätää 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ tarkkuudella ohjattaessa RS232-portin kautta. Lisäksi sillä on alhainen painevaihtelu pumppauksen aikana. Pumppujen parhaan toimivuuden takaamiseksi hankittiin myös vastapaineventtiilit, jotka tuottavat pumpulle 17 baarin vastapaineen. RS232-portin kautta tapahtuva ohjaus perustuu ASCII-merkistöön ja jotta tietokoneelta voidaan ohjata pumppuja, hankittiin Vision System VScom-16COM-RM-adapteri, joka kytketään tietokoneen USB-porttiin. Adapteriin on mahdollista kytkeä 16 RS232-portin kautta ohjattavaa laitetta.

Kolonniksi valittiin käyttökokemusten perusteella Kronlab Eco Glass-kolonnit. Kolonnien sisähalkaisija on 15 mm ja niiden pedin korkeutta voi säätää välillä 80–200 mm. Kolonni kestää painetta 25 bariin asti ja täten niiden paineenkesto on laitteiston toiseksi alhaisin. Jos markkinoilta löydetään sopivat sulkuventtiilit korvaamaan nykyiset, voidaan laitteiston maksimipainetta kasvattaa 25 bariin saakka ilman suurempia hankintoja. Laitteiston käytön kannalta on tärkeää, että laitteistoon pääsee mahdollisimman vähän ilmaa. Tämän johdosta hankittiin Phenomenex Degassex DG-4400 poistamaan ilma syöttöliuoksista. Kyseinen kaasunpoistaja valittiin laboratorion aikaisempien käyttökokemusten perusteella.

Kolonnien termostoinnista vastaa Lauda Alpha A24-termostaatti. Hauteen koko on 18–25 L ja pumpun virtausnopeus maksimissaan 16 mL/min. Turvallisuuden sekä käytettävyyden vuoksi termostointijärjestelmään hankittiin jokaisen kolonnin ulos- ja sisääntuloon Colder Products Companyn PLC-pikaliittimet, jotka estävät virtauksen vastakappaleiden ollessa irrotettuina.

Vaa'an valinnassa ratkaisevaksi tekijäksi nousi vaakojen luettavuus tietokoneelta. Sartorius Talent TE-4101 vaakaan oli valmiiksi saatavilla ajurit suoraan LabVIEW:hin ja lisäksi se oli suoraan kiinnitettävissä USB-porttiin. Tietokoneen USB-porttien vähäisyyden vuoksi päädyttiin hankkimaan Deltacon UH-710 USB-

keskus, jossa on seitsemän USB-porttia. Fraktionkerääjiksi valikoitui hinnan ja kapasiteetin perusteella GE Healthcare Frac-920.

Yksittäisten laitteiden lisäksi hankittiin putkia ja liittimiä eri laitteiden liittämiseksi kokonaisuudeksi. Putket ja liittimet hankittiin IDEX Health & Sciencelta valikoiman kattavuuden ja taloudellisten perusteiden yhteisvaikutuksesta. Ostettujen putkien ja liittimien tiedot sekä käyttökohteet on taulukoitu liitteeseen I ja liitteeseen II on koottu hankittujen laitteiden tiedot.

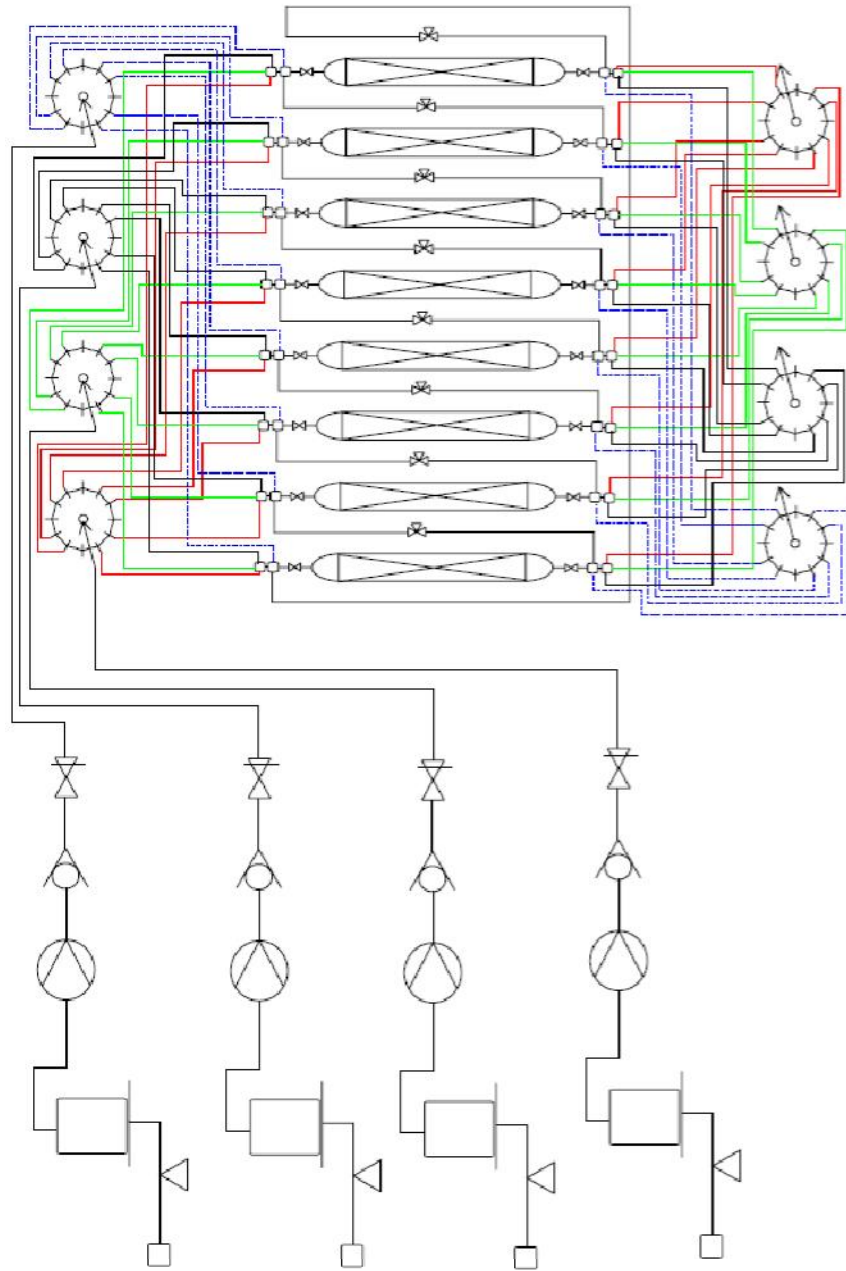
7.2 Laitteiston kokoonpano

Koko laitteisto kasattiin Hiltin LVIS MQ-asennusjärjestelmän osista suunniteltuun kehikkoon. Asennusjärjestelmästä koottu kehikko on muunneltavissa kulloistenkin tarpeiden mukaisesti, lisäksi vahingoittuneiden osien korvaaminen uusilla on yksinkertaista. Kehikkoon ostetut Hiltin asennusjärjestelmän osat on taulukoitu liitteeseen III.

Kuvassa 21 on esitetty rakennettu laitteisto. Venttiilien ja kolonnien sijoittelun lähtökohtana oli minimoida niiden väliset etäisyydet. Muiden laitteiden sijoittelu perustuu tarpeeseen suojella niitä kemikaalien roiskeilta. Tämän johdosta pumput, kaasunpoistaja sekä fraktionkerääjät sijoitettiin suojaavien tasojen alle. Taso, jolle fraktionkerääjät on sijoitettu kuvassa 21, on mitoitettu siten että sinne sopii myös osa vaaosta syöttöpulloineen. Tämä vaihtoehto vapauttaa työskentelytilaa sekä suojelee vaakoja kemikaalien roiskeilta. Solenoidiventtiilien ohjauskaapelit suojattiin muoviputken sisään. Kuvassa 22 on esitetty laitteiston virtauskaavio, kuvassa 21 poiketen siinä on käytössä kahdeksan kolonnia kymmenen sijaan. Kuvassa 22 on piirretty neljä irrallista ilmanpoistajaa piirrosteknisistä syistä, vaikka todellisuudessa yksi laite huolehtii kaikkien neljän virran ilmanpoistosta.



Kuva 21. Rakennettu koelaitteisto.



Kuva 22. Kahdeksan kolonnin laitteisto neljällä irrallisella vyöhykkeellä.

8 SMB-laitteiston ohjelmisto

Vaikka tässä työssä koodatun ohjelmiston kokoluokka on aivan toinen kuin teollisten prosessinohjausjärjestelmien, on samoja piirteitä löydettävissä myös tästä ohjelmistosta. Prosessinohjauksessa käytettäville järjestelmille käytetään ohjelmistotuotannossa nimitystä reaaliaikajärjestelmät. Reaaliaikajärjestelmät ovat kiinteässä vuorovaikutuksessa ympäristönsä kanssa, joten niiden on reagoitava nopeasti ympäristön antamiin ärsykkeisiin. Reaaliaikajärjestelmiä suunniteltaessa

on käytössä kaksi sisäisen rakenteen arkkitehtuuria. Tapahtuma-liipaistussa arkkitehtuurissa toimintojen suoritus riippuu tapahtumien esiintymisestä ympäristössä tai tietokonejärjestelmässä. Aika-liipaistussa arkkitehtuurissa toimintojen suoritus riippuu ajan etenemisestä. Aikaohjatuissa järjestelmissä on oma autonominen ohjaus ja sen vuorovaikutus ympäristön kanssa tapahtuu ennaltamäärätyn aikataulun mukaisesti. Tapahtumaohjattu järjestelmä on taas ympäristön ohjauksen alaisena ja vastaa ärsykkeisiin niiden ilmennyttyä. (Haikala 2004)

Aika-liipaistu arkkitehtuuri on käytössä kovia vasteaikavaatimuksia vaativissa järjestelmissä. Sen etuina on esimerkiksi toistettavuus sekä vikasiedon hallittavuus. Tapahtuma-liipaistu arkkitehtuuri on käytössä järjestelmissä jotka eivät vaadi kovia vasteaikoja eli vasteajasta lipeäminen ei aiheuta vakavia seurauksia. Sen etuina on joustavuus sekä resurssien käytön tehokkuus. (Obermaisser 2005)

Reaaliaikaohjelmiston pääongelmia ovat poissulkemiseen, synkronointiin, lukkiutumiseen ja nälkiintymiseen liittyvät ongelmat. Poissulkemisella estetään monen prosessin samanaikainen tietorakenteen käsittely. Synkronoisella tarkoitetaan eri prosessien keskinäistä tahdistamista. Lukkiutuminen voi johtua siitä, että prosessit odottavat toisten prosessien suorittamia toimenpiteitä. Nälkiintymisellä tarkoitetaan sitä että prosessi voisi periaatteessa edetä, mutta esimerkiksi muiden prosessien käyttäytymisen johdosta se ei saa aikaa. (Haikala 2004)

Rakennettua SMB-laitteistoa ohjataan LabVIEW 2010 graafisessa ohjelmointiympäristössä koodatulla ohjelmistolla. Kaikki laitteet, joiden kautta ohjaukset välitetään kohteisiinsa, ovat liitettävissä tietokoneeseen USB-portin kautta. Laitteiden ohjaus hoituu tämän vuoksi tietokoneelta, jossa on riittävä määrä USB-portteja sekä LabVIEW 2010.

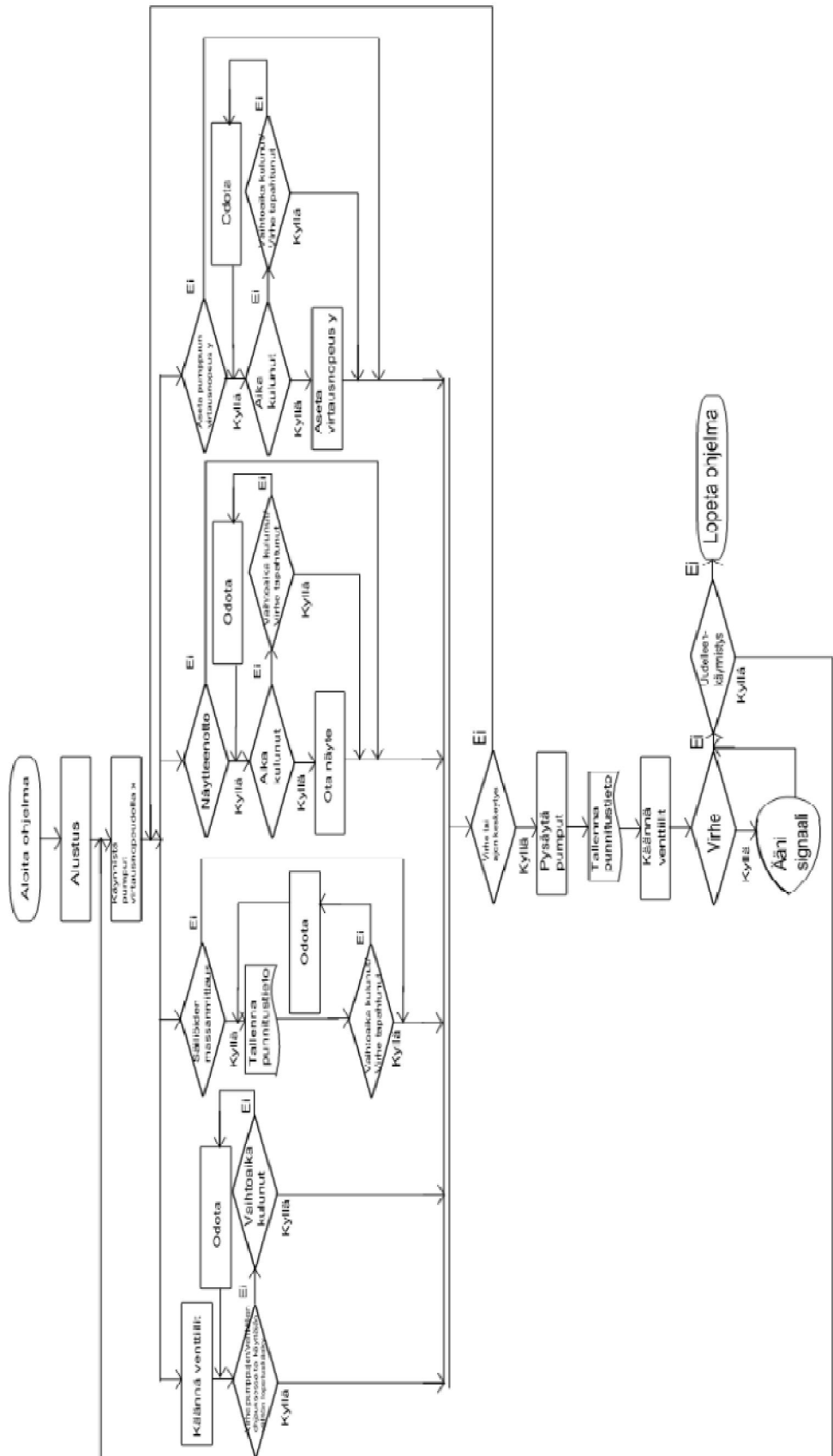
LabVIEW:n graafinen ohjelmointiympäristö perustuu G-ohjelmointikieleen, joka on niin kutsuttu dataflow-kieli (tietovuo). Ohjelman suoritusjärjestys määräytyy sen mukaisesti missä järjestyksessä tietoelementit on kytketty toisiinsa. Jokainen tietoelementti voi suorittaa itsensä, kun kaikki syötetiedot ovat saatavilla. Tällaisia tietoelementtejä voi olla samanaikaisesti useita, mistä johtuen suoritusjärjestys voi olla täysin mielivaltaisen. LabVIEW ei siis takaa missä järjestyksessä toiminnot

suoritetaan, jos ne eivät ole riippuvaisia toisistaan. Siksi ohjelmoijan pitää rakentaa koodiin riippuvuussuhteet, joiden johdosta ohjelma suorittaa toiminnot halutussa järjestyksessä. (Sumathi ja Surekha 2007, Bitter *et al.* 2000)

8.1 Ohjelmiston perusrakenne

Laitteistoa ohjaava ohjelmisto on rakennettu aikaohjautuvaksi järjestelmäksi. Kuvassa 23 on esitetty ohjelmiston yksinkertaistettu kulkukaavio. Järjestelmän vuorovaikutus ympäristön kanssa tapahtuu vain ennalta määrättyinä ajankohtina. Kriittisiä toimintoja valvotaan koko vaihdon ajan (pumpuilta tulevat vikailmoitukset ja käyttäjän välittömät ajon keskeytyskäskyt) ja toissijaisia toimintoja valvotaan vain vaihtojen tapahtuessa (näytteenkeräimen ohjauskäskyt ja ajon lopetuskäskyt).

Ohjelmointityön alkuvaiheessa esiin nousi reaaliaikajärjestelmien perusongelmia kuten synkronoimisen suorittaminen ja lukkiutuminen. Toimintojen synkronoiminen on suoritettu ohjelmistossa samanaikaistamalla eri laitteita ohjaavat osiot (näytteenkeräimet, pumput, massanmittaus) jokaisen vaihdon alussa. Ohjelman lukkiutuminen estettiin poissulkemalla eri osioiden oikeus asettaa virheajan kulumisen indikaattori ei-asentoon.



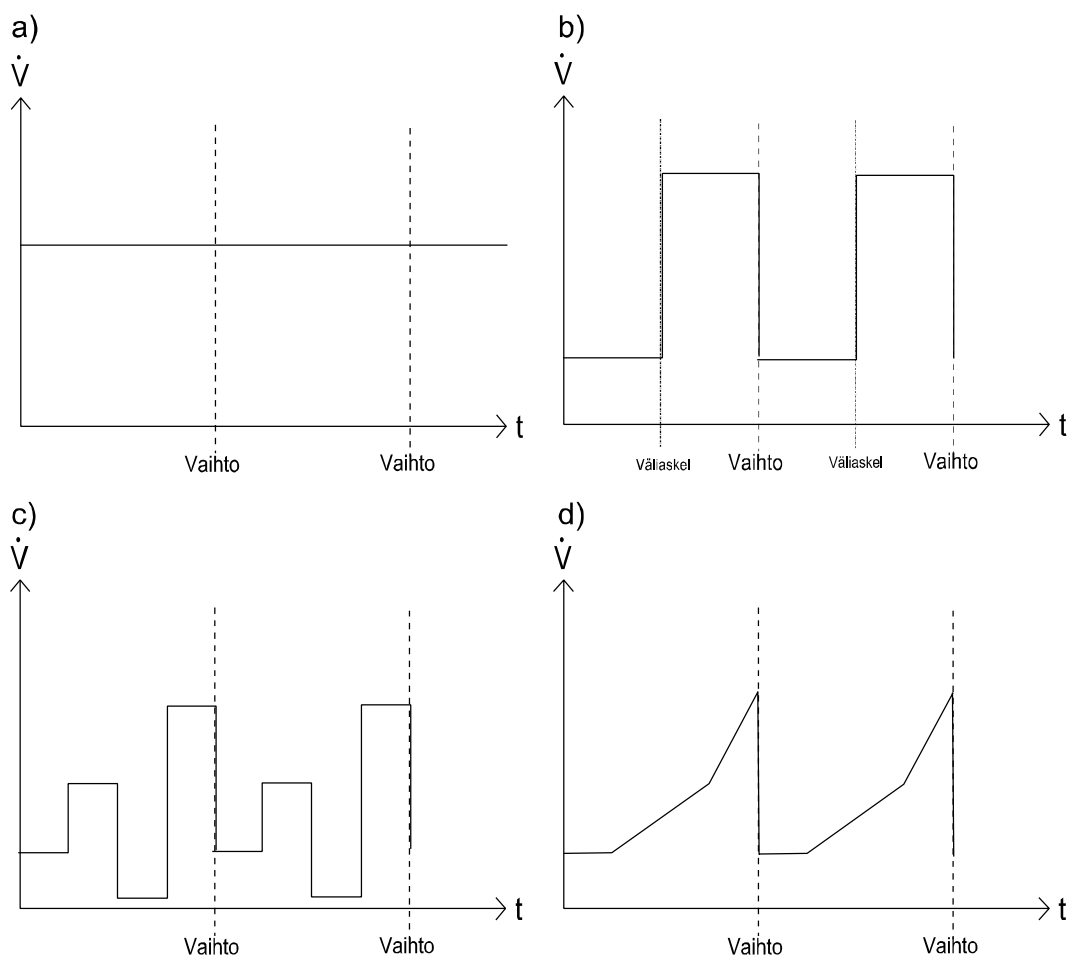
Kuva 23. Laitteiston ohjaamisesta vastaavan ohjelmiston kulkukaavio.

8.2 Ohjelmiston päätoiminnot

Seuraavaksi keskitytään päätoimintoihin, jotka ohjelmisto mahdollistaa käyttäjälle. Yksityiskohtaisemmat tiedot ohjelmiston käytöstä ja toiminnoista on koottu erilliseen Suppulan 2010 tekemään käyttöohjeeseen. Ohjelmisto tarkistaa yhteydet venttiileihin, pumppuihin ja vaakoihin. Yhteydet venttiileihin varmistetaan asettamalla sekä moottori- että solenoidiventtiilit kahteen eri asentoon. Asetusparametrit on mahdollista joko tallentaa konfiguraatiodostoon myöhempää käyttöä varten tai lukea suoraan vanhasta konfiguraatiodostosta.

Venttiilienohjausta varten ohjelmistoon on tehty valmiiksi kolme eri ohjelmaa, joiden avulla ohjelmistoon saadaan asetettua tarvittavat ohjausmatriisit. Perusohjelma laskee venttiilien asetusparametreista ohjausmatriisit venttiileille olettaen, että jokaisen venttiilin syöttökohta siirtyy yhden kolonnin verran joka vaihdossa. Toisena vaihtoehtona on käyttää väliaskelohjelmaa jossa peruseriaate on sama kuin perusmoodissa, mutta toistuvia osioita voi olla useita. Lisäksi näiden ohjelmien tuottamaa moottoriventtiilien ohjausmatriisia voidaan muokata ja solenoidiventtiilien ohjausmatriisiin voidaan asettaa uusia venttiilejä manuaalisesti. Putkistosuohjelma laskee ajomatriisin, jossa syötetään liuosta kaikilla sisääntuloventtiileillä samaan jakopöytään ja poistetaan ulostuloventtiilillä. Kun putkisto on puhdistunut, ohjelma vaihtaa käytettävää ulostuloventtiiliä. Kun kaikki ulostuloventtiilit on käyty läpi, vaihdetaan sisääntuloventtiilien syöttökohtaa ja toistetaan sama sen ulostuloventtiilien putkistolle.

Pumppujen ohjauksessa on ohjelmistossa valittavana vakiovirtausohjelma, väliaskelohjelma, sekä gradienttiohjelma. Kuvaan 24 on koottu esimerkki kullakin ohjelmalla tuotettavista virtausprofiileista. Vakiovirtausohjelmassa virtaus on sama koko ajon ajan. Väliaskelohjelmassa voidaan asettaa joka väliaskeleeseen oma virtausnopeutensa. Gradienttiohjelmassa voidaan käyttää sekä porraset- että lineaarisia gradientteja vaihdon aikana.



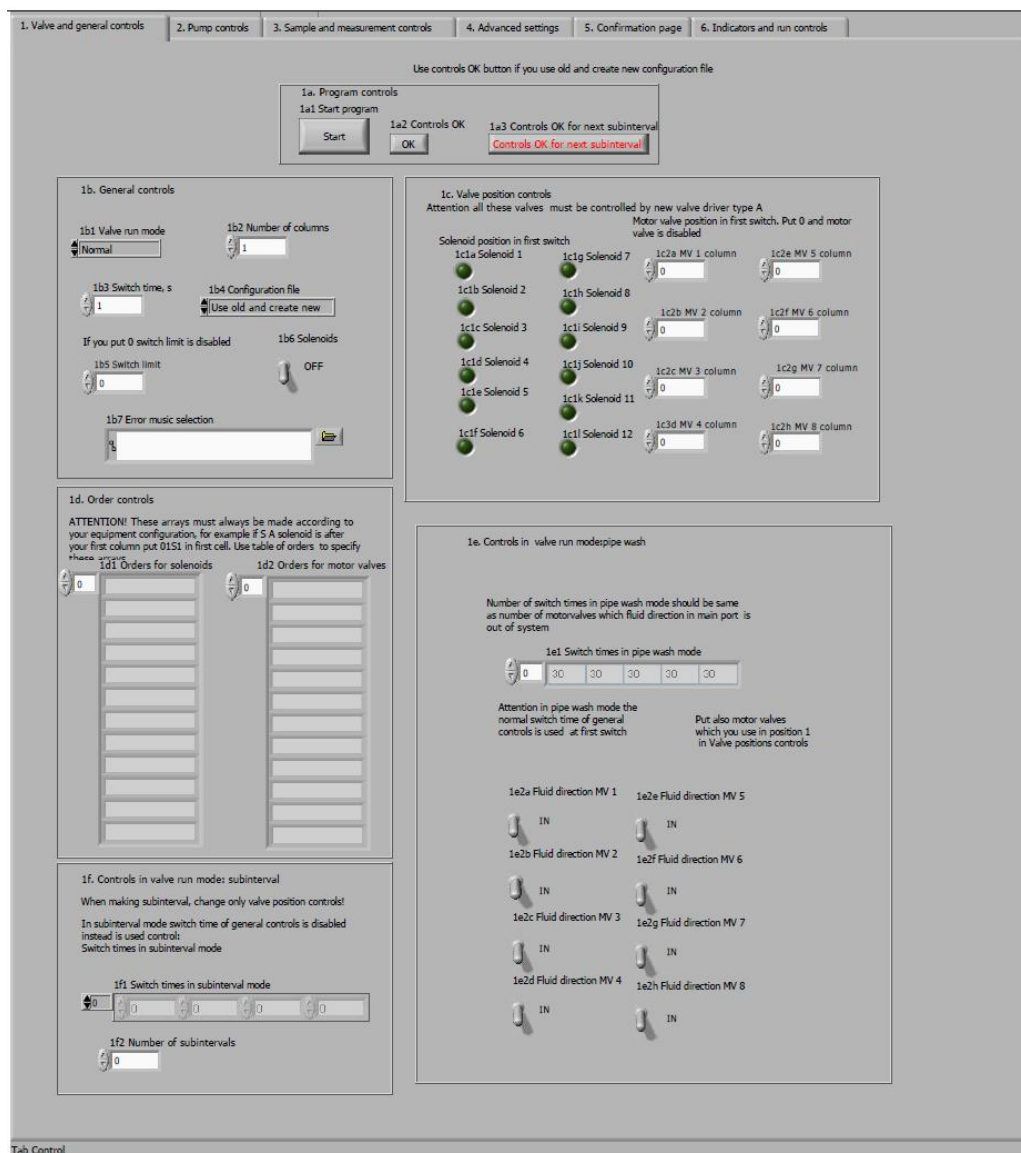
Kuva 24. Pumppejen virtausprofiilit eri ohjelmilla. a vakiovirtausohjelma, b väliaskelohjelma, c gradienttiohjelma porras gradienteilla ja d gradienttiohjelma lineaarisilla gradienteilla.

Fraktionkerääjien ja fraktiointiventtiilien ohjaukseen on käytettävissä perusohjelma, vaihto-ohjelma sekä väliaskelohjelma. Perusohjelmassa fraktiointi suoritetaan jokaisessa vaihdossa asetettujen arvojen mukaisesti. Vaihto-ohjelmassa käyttäjä voi asettaa mistä vaihdoista näyte otetaan. Väliaskelohjelmassa käyttäjä voi asettaa väliaskelajon aikana otettavan näytteen asetukset. Poiketen muista alkuasetuksista fraktiointiasetukset ovat muokattavissa myös ajon aikana.

Ohjelmisto tarkistaa ajon aikana venttiilinohjaimelta tulevia sijaintitietoja, pumppejen virhesignaaleja sekä käyttäjältä tulevia signaaleja. Jos virhe havaitaan ohjelmisto pysäyttää pumput ja asettaa venttiilit alkutilaan. Virheen tai käyttäjän keskeytettyä ajon on ajo mahdollista käynnistää uudelleen kohdasta johon se virheen havaitsemishetkellä jäi.

8.3 Ohjelmiston käyttöliittymä

Ohjelmaa käytetään graafisella käyttöliittymällä, jossa toiminnot on jaoteltu kuudelle välilehdelle. Ensimmäisellä välilehdellä käyttäjä asettaa venttiilien ajoparametrit, toisella pumppujen parametrit ja kolmannella näytteenoton parametrit haluamukseen. Neljännellä välilehdellä sijaitsee venttiilien ajoparametrien muokkaamiseen sekä kommunikaatioyhteyksiin vaikuttavat hallintalaitteet. Viidenneltä välilehdeltä käyttäjä voi tarkistaa kommunikaatioyhteyksien toimivuuden ja venttiilien asentotiedot vaihdoissa. Kuudennelta välilehdeltä käyttäjä voi seurata sekä hallita ajon etenemistä ajon aikana. Esimerkin vuoksi kuvassa 25 on esitetty käyttöliittymän ensimmäinen välilehti.



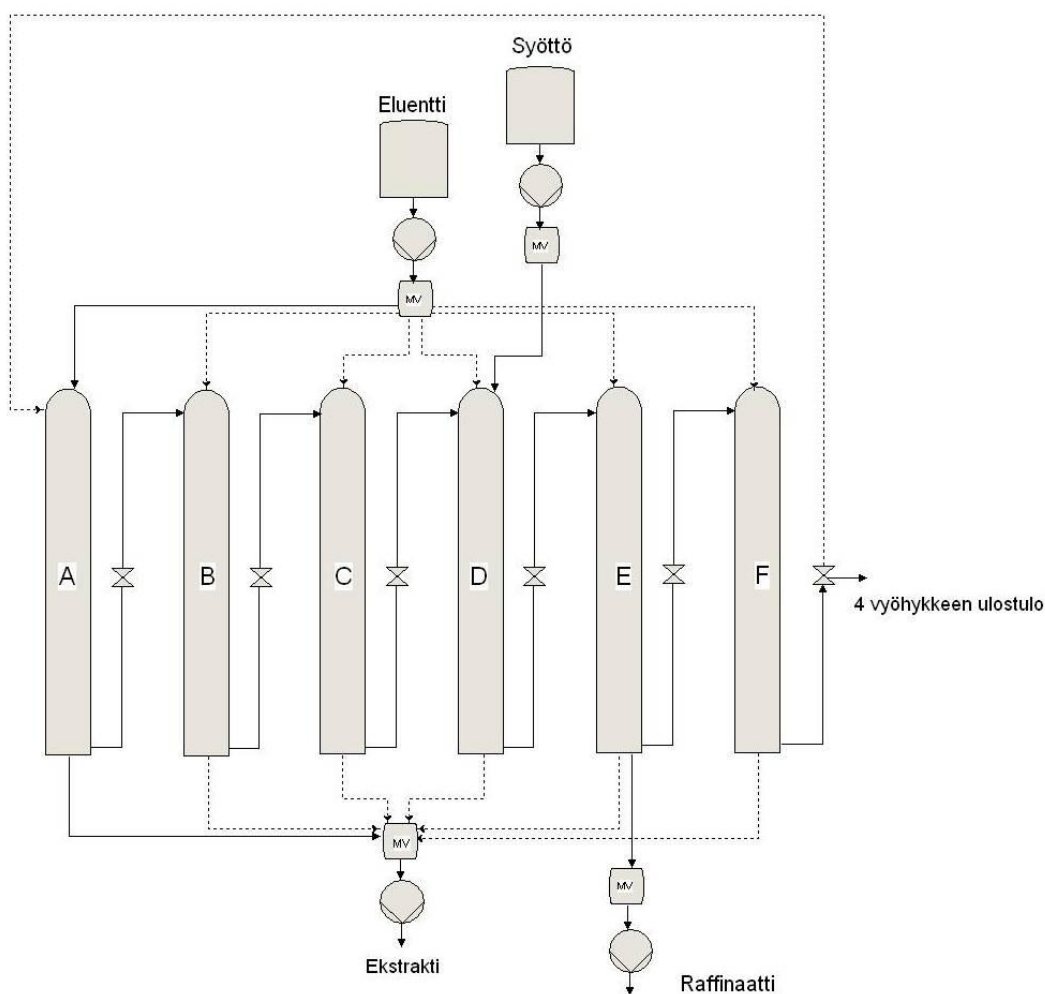
Kuva 25. Käyttöliittymän venttiili- ja yleiset säädöt -välilehti. a) ohjelman hallintalaitteet b) yleiset säädöt c) venttiilien asennot d) käsky-taulukot e) putkistopesun säädöt f) subinterval-säädöt.

9 Koeajot

Koeajot suoritettiin aiemmin kuvatulla laitteistolla, kuitenkin sillä erotuksella että kiertoventtiileinä toimivat Pharmacia MV-8 -venttiilit. Ensimmäisissä koeajoissa ajettiin milliporevettä kuuden kolonnin läpi siten, että pelkästään sisääntulo että ulostulo vaihtoivat paikkaansa. Näissä ajoissa havaittiin että solenoidiventtiilit eivät aina avautuneet siten miten niiden olisi ohjelman mukaan pitänyt. Tämän johdosta ohjelmaan lisättiin solenoidiventtiilien ja varmuuden vuoksi myös moot-

toriventtiilien asennontarkistus. Tämä lisäys poisti solenoidiventtiilien ohjauksessa havaitut virheet.

Seuraavissa koeajoissa käytettiin kuutta kolonnia joita ajettiin konfiguraatiolla 1-2-2-1 siten, että eluenttia ei kierrätetty vyöhykkeestä 4 vyöhykkeeseen 1. Vyöhykkeen 4 ulostulo tapahtui kolmitieventtiilien ulostulon kautta. Kuvassa 26 on esitetty käytetyn konfiguraation periaatekuva vaihdossa 1. Syöttöliuoksena käytettiin liuosta, jossa oli 10 g/L etikkahappoa ja 30 g/L glukoosia, koska tällöin liuoksen molaalisuus on sama kummankin komponentin suhteen. Ajoparametrit määritettiin kappaleessa 3 esitetyn kolmioteorian avulla. Käytettäväksi eluentin virtausnopeudeksi saatiin 4,00 mL/min, syötön 0,34 mL/min, raffinaatin 1,47 mL/min, ekstraktin 1,47 mL/min ja vyöhykkeen 4 ulostulon 1,4 mL/min. Käytetty hartsi oli CS16GC, vaihtoaika 6 min ja pedin tilavuus 24,7 mL.



Kuva 26. Koelaitteiston virtauskaavio vaihdossa 1.

Aluksi tehtiin vesiajo kyseisillä virtausnopeuksilla, jotta havaittaisiin mahdolliset ongelmat. Vesiajossa pumpun havaittiin saavan jostain ilmaa, sillä lyhyen ope-roinnin jälkeen joko ekstrakti- tai raffinaattipumppu pysäytti itsensä virheen johdosta. Pumput pyrkivät tasapainottamaan paineenvaihtelut, joten kun pumppuun pääsee pieni ilmakupla moottorin nopeus kasvaa. Jos paineen tippuminen on liian jyrkkä, pumppu ei pysty kompensoimaan paineenvaihtelua. Tämä aiheuttaa virhe-tilan ja johtaa pumpun pysähtymiseen. Tarkasteltaessa vaaoilta saatua punnitus-tiedostoa havaittiin että sekä raffinaatti- että ekstraktivirtojen virtausnopeus tippuu äkillisesti tietyssä vaihdossa joka syklillä. Taulukossa III on esitetty raffinaatin virtausnopeudet ja taulukossa IV ekstraktin virtausnopeudet vesiajossa.

Taulukko III Raffinaatin virtausnopeudet vesiajossa.

sykli	vaihto 1, g/min	vaihto 2, g/min	vaihto 3, g/min	vaihto 4, g/min	vaihto 5, g/min	vaihto 6, g/min
1	1,22	1,47	1,45	1,45	1,45	1,45
2	1,45	1,45	1,38	1,37	1,43	1,43
3	1,45	1,43	1,33	1,38	1,40	1,43
4	1,43	1,45	1,28	1,33	1,38	1,40

Taulukko IV Ekstraktin virtausnopeudet vesiajossa.

sykli	vaihto 1, g/min	vaihto 2, g/min	vaihto 3, g/min	vaihto 4, g/min	vaihto 5, g/min	vaihto 6, g/min
1	1,27	1,43	1,45	1,43	1,45	1,43
2	1,27	1,32	1,35	1,38	1,40	1,40
2	1,22	1,30	1,37	1,38	1,40	1,42
3	1,20	1,25	1,30	1,33	1,38	1,38

Taulukoista III ja IV voidaan havaita, että ekstraktilla virtausnopeus tippuu äkillisesti aina vaihdon 1 aikana, kun taas raffinaatilla yhtä jyrkkää virtausnopeuden muutosta ei ole havaittavissa. Taulukosta III voidaan kuitenkin havaita virtausnopeuden tippuvan myös raffinaatilla vaihdon 3 aikana. Kun verrataan vaihtoa 1 ekstraktilla ja vaihtoa 3 raffinaatilla kuvan 25 avulla keskenään, havaitaan että vaihdossa 1 ekstraktilla moottoriventtiili on juuri vaihtanut imukohtaa kolonnista F kolonniin A. Raffinaatilla vaihdossa 3 (siirrä raffinaatin paikkaa 2 kolonnia eteenpäin kuvassa 25) on myös tapahtunut sama vaihto kolonnista F kolonniin A. Tämän vertailun jälkeen, havaittiin pumpun ehtivän imemään pieni ilmakupla käyttämättömien porttien kautta, moottoriventtiilin vaihtaessa paikkaa portista 6

porttiin 1. portit tukittiin ja tehtiin uusi vesiajo. Taulukoissa V ja VI on esitetty vastaavasti raffinaatin ja ekstraktin virtausnopeudet porttien tukkimisen jälkeen. Taulukoista voidaan havaita että porttien tukkiminen poisti virtausnopeuden vaihtelut.

Taulukko V Raffinaatin virtausnopeudet porttien tukkimisen jälkeen.

sykli	vaihto 1, g/min	vaihto 2, g/min	vaihto 3, g/min	vaihto 4, g/min	vaihto 5, g/min	vaihto 6, g/min
1	0,80	1,45	1,43	1,47	1,47	1,45
2	1,47	1,47	1,48	1,47	1,47	1,47
3	1,48	1,47	1,47	1,48	1,47	1,47
4	1,47	1,48	1,47	1,47	1,48	1,47
5	1,47	1,48	1,47	1,47	1,48	1,47
6	1,47	1,45	1,48	1,47	1,47	1,50
7	1,45	1,47	1,47	1,48	1,47	1,47
8	1,47	1,47	1,47	1,48	1,47	1,47

Taulukko VI Ekstraktin virtausnopeudet porttien tukkimisen jälkeen.

sykli	vaihto 1, g/min	vaihto 2, g/min	vaihto 3, g/min	vaihto 4, g/min	vaihto 5, g/min	vaihto 6, g/min
1	1,33	1,42	1,43	1,43	1,48	1,45
2	1,48	1,47	1,50	1,45	1,48	1,48
3	1,47	1,48	1,47	1,48	1,47	1,47
4	1,50	1,47	1,47	1,48	1,48	1,48
5	1,47	1,48	1,48	1,47	1,50	1,47
6	1,47	1,48	1,47	1,48	1,47	1,48
7	1,48	1,47	1,47	1,48	1,48	1,47
8	1,48	1,48	1,48	1,47	1,48	1,48

Onnistuneen vesiajon jälkeen suoritettiin varsinainen ajo glukoosin ja etikkahapon seoksella. Toteutuneet virtausnopeudet ajon ajalta on esitetty taulukossa VII ja näistä lasketut virtausnopeuksien suhteet kussakin vyöhykkeessä taulukossa VIII.

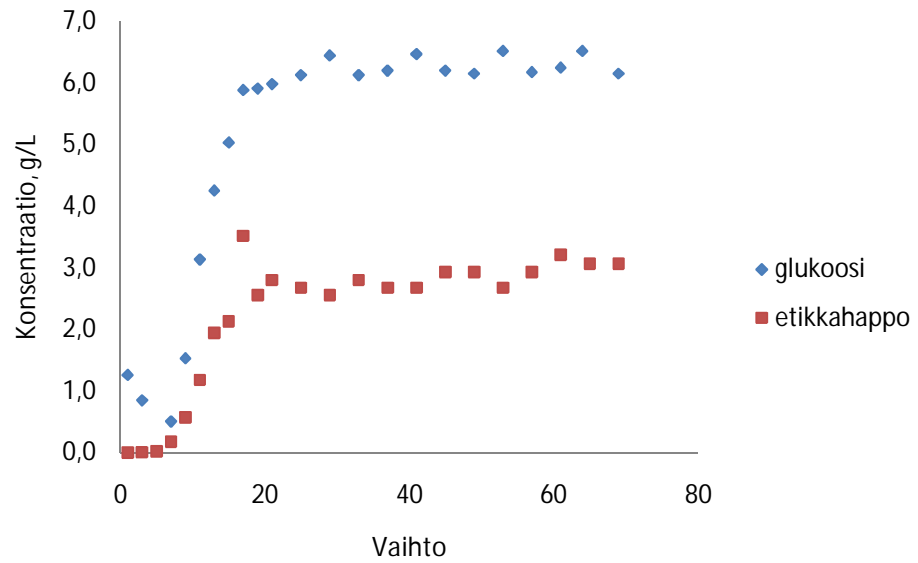
Taulukko VII Toteutuneet virtausnopeudet.

Virta	Asetettu, mL/min	Toteutunut, mL/min
Eluentti	4	4,04
Syöttö	0,34	0,34
Raffinaatti	1,47	1,45
Ekstrakti	1,47	1,44
4 vyöh. virtaus	1,4	1,48

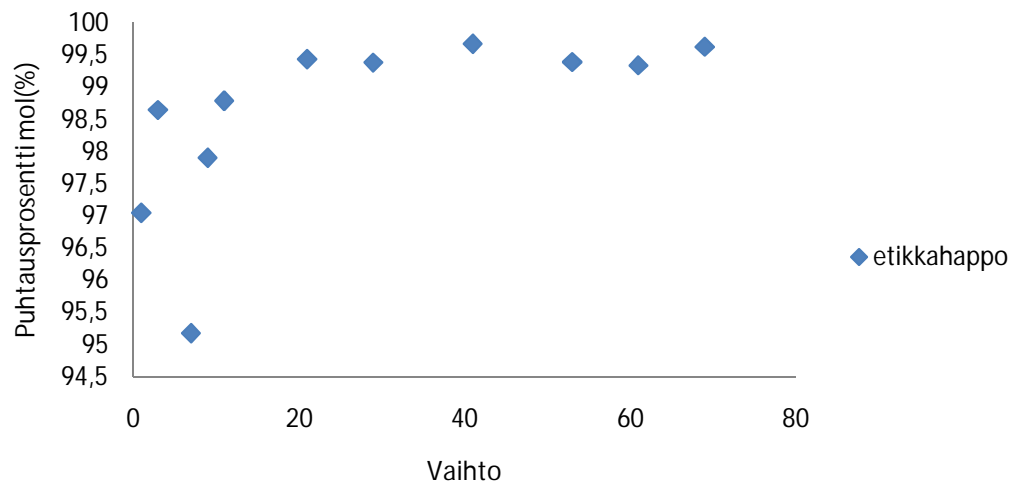
Taulukko VIII Toteutuneet virtausnopeuksien suhteet ja virtausnopeudet vyöhykkeissä.

Vyöhyke	V, mL/min		V, mL/min	
	toteutunut	<i>m</i> toteutunut	asetettu	<i>m</i> asetettu
1	4,03	0,96	4,00	0,95
2	2,59	0,32	2,53	0,30
3	2,94	0,48	2,87	0,45
4	1,49	-0,16	1,40	-0,20

Jokaisen vaihdon aikana kerättiin yksi näyte raffinaatista ja yksi ekstraktista. Ekstraktista, eli nestevirrasta johon glukoosin tulisi ohjautua, mitattiin näytteiden tiheydet Anton Paar DMA 4500 -tiheysmittarilla. Raffinaatista, eli nestevirrasta johon etikkahapon tulisi ohjautua, mitattiin pH:t Inolab pH 720 -mittarilla, sekä tiheydet samalla tiheysmittarilla kuin ekstraktinkin. Tiheyksistä ja pHn arvoista lasketut ekstraktin glukoosin ja raffinaatin etikkahappokonsentraatiot on esitetty kuvassa 27. Kuvassa 28 on esitetty raffinaatin puhtausprosentit. Kuvista 27 ja 28 voidaan nähdä, että syklinen tasapainotila saavutetaan noin 25 vaihdon aikana. Tällöin ekstraktin ja raffinaatin konsentraatio sekä raffinaatin puhtausprosentti ovat saavuttaneet tasapainon.



Kuva 27. Raffinaatin etikkahappokonsentraatio ja ekstraktin glukoosikonsentraatio.



Kuva 28. Raffinaatin puhtausprosentti.

10 Yhteenveto ja johtopäätökset

Työn tarkoituksena oli suunnitella, ohjelmoida ja koekäyttää SMB-laitteisto. Lisäksi tarkoituksena oli selvittää jatkuvatoimisen ioninvaihdon/kromatografian käyttöä hydrometallurgiassa. Siitä oli kuitenkin saatavilla hyvin vähän tieteellistä

ja teknistä informaatiota. Saatavilla olevaa informaatiota tarjoavat pitkälti sellaiset kaupalliset yritykset, jotka myyvät jatkuvatoimisia ioninvaihtolaitteistoja.

Laitteiston suunnitteluvaiheessa päädyttiin venttiilijärjestelmään, jossa käytetään yhtä kiertoventtiiliä kullekin virralle, minkä lisäksi kolonnien väleissä käytetään solenoidiventtiiliä. Tällöin venttiilijärjestelmä mahdollistaa irrallisten vyöhykkeiden käytön sekä asynkroniset vaihdot. Asynkronisten vaihtojen avulla on mahdollista suorittaa ajoja käyttäen kehittyneempiä menetelmiä kuten Varicol.

Laitteiston ohjaus perustuu LabVIEW:ssä ohjelmoituun ohjelmistoon, jonka avulla on mahdollista ohjata kiertoventtiilejä, solenoidiventtiilejä, pumppuja, fraktionkerääjiä, ja tallentaa vaaoilta tulevaa punnitustietoa. Ohjelmisto mahdollistaa venttiilien synkroniset ja epäsynkroniset vaihdot. Laitteiston puhdistusta varten ohjelmistossa on valmis rakenne jonka avulla ohjelmisto suorittaa tarvittavan pesusekvenssin kullekin laitekonfiguraatiolle. Pumppujen osalta ohjelmisto mahdollistaa vakiovirtauksen sekä lineaaristen ja porrasmuotoisten gradienttien käytön. Ohjelmisto myös valvoo laitteiden toimintoja ja pysäyttää laitteiston havaitessaan virheen pumppujen tai venttiilien toiminnassa.

Koeajojen perusteella pystyttiin varmistamaan laitteiston toimivuus. Laitteistolla on pystytty koeajojen jälkeen suorittamaan myös hydrometallurgisia erotuksia. Koeajoja pitäisi vielä suorittaa, jotta varmistettaisiin uusien kiertoventtiilien toimivuus ja laitteiston valmiudet suljetun kierron käyttöön.

LÄHDELUETTELO

- Bailey, C., Harris, G.B., Kuyvenhoven, R., du Plessis, J. 2005, *Removal of nickel from cobalt using ISEP continuous ion exchange* <http://www.environmental-expert.com/files/3463/articles/4283/4283.pdf>, viitattu 24.9.2010.
- Bitter, R., Mohiuddin, T., Nawrocki, M. 2000, *LabVIEW Advanced Programming Techniques*, CRC Press.
- Chan, S., Titchener-Hooker, N., Sørensen, E. 2008, Optimal Economic Design and Operation of Single- and Multi-column Chromatographic Processes, *Biotechnology progress*, vol. 24, no. 2, s. 389-401.
- Duyvesteyn, W.P.C., Neudorf, D.A., Weenink, E.M., Hanson, J.S., 1996, Recovery of cobalt and nickel from laterite ores, no. WO/1996/020291.
- Chin, C.Y., Wang, N.L. 2004, Simulated Moving Bed Equipment Designs, *Separation & Purification Reviews*, vol. 33, no. 2, s. 77.
- Guiochon, G. 1994, *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*, Academic Press, Boston MA.
- Haikala, I. 2004, *Ohjelmistotuotanto*, Talentum, Helsinki.
- Helfferich, F. 1995, *Ion exchange*, 1st edn, McGraw-Hill, Canada.
- Kaspereit, M. 2009, "Advanced Operating Concepts for Simulated Moving Bed Processes" in *Advances in Chromatography, Volume 47* CRC Press.
- Kearney, M.M., Mumm, M.W., Velasquez, L., Jacob IV, W. 2008, *Method for the recovery of acids from hydrometallurgy process solutions*, United States.
- LeVan, M.D., Carta, G. 2008, "Adsorption and Ion Exchange" in *Perry's chemical engineers' handbook.*, eds. R.H. Perry, D.W. Green, New York, McGraw-Hill.
- Liu, H. 2008, Process for Heap Leaching of Nickeliferous Oxidic Ores, no. 20080138263.
- Obermaisser, R. 2005, *Event-Triggered and Time-Triggered Control Paradigms*, Springer Science + Business Media, Inc., Boston, MA.
- Outotec 2009, *Uranium and vanadium separation using Outotec Septor technology*, <http://www.outotec.com/39388.epibrw>, viitattu 24.9.2010.
- Rajendran, A., Paredes, G., Mazzotti, M. 2009, Simulated moving bed chromatography for the separation of enantiomers, *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 4, s. 709-738.

Rosato, L., Harris, G.B., Stanley, R.W. 1984, Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange, *Hydrometallurgy*, vol. 13, no. 1, s. 33-44.

Rossiter, G.J., Carey, K.C., 1999, *Copper recovery from leach liquours using continuous ion exchange*, http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_003c/0901b8038003c68e.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/016-00043.pdf&fromPage=GetDoc, viitattu 24.9.2010.

Rossiter, G. 2009, Process for engineered ion exchange recovery of copper and nickel, no. 7594951.

Seidel-Morgenstern, A., Keßler, L.C., Kaspereit, M. 2008, New Developments in Simulated Moving Bed Chromatography, *Chemical Engineering & Technology*, vol. 31, no. 6, s. 826-837.

Sumathi, S., Surekha, P. 2007, *LabVIEW based advanced instrumentation systems*, 1st edn, Springer, Berlin.

Suppala, I. 2010, Käyttöohje SMB-laitteistolle, Lappeenranta.

Toumi, A., Engell, S., Diehl, M., Bock, H.G., Schlöder, J. 2007, Efficient optimization of simulated moving bed processes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 46, no. 11, s. 1067-1084.

Wijnberg, B. 2010, Southern african ion exchange plant for nickel recovery, no. 2, s. 55-57.

Zhang, Z., Mazzotti, M., Morbidelli, M. 2003, PowerFeed operation of simulated moving bed units: changing flow-rates during the switching interval, *Journal of Chromatography A*, vol. 1006, no. 1-2, s. 87-99.

LIITE I, 1 (1)

Taulukko C Putkien ja liittimien tiedot sekä niiden käyttökohteet

Osan kuvaus	Kappalemäärä	Tuotenumero	Kostuva materiaali	Käyttökohte
1/16" putki	1	1517xL	ETFE	Putkisto
1/16" putki	2	1538xL	PEEK	Putkisto
1/8" putki	1	1530xL	ETFE	Putkistot ennen kaasunpoistajaa ja kaasunpoistajan ja pumpun välissä
Holkki 1/8"	20	P-360	PEEK	P-331
Holkki 1/16"	120	F-142	PEEK	F-300
Holkki 1/16"	30	P-200	ETFE	Xp-230
Holkki 1/16"	100	F-192	PEEK	F-281
Liitin 1/4-28 flat-bottom 1/16"	30	xp-230	PEEK	Solenoidiventtiilit, kolonnit, imupumppujen sisääntulo
Liitin 1/4-28 flat-bottom 1/8"	20	P-331	PEEK	Kaasunpoistaja, pumppujen sisääntuloportti
Liitin 10-32 coned 1/16"	120	F-300	PEEK	Ristiliittimet
Liitin 10-32 coned 1/16"	150	F-120	PEEK	Ristiliittimet
Liitin 10-32 coned 1/16"	100	F-281	PEEK	Moottoriventtiili
Ristiliitin 10-32 coned 1/16"	50	P-730	PEEK	Jakoyhde
Tulppa 1/4-28 flat bottom 1/16"	15	P-123	ETFE	Solenoidiventtiilien portin tukkiminen
Tulppa 10-32 coned 1/16"	30	P-551	PEEK	Ristiliittimien ja moottoriventtiilien käyttämättömät portit

LIITE II, 1 (1)

Ostettujen laitteiden tiedot

Tuote	Kappalemäärä	Tuotenumero	Valmistaja	Kostuvat materiaalit
Datalokkeri	1	USB-6009	National instruments	
Kaasunpoistaja	1	EHO-5847	Phenomenex	PEEK, PTFE
Kolonni	10	ECO15/120M3K-K	YMC Europe GMBH	PVDF, FFKM, lasi
Moottoriventtiili	8	RV-750-116	IDEX Health & Science Group	PEEK
Näytteenkeräin	2	Frac-920	GE Healthcare	PTFE, ECTFE
Paineentasausventtiili	5	U-456	IDEX Health & Science Group	PCTFE, PEEK, Tefzel/ETFE, fluorattu elastomeeri, kullattu ruostumaton teräs
Pikaliitin naaras	26	PLCD17006	Colder Products Company	Acetal
Pikaliitin uros	26	PLCD22005	Colder Products Company	Acetal
Pumppu	5	AI-12-13	FLOM Co	PEEK, safiiri, rubiini, PTFE, PCTFE
Sarjaporttiadapteri	1	USB16COM-RM	Vision Systems	
Solenoidiventtiili	15	MLV-3-1-1/4UKGH-3	Takasago Electric inc	PTFE, PEEK, FPM
Sulkuventtiili	25	P-783	IDEX Health & Science Group	Tefzel/ETFE, Kel-F
Vaaka	4	Talent TE-4101	Sartorius	
Vastapaineventtiili	5	P-788	IDEX Health & Science Group	PEEK, Tefzel/ETFE, fluorattu elastomeer kullattu ruostumaton teräs
Vesihaude	1	Alpha A24	Lauda	

LIITE III, 1 (1)

Kiinnitysjärjestelmän osat

Tuote	Määrä	Tuotenumero	Käyttökohde
Asennuskisko MQ-21 D	12 m	369601	Kiinnityskisko kolonneille ja venttiileille
Kiskojalusta MQP- 21-72	12	369651	Jalat
Asennuskisko MQ-41	39 m	369591	Kehikon rakenne
Kiskoliitin MQV-3/3 D	10	369641	Kehikon liittäminen
Kulma 4-reikää MQW-4	20	369658	Kehikon liittäminen
Työntöpainike MQN	100	369623	Liittimien ja kiskojen kiin- nittäminen
Kierrepultti AM8x60	100	216382	Kääntölevyn ja putkenpi- timen liittäminen
Putkenpidin MPN-S- 1" A	25	229817	Solenoidiventtiilit
Putkenpitimen kään- tölevy MQA-Q8	50	369635	Putkenpitimien kiinnittä- minen kiskoihin
Putkenpidin MPN- GK 40 K	25	254914	Kolonnit
Kiskoliitin MQV-2/2 D	10	369638	Kehikon liittäminen