

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT Kemia
Teknillisen kemian laboratorio
BJ10A0101 Kandidaatintyö ja seminaari

METALLIEN ELUOINTI KELATOIVASTA IONINVAIHTIMESTA

Henna Niskakoski
op.nro 0357264

pvm. 20.06.2013

Tiivistelmä

Tekijä: Henna Niskakoski
Nimi: Metallien eluointi kelatoivasta ioninvaihtimesta
Osasto: Kemianteekniikka
Vuosi: 2013

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Hakusanat: kelatoiva ioninvaihdin, metallien erotus, eluointi, erotustekniikka

Kelatoivat ioninvaihtimet ovat yleensä makrohuokoisia hartseja, joiden avulla metalleja poistetaan ja otetaan mahdollisesti talteen teollisuuden puhdistettavista jätevirroista. Ne muodostavat metalli-ionien kanssa komplekseja runkomateriaaliin kovalenttisesti liitettyjen aktiivisten funktionaalisten ryhmiensä välityksellä. Ioninvaihtimen selektiivisyys eri metalli-ioneja kohtaan vaihtelee riippuen siihen liitetystä kelatoivasta ryhmästä. Työssä tutkitaan metallien tarttumista kelatoiviin ioninvaihtimiin, sekä niiden eluoitumista adsorbentistaan.

Kelatoivat ioninvaihtimet sitovat metalli-ioneja tehokkaasti ligandiensa monihampaisuudesta johtuen. Metallien tarttuminen kelatoivaan ioninvaihtimeen ei kuitenkaan ole yksiselitteistä, vaan siihen vaikuttaa muun muassa pH yhdessä monen muun tekijän kanssa. Ioninvaihtimien selektiivisyyttä tarkastellaan työssä lähinnä kovien ja pehmeiden happojen ja emästen HSAB -teorian näkökulmasta.

Regeneroinnilla ioninvaihdin saadaan jälleen alkuperäiseen muotoonsa, minkä jälkeen se voidaan käyttää uudelleen. Yleensä regenerointi suoritetaan kemiallisesti. Tässä työssä ioninvaihtimien regenerointia ja kohdemetallin eluointia tarkastellaan paitsi teoriassa, myös kokeellisessa osuudessa. Kokeellisessa osuudessa tutkitaan kuparin (Cu^{2+}) eluoitumista kelatoivasta Dowex M-4195 kationinvaihtohartsista.

Kokeissa hartsi ladattiin kuparilla erillisessä panoksessa kuparin ollessa syöttöliuoksessa kuparisulfaattina. Eluointiliuoksina käytettiin 2 ja 5 molaarista rikkihappoa, sekä 2 molaarista ammoniumhydroksidia. Eluointi suoritettiin panostoimisena kolonnijona ja eluaatista otetut näytteet analysoitiin atomiadsorptiospektrofotometrillä. Analyysitulokset esitetään läpäisykäyrinä, joiden perusteella 2M ammoniumhydroksidi on kolmesta tutkitusta eluentista tehokkain eluoimaan kuparia Dowex M-4195 hartsista.

Abstract

Author: Henna Niskakoski
Name: Eluting metals from chelating ion exchanger
Department: Chemical Technology
Year: 2013

Bachelor thesis, Lappeenranta University of Technology

Keywords: chelating ion exchanger, metal separation, elution, separation method

Chelating ion exchangers are usually macro porous resins by which metals are removed or recovered from industrial waste waters. They form complexes with metal ions by functional groups that are covalently bonded to resin body. Ion exchanger's selectivity against different metal ions fluctuates depending on the chelating group added to it. The adsorption of metals into chelating ion exchangers and their elution from adsorbents is studied in this thesis.

Chelating ion exchangers bonds metal ions effectively because of their multidentate ligands. The adsorption of metals into chelating ion exchanger is not unambiguous while it depends on pH and many other factors. In this thesis the selectivity of ion exchangers is studied mainly from the viewpoint of hard and soft acids and bases HSAB -theory.

By regeneration the ion exchanger is returned to its original form after which it may be reused. Usually the regeneration is made chemically. In this thesis the regeneration of the ion exchangers and the elution of target metals are studied not only in theory but also in experimental part of this study. Elution of copper (Cu^{2+}) from chelating Dowex M-4195 cation exchanger is studied in the experimental part.

In the experiments the resin was loaded in a batch with copper. Copper was in copper sulfate form in the feed solution. 2 and 5 molar sulfuric acid and 2 molar ammonium hydroxide were used as eluents. The elution was carried out as batchwise column run and the samples taken from the eluate were analyzed with atom adsorption spectrophotometer. Results of the analyzes are shown as break through curves. The experiments show that 2M ammonium hydroxide is the most effective eluent when copper is eluted from the Dowex M-4195 resin.

Sisällys

Tiivistelmä.....	1
Abstract.....	2
Sisällys.....	3
1 Johdanto.....	4
2 Metallien tarttuminen kelatoivaan ioninvaihtimeen.....	6
2.1 Materiaalit ja niiden funktionaaliset ryhmät.....	6
2.2 Tarttumisen mekanismit.....	9
2.3 HSAB -teoria	10
2.4 Tarttumiseen vaikuttavia tekijöitä.....	11
2.5 Ioninvaihtimen regenerointi.....	13
3 Esimerkkejä prosesseista.....	14
3.1 Kuparin erotus jätevedestä.....	14
3.2 Elektrolyyttiliuoksen puhdistus.....	15
4 Kokeelliset menetelmät	18
5 Koejärjestelyt.....	20
5.1 Kelatoiva ioninvaihdin.....	20
5.2 Hartsin esikäsitteily ja koelaitteisto	20
6 Tulokset ja tulosten tarkastelu	22
Johtopäätökset ja yhteenveto	29
Lähteet	30

1 Johdanto

Kelatoivat ioninvaihtimet ovat kehittyneet hiljalleen tiukentuneiden ympäristövaatimusten myötä. Myrkyllisten kontaminaattien poistaminen erilaisista vesimediaista, kuten pohjavedestä, teollisuuden jätevesistä ja liuottimista voi olla haastavaa, jos ei mahdotonta ilman kelatoivia ioninvaihtimia [Zhu¹, 1992].

Monesti poistettavat kohdemetallit, useimmiten raskasmetallikationit, ovat puhdistettavassa liuoksessa muiden metalli-ionien seassa. Tällöin tavallisten ioninvaihdinten selektiivisyys ei yleensä riitä tarpeeksi spesifiseen ja ekonomiseen kohdemetallin erotukseen [Zhu¹, 1992].

Usein teollisuuden jätevesistä halutaan poistaa juuri raskasmetalleja, jotka ovat useimmiten siirtymämetallikationeja, kuten Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ja Ni^{2+} . Nämä kationit toimivat elektronin vastaanottajina, Lewisin happoina. Kun ioninvaihtimen polymeeriseen runkoon on liitetty sopivien funktionaalisten ryhmien kautta Lewisin emäksinä toimivia ligandeja, muodostavat metallikationit ligandien luovuttaja-atomien kanssa suhteellisen vahvoja ja vahvoja metalli-ligandi -komplekseja. Yleisesti puhdistettavissa liuoksissa esiintyvät myrkyttömät Ca^{2+} ja Na^{+} -ionit eivät pysty muodostamaan yhtä vahvoja komplekseja, joten ne eivät häiritse komplekseja muodostavaa ioninvaihtoprosessia [Zhu¹, 1992].

Ioninvaihdin on kelatoiva, kun sen funktionaalisten ryhmien ligandeissa on kaksi tai useampi luovuttaja-atomi, jotka vuorovaikuttavat kompleksin muodostuksessa saman kohdemetallikationin kanssa [Sengupta et al.², 1991]. Kelatoivissa ioninvaihtimissa yhdistyy ioninvaihto ja koordinaation muodostus -prosessit. Tämä yhdistelmä tarjoaa korkean metalli-ionien selektiivisyyden ja metallien erotuskapasiteetin [Zhu¹, 1992].

Metalli-ioni voi muodostaa ioninvaihtimen kanssa kelaatin vuorovaikuttaen sen kanssa joko kovalenttisin sidoksin tai sähköisin vetovoimin. Kelaatin muodostumiseen vaikuttavat monet tekijät, joita ovat muun muassa pH, lämpötila ja konsentraatio. Lisäksi eri ioninvaihtimet ovat selektiivisempiä eri metalli-ioneja kohtaan. Selektiivisyyttä havainnollistetaan Pearsonin kovien ja pehmeiden happojen ja emästen HSAB -teoriolla.

Ladattu ioninvaihdin saadaan takaisin alkuperäiseen muotoonsa regeneroinnilla. Siinä ioninvaihdinpedin läpi ajetaan regeneroivaa liuosta. Regeneroiva liuos puhdistaa ioninvaihtimen siihen tarttuneista ioneista. Liuosvalinnalla ioninvaihdin voidaan regeneroida joko happo- tai emäsmuotoon. Eluointi -termiä käytetään, kun kyse on kohdemetallin poistamisesta ioninvaihtimesta. Monesti kohdemetallin eluointi ja ioninvaihtimen regenerointi onnistuu samalla liuksella, yleisesti joko hapolla tai emäksellä. Tarvittaessa eluointi voidaan kuitenkin suorittaa ensin sopivalla eluentilla ja ajaa regenerointiliuos hartsipedin läpi vasta eluoinnin jäkeen [Habashi³, 1999].

Työssä tutkitaan kelatoivia ioninvaihtimia, niiden toimintaa ja toimintaan vaikuttavia tekijöitä, sekä selektiivisyyttä. Kokeellisen osuuden tavoitteena on selvittää mikä tutkituista eluenteista on tehokkain kuparin eluoimiseksi Dowex M-4195 hartsista ja kuinka paljon niiden välillä on eroa, sekä mistä erot johtuvat.

2 Metallien tarttuminen kelatoivaan ioninvaihtimeen

Tavalliset ioninvaihtohartsit sitovat ioneja vain ionisidoksilla. Kelatoivien hartsien tapauksessa reaktiiviset kohdat sitoutuvat ioneihin myös koordinaatiosidoksilla, minkä vuoksi ne ovat selektiivisiä vain tiettyjä ioneja kohtaan. [Pinoniemi⁴, 2010.] Kelatoivien ioninvaihtimien voidaankin katsoa olevan erityisversio perinteisistä ioninvaihtimista. Niillä on kyky muodostaa rengasrakenteisia komplekseja koordinoimalla vastaioneja tavallisen ioninvaihtovuorovaikutuksen sijaan. [Helfferich⁵, 1995.] Kelatoivissa ioninvaihtimissa polymeerirunkoon liitetyt kelatoivat ryhmät parantavat ioninvaihtimen selektiivisyyttä elektroninluovuttaja-atomiensa avulla [Mahmoud et al.⁶, 1997].

Tarve poistaa ja ottaa metalleja talteen jätevesistä on johtanut kelatoivien ioninvaihtimien kehittymiseen. Tehokkaita ioninvaihtimia kehiteltäessä on kokeiltu monia erilaisia kelatoivien ryhmien ja polymeeristen runkomateriaalien yhdistelmiä. Erilaisia materiaaleja ja synteesitapoja käyttäen on pystytty valmistamaan fysikaaliselta rakenteeltaan hyvin erilaisia kelatoivia ioninvaihtimia kivistä ioninvaihtomateriaaleista pehmeisiin geeleihin. Selektiivisyyden saavuttaminen on suurin haaste kelatoivien ioninvaihtimien valmistamisessa. Teoria kovista ja pehmeistä hapoista ja emäksistä (HSAB) sekä muodostuvien kelaattien stabiilius ovat tärkeitä tekijöitä kelatoivien ioninvaihtimien kehitystyössä. [Rivas et al.⁷, 2003.]

2.1 Materiaalit ja niiden funktionaaliset ryhmät

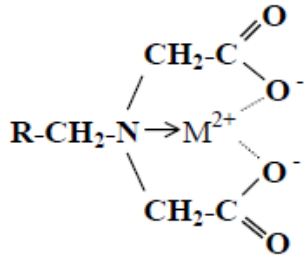
Kelatoivissa ioninvaihtimissa on tavallisesti koordinoiva kopolymeerirunko (additio- tai substituutiopolymeeri), johon on liitetty kovalenttisesti sitoutuneita sivuketjuja. Kelatoivissa ioninvaihtimissa sivuketjut ovat funktionaalisia ryhmiä, joiden ligandeissa on kaksi tai useampi luovuttaja-atomi (Lewisin emäs), joka pystyy muodostamaan koordinaatiosidoksia tiettyjen metalli-ionien kanssa (Lewisin happo) muodostaen kelaatteja. [Sengupta et al.², 1991.]

Ioninvaihtimissa käytettyjen kopolymeerirunkojen ja niiden funktionalisoitujen muotojen kirjo on laaja nykymarkkinoilla. Käytettyjä runkomateriaaleja ovat muun muassa polystyreeni, akryyli, metakryyli ja epoksiamiini [Singru ja Gurnule⁸, 2012]. Suurella osalla tarjolla olevista ioninvaihtimista on kuitenkin styreenirunko, joka on usein silloitettu divinyylibentseenillä. Tällainen runkorakenne on havaittu niin fysikaalisesti kuin kemiallisestikin kaikkein stabiileimmaksi keraamiseksi runkomateriaaliksi tähän mennessä. [The Dow Chemical Company⁹, 2002.]

Kelatoivien ioninvaihtimien funktionaalisten ryhmien orgaanisissa rakenteissa esiintyy yleensä typpi-, happi- ja/tai rikkiatomeja, sillä ne voivat toimia elektronin luovuttajana, donoriatomina [Zagorodni¹⁰, 2007]. Donoriatomeina voivat toimia myös harvemmin tavattavat fosfori ja arseeni [Zhu¹, 1992]. Tällaiset ligandilliset funktionaaliset ryhmät voivat muodostaa kelaatin tietyn vastaionin kanssa. Rengasrakenteisen kompleksin muodostuminen vaatii kelaatoivalta materiaalilta suurta selektiivisyyttä vastaionia kohtaan ja sitä kautta spesifisyyttä tietyn kelaatin muodostamiseksi. Donoriatomien ja ioninvaihtimien funktionaalisten ryhmien yhdistelmillä voidaan luoda laaja valikoima erilaisia koordinoivia ryhmiä, joskin vain osalla niistä on riittävän stabiilit ominaisuudet ja alhaiset syntetisointikustannukset kaupallisiin tarkoituksiin. [Zagorodni¹⁰, 2007.]

Hartsien adsorptiokyky riippuu pääasiassa rungon sivuryhmiin liittyneiden kelatoivien ryhmien määrästä, luonteesta ja selektiivisyydestä, sillä itse hiili-hiili-sidoksia sisältävässä runkomateriaalissa ei ole aktiivisia koordinoivia atomeja [Dong et al.¹¹, 2000]. Teollisuudessa tärkeitä koordinoivia funktionaalisia ryhmiä ovat muun muassa fosfoni-, amino- ja karboksyylihapo- sekä rikkiyhdisteet. Muita käytettyjä kelatoivia funktionaalisia ryhmiä ovat karboksylaatti-, iminodiasetaatti- ja aminofosfonaattiryhmät. [Sengupta et al.², 1991.] Heterosyklisiä funktionaalisia ryhmiä sisältävät kelatoivat ioninvaihtimet ovat puolestaan osoittaneet suurta affiniteettia jalometalleja (Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} ja Pd^{2+}) kohtaan [Ji et al.¹², 2005].

Kuvassa 1 esitetty iminodiasetaatti on yksi käytetyimmistä funktionaalisista ryhmistä kelatoivissa ioninvaihtimissa. Jokaisella suurella hartseja valmistavalla yrityksellä on valikoimassaan tätä funktionaalista ryhmää sisältävä ioninvaihdin [Zhu¹, 1992].



Kuva 1 Iminodiasetaatti -ryhmä [Leinonen¹³, 1999].

Kelatoivat ioninvaihtimet, joilla on vain tyyppiä luovuttaja-atomeinaan, kuten Dowex M-4195 ja Dowex XFS-43084, toimivat tavallisesta poikkeavalla tavalla poistettaessa metalli-ioneja vesiliuoksesta. Erityisesti näiden ioninvaihtimien tapauksessa metalli-ionien sitoutuminen hartsiin tehostuu kilpailevien elektrolyyttien, kuten Ca^{2+} ja Na^+ -ionien konsentraation kasvaessa, ja metallien erotuskapasiteetti pysyy lähes ennallaan jopa pH:ssa 1.0. Lisäksi hartsin regenerointi ammoniakilla on erittäin tehokasta happoregeneroinnin ollessa tehoton. Tällaista käyttäytymistä ei ole havaittu lainkaan muiden yleisesti käytettyjen kelatoivien ioninvaihtimien kohdalla [Sengupta et. al.², 1991].

Käyttäytymistä voidaan selittää yksittäisten typpi-atomien itsenäisellä metalli-ionien sitomiskyvyllä. HSAB teoriaan perustuen monet kelatoivat ioninvaihtimet, joiden sivuketjuissa on tyyppiä donori-atomeina, ovat erittäin selektiivisiä usein tavattavia M(II) -kationeja kohtaan. Näitä ovat mm. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ja Zn^{2+} . M(II) -ioneja saadaan erotettua jätevesistä selektiivisesti veden kovuudesta huolimatta ioninvaihtimen ollessa paljon selektiivisempi raskasmetalleja kuin kovia happoja, kuten K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ja Mg^{2+} -ioneja, kohtaan. [Sengupta et al.², 1991.]

2.2 Tarttumisen mekanismit

Metallikationi tarttuu kelatoivan ioninvaihtimen ligandien donoriatomeihin koordinaatiosidoksin muodostaen rengasrakenteisen metallikompleksin. Muodostuva koordinaatiosidos voi olla luonteeltaan joko kovalenttinen tai ionisidoksen kaltainen sähköinen vuorovaikutus. Tapauksesta riippuen kovalenttinen sidos ja sähköinen vuorovaikutus saattavat vaikuttaa kohdemetallikationiin samanaikaisesti. [Rivas et al.⁷, 2003.]

Pearsonin kovien ja pehmeiden happojen ja emästen HSAB -teoria kuvaa ionien vuorovaikutus- ja koordinaatiokykyjä toisten ionien tai ligandien kanssa. Teoria osoittaa, että koordinaatiosidoksen muodostumiseen ja luonteeseen vaikuttavat reagoivien ionien valenssikuoren elektronien käytettävyys sidoksen muodostuksessa ja tyhjet molekyyliorbitaalit. Teorian mukaan samanluonteinen happo reagoi mieluiten samanluonteisen emäksen kanssa muodostaessaan koordinaatiosidoksia. [Guibal¹⁴, 2004.] Siis pehmeä happo reagoi mieluiten pehmeän emäksen kanssa ja kova happo kovan emäksen kanssa. Mitä lähempänä hapon ja emäksen orbitaalienergiat ovat toisiaan, sitä vahvempi muodostuva sidos on.

Kelaatiossa syntyvän metallikompleksin muodostumista tarkastellaan lähinnä Lewisin happo-emäsreaktiona, jossa Lewisin emäksenä toimii deprotonoitu tai neutraali ligandi ja Lewisin haponä metallikationi [Riisiö¹⁵, 2008]. Kompleksissa metallikationi liittyy yhden kelatoivan ryhmän kaikkiin donoriatomeihin. Eri donoriatomit ovat selektiivisimmillään eri ioninvaihdinympäristöissä ja niillä on suuri affiniteetti eri metalli-ioneja kohtaan.

2.3 HSAB -teoria

Pehmeiden ja kovien happojen ja emästen -teoriaa käytetään helpottamaan ymmärrystä kelatoivien ioninvaihtimien selektiivisyydestä eri metalli-ioneja kohtaan. Teorian perustana on, että ioninvaihtimen ligandit toimivat Lewisin emäksenä ja kohdemetalli-ionit Lewisin happona [Zhu¹, 1992].

Pehmeät emäkset ja hapot ovat kooltaan suurempia, minkä vuoksi niiden kuoren varaustiheys on pienempi kuin kovilla hapoilla ja emäksillä. Yleisesti pehmeiksi hapoiksi ja emäksiksi voidaan luokitella ionit, joilla on polarisoivat elektronipilvet. Pehmeä happo ja emäs muodostavat keskenään mieluiten kovalenttisen sidoksen polarisoivien elektronipilviensä vuoksi. Pehmeiden happojen ja emästen elektronipilvet järjestäytyvät helposti uudelleen, ja pehmeiden happojen d-orbitaalin elektronit pystyvät muodostamaan π -sidoksia. Pehmeisiin happoihin luetaan muun muassa seuraavat ionit:

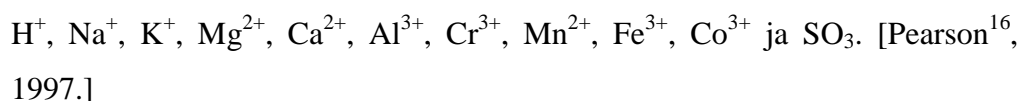
Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , R-S^+ ja trinitrobentseeni. [Pearson¹⁶, 1997.]

Pehmeillä emäksillä donoriatomina toimii yleisesti rikki. Pehmeisiin emäksiin luetaan muun muassa seuraavat ionit:

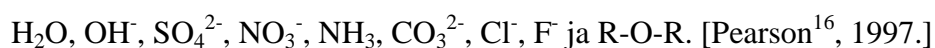
H^- , I^- , H_2S , HS^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- ja bentseeni. [Pearson¹⁶, 1997.]

Koviin happoihin ja emäksiin luokitelluilla ioneilla kuoren varaustiheys on suuri niiden pienemmän koon vuoksi, minkä seurauksena niillä ei ole polarisoivia ominaisuuksia toisin kuin pehmeillä hapoilla ja emäksillä. Kovilla hapoilla on yleisesti korkeampi positiivinen varaus, eikä niiden d-orbitaali pysty muodostamaan π -sidosta, sillä niiden valenssiorbitaali on yleensä tyhjä. Koska kovat hapot ja emäkset ovat suurivarauksellisia ja polarisoimattomia, niiden väliset vuorovaikutukset ovat hyvin ionisia ja niiden välillä esiintyy sähköisiä vetovoimia. Kovien happojen ja emästen pienet koot mahdollistavat ionien pääsyn hyvin lähelle toisiaan, jolloin ioninen vuorovaikutus on todella vahva. [Pearson¹⁶, 1997.]

Kovat Lewisin hapot sitoutuvat kelaattiin yleensä happi-donoriatomin välityksellä. Koviin happoihin luetaan mm. seuraavat ionit:



Kovien emästen donoriatomeilla on suuri elektronegatiivisuus ja itse donoriatomi on suhteellisen pieni. Kovilla emäksillä donoriatomina toimiikin yleensä happi. Koviin emäksiin luetaan mm. seuraavat ionit:



Kovien ja pehmeiden ionien lisäksi on myös happoja ja emäksiä, joiden luonne on kovien ja pehmeiden ionien välimaastossa. Tällaiset välimuotoiset Lewisin hapot vastaanottavat elektroniparin yleensä typpi-donoriatomilta. Välimuotoisiin happoihin luetaan mm. seuraavat ionit:



Välimuotoisiin emäksiin luetaan mm. seuraavat ionit:

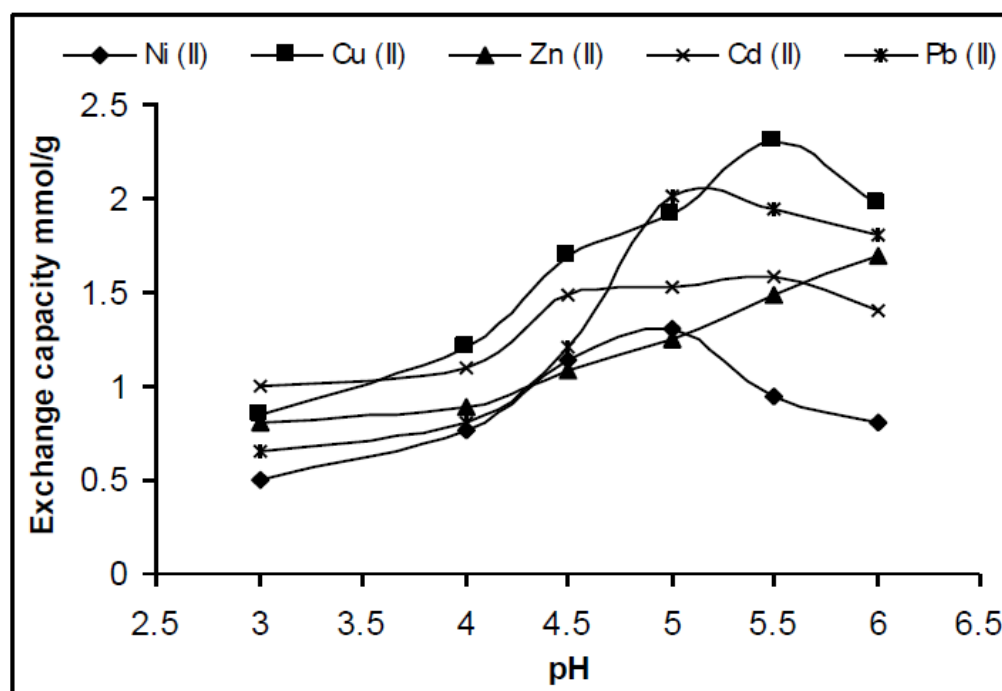


2.4 Tarttumiseen vaikuttavia tekijöitä

Metalli-ionien adsorptio elektrolyytisestä liuoksesta ioninvaihtimeen riippuu suurelta osin liuoksen pH:sta. Kelatoivat ligandit muodostavat komplekseja tehokkaimmin tiettyjen metallien kanssa vain tietyssä pH:ssa. Liuoksen pH vaikuttaa kelatoivan sorbentin pinnan varaukseen. [Bhatt et al.¹⁷, 2012.]

Ioninvaihtimen pinnan varaus muuttuu negatiivisemmaksi pH:n noustessa. Tämän seurauksena elektrostaattinen vetovoima positiivisesti varautuneiden metalli-ionien ja negatiivisesti varautuneen ioninvaihtimen välillä kasvaa tehostaen metallikationien adsorptiota ioninvaihtimeen. Metallionien tarttuminen kuitenkin heikkenee liian korkeassa pH:ssa niiden alkaessa muodostaa liukenemattomia hydroksikomplekseja.

H^+ -ionien määrä reaktioliuoksessa kasvaa pH:n laskiessa, jolloin donoriatomit protonoituvat helpommin. Tämän seurauksena metallikationien tarttuminen ioninvaihtimeen heikkenee, sillä ne joutuvat kilpailemaan vetyionien kanssa paikastaan sorbentin pinnalla [Bhatt et al.¹⁷, 2012]. Kullakin ioninvaihtimella ja erotettavalla metalli-ionilla on siis parille ominainen pH, jossa erotus on tehokkaimmillaan. Kuvassa 2 esitetään eri metallien tarttumista pHFR hartsiin pH:n muuttuessa. Kuvasta nähdään, että esimerkiksi Cu(II) -ionin adsorptio hartsiin kasvaa kunnes pH saavuttaa arvon 5,5. Tämän jälkeen kuparin tarttuminen hartsiin heikkenee.



Kuva 2 Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ja Pb(II) metallien tarttumiskapasiteetti pHFR hartsiin pH:n funktiona. Metallionien alkukonsentraatio on 0,2M, hartsin määrä 0,250g, liuoksen tilavuus 50ml ja lämpötila $30 \pm 1^\circ C$. [Bhatt et al.¹⁷, 2012.]

Metallikationien affiniteetti tiettyä kelatoivaa ioninvaihdinta kohtaan riippuu pääasiassa hartsin kelatoivasta ryhmästä. Affiniteettiin vaikuttaa vain kohtalaisesti tavallisten ioninvaihtimien tapauksessa oleelliset tekijät, kuten ionin koko, sen varaus ja muut fysikaaliset ominaisuudet [Zhu¹, 1992].

Metalli-ionien konsentraatio puhdistettavassa liuoksessa vaikuttaa ioninvaihtimen ioninvaihtokapasiteettiin. Konsentraation kasvaessa ioninvaihtimeen adsorboituneiden metalli-ionien määrä kasvaa tiettyyn maksimiin asti. Tämän maksimikapasiteetin saavutettuaan ioninvaihdin ei pysty adsorboimaan enempää metalli-ioneja, vaikka niiden konsentraatio liuoksessa kasvaisikin. Kun puhdistettavan liuoksen metalli-ionikonsentraatio on pieni, on metalli-ionien lukumäärä liuoksessa alhainen suhteessa vapaisiin sorptiopaikkoihin ioninvaihtimessa, jolloin sorptiopaikat täyttyvät hitaammin [Bhatt et al.¹⁷, 2012].

Myös lämpötilan nostamisella on havaittu olevan ioninvaihtoa tehostavia vaikutuksia. Joidenkin tutkittujen ioninvaihtohartsien pinnan energian on havaittu kasvavan jo 50°C lämpötilassa [Bhatt et al.¹⁷, 2012]. Ioninvaihtimen selektiivisyys riippuu siis kokeellisista olosuhteista.

2.5 Ioninvaihtimen regenerointi

Ioninvaihtimen regenerointi tapahtuu yleensä joko myötävirta- tai vastavirtaregeneroinnilla. Vastavirtaregenerointisysteemien kehittyttyä on regeneroinnista aiheutuvia kemikaalikustannuksia saatu vähennettyä, puhdistettavan liuoksen laatua parannettua ja tuotettua vähemmän jätettä verrattuna perinteisiin myötävirtasysteemeihin. Vastavirtaregenerointi on paitsi tuottoisampi ja nopeampi regenerointitapa, siinä selvittää myös pienemmillä laitteilla ja mekaaniset viat ovat harvinaisempia. [Wheaton ja Lefevre¹⁸, 2000.]

Myötävirtaregenerointi on helpoin regenerointisysteemi, jossa hartsi regeneroidaan samaan suuntaan kuin se on ladattukin. Yleensä tämä suunta on kolonnissa ylhäältä alaspäin. Myötävirtaregeneroinnissa ionien vuoto on kuitenkin suurempaa kuin vastavirtaregeneroinnissa. Vastavirtaregeneroinnissa regenerointiliuos ajetaan päinvastaiseen suuntaan verrattuna ajoliuokseen. Tällä tavalla saavutetaan korkeampilaatuisempaa liuosta, korkeampi kemikaalitehokkuus ja pienempi jäteveden tuotto. Pakatun pedin systeemi on vastavirtaregenerointisysteemi, jossa ajoliuos voidaan ajaa kolonnissa alhaalta ylös ja regenerointiliuos ylhäältä alaspäin tai päinvastoin. [Wheaton ja Lefevre¹⁸, 2000.]

Regeneroinnin avulla ioninvaihdin voidaan paitsi käyttää uudelleen, siitä saadaan myös vapautettua kelatoiviin ryhmiin tarttuneet metallit, minkä jälkeen ne voidaan hävittää asianmukaisesti tai puhdistaa ja käyttää uudelleen. Ioninvaihtimien kelatoivat ryhmät voidaan regeneroida kemiallisesti, elektrokemiallisesti tai termisesti [Zander¹⁹, 2009]. Näistä kolmesta menetelmästä kemiallinen regenerointi on yksinkertaisin ja kustannustehokkain vaihtoehto.

Niin anioniset kuin kationisetkin kelatoivat ioninvaihtimet voidaan regeneroida protolyysillä, jossa metallin ja ioninvaihtimen väliset sidokset hajotetaan pH:ta muuttamalla. Tällöin ioninvaihdinpedin läpi ajetaan regeneroivana liuoksena tilanteen mukaan joko happoa tai emästä. Toinen regenerointitapa on transkompleksaatio, jossa eluentina toimii liuos, jonka ligandit tarttuvat erotettavaan metalli-ioniin vahvemmillä sidoksilla kuin ioninvaihtimen donoriatomit. Tällöin metalli-ionit huuhtoutuvat eluentin mukana vapauttaen ioninvaihtimen kelatoivat ryhmät. Kolmas kemiallinen regenerointitapa perustuu hapetus-pelkistys-reaktioon. Esimerkiksi Cr^{3+} pelkistyy natriumsulfidin läsnä ollessa kromihydroksidiksi ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), joka saostuu vesiliuoksesta. [Zander¹⁹, 2009.]

3 Esimerkkejä prosesseista

Tärkeitä kelatoivien ioninvaihtimien käyttökohteita ovat veden käsittely ja epäpuhtauksien kontrollointi. Ioninvaihtimia on laajasti käytetty myös mm. analyttisessä kemiassa, hydrometallurgiassa, antibioottien puhdistuksessa ja radioisotooppien erottelemisessä [Singru⁸, 2009].

3.1 Kuparin erotus jätevedestä

Bulgariassa sijaitsee 20 hehtaarin kokoinen yhdistetty kaivosalue ja prosessointilaitos "Assarel-Medet". Ioninvaihtolaitos sijaitsee alueella heti PLS (*Pregnant leach solution*) lammen vieressä. Laitokseen kuuluu syöttölampi, ioninvaihtoprosessointiyksikkö, reagenttien varastointitilat ja lataustermiini (*loading terminal*). [Iontech LTD Engineering²⁰.]

Ioninvaihtolaitoksella erotetaan kuparikationeja PLS lammen ja laitoksen muiden yksiköiden jätevesien seoksesta Lewatit MonoPlus TP 207 hartsin avulla. Hartsi on heikosti hapan ja makrohuokoinen kationinvaihtohartsi, jolla on suuri kapasiteetti. Sen kelatoivat iminodiasetaattiryhmät ovat selektiivisiä kuparia kohtaan. [Iontech LTD Engineering²⁰.]

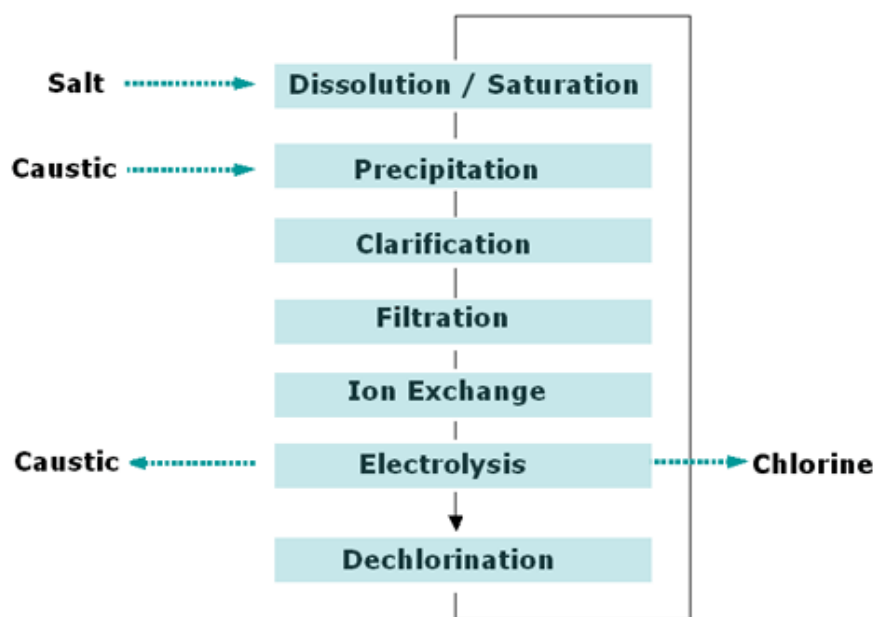
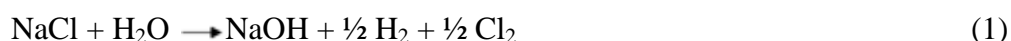
Laitoksessa kuparin erotusprosessin alussa hartsi ladataan ajamalla syöttöliuosta kahdessa kolonnissa olevien petien läpi. Seuraavaksi kolonneista ensimmäiseen pumpataan regenerointiliuoksena rikkihappoa (160 - 200 g/l) kolonnissa ylhäältä alaspäin, jolloin metalli saadaan eluoitua hartsista. Kolmannessa vaiheessa ensimmäisen kolonnin hartsipetiin jäänyt regenerantti ja epäpuhtaudet huuhdellaan huuhteluliuksella kolonnissa ylhäältä alaspäin. [Iontech LTD Engineering²⁰.]

Petien latausvaiheessa syöttöliuos kulkee ensimmäisessä kolonnissa ylhäältä alaspäin jatkaen siitä matkaansa toiseen kolonniin, jossa liuos kulkee alhaalta ylöspäin. Kun ensimmäinen kolonni on latautunut, se erotetaan prosessista toisen kolonnin vielä jatkaessa latautumista (alhaalta ylöspäin). Kun latausvaiheesta erotettu kolonni on regeneroitu ja huuhdeltu, se liitetään latausvaiheeseen toiseksi kolonniksi. Nyt ensimmäinen kolonni latautuu alhaalta ylöspäin ja toinen ylhäältä alaspäin. Prosessi siis jatkuu ensimmäisen kolonnin latautumissuunnan vaihdellessa aina regenerointien välillä. [Iontech LTD Engineering²⁰.]

3.2 Elektrolyyttiliuoksen puhdistus

Klooria, alkalihydroksideja ja vetyä tuotetaan suolaliuosten elektrolyysin avulla. Epäpuhtaudet, kuten Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , SiO_2 , SO_4^{2-} ja I^- , voivat kloorialkalielektrolyysissä vahingoittaa elektrodeja tai lyhentää käytetyn membraanin käyttöikä. Tämä lisää energian kulutusta ja membraanin vaihtokustannuksia, minkä vuoksi käytetyn suolaveden puhtausvaatimukset ovat tiukentuneet. Epäpuhtaudet pääsevät systeemiin prosessissa käytettyjen kemikaalien, suolojen ja laimennusvesien mukana. [Rohm and Haas²¹.]

Yleisesti suolaveden puhdistukseen kuuluvat myös kuvassa 3 esitetyt vaiheet: kyllästys, saostus, selkeytys, suodatus, selektiivinen ioninvaihto, elektrolyysi ja kloorin poisto. Jos käytetyn suolan puhtausaste on jo valmiiksi korkea, esimerkiksi vakuumisuolo, primäärinen puhdistus saostus-suodatuksella on tarpeeton. Tällöin sekundäärinen puhdistus ioninvaihtolla on riittävä. Kloorin poiston jälkeen kierto suljetaan kierrättämällä köyhtynyt suolavesi takaisin kyllästysvaiheeseen. Kierron elektrokemiallista prosessia kuvataan reaktioyhtälöllä (1). [Rohm and Haas²¹.]

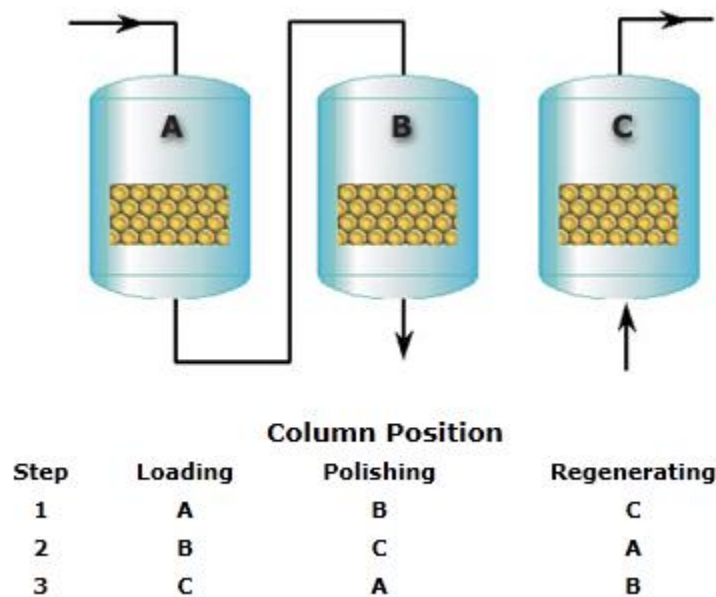


Kuva 3 Tyypillinen kloorialkali -suolaveden kierto [Rohm and Haas²¹.]

Suurin osa membraanin valmistajista suosittelevat veden kovuuden konsentraation laskemista aina 20 - 50 ppb asti. AmberliteTM IRC747 hartsilla (AMP) kovuusaste saadaan valmistajan mukaan jopa alle 5 ppb:n. Jos osa kierrätettävästä suolavedestä tulee elohopeakennotelta, elohopea saadaan poistettua suolavedestä käsittelemällä se sekundäärisessä käsittelyssä AmbersepTM GT74 hartsilla (IDA). [Rohm and Haas²¹.]

Veden kovuutta lisäävien ionien, kuten Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} ja Ba^{2+} poistamiseksi voidaan käyttää esimerkiksi AMP tai IDA tyyppin ioninvaihtimia. AMP ioninvaihtimessa funktionaalisina ryhminä toimivat aminometyyliforfoniryhmät ja IDA:ssa iminodiasetaattiryhmät. Molemmat ioninvaihtimet pystyvät muodostamaan stabiileja komplekseja maa-alkalimetalli-ionien kanssa. [Rohm and Haas²¹.]

AMP ioninvaihtimilla on voimakkaampi affiniteetti Ca^{2+} ja Mg^{2+} -ioneja kohtaan kuin IDA ioninvaihtimilla. Toisaalta IDA ioninvaihtimilla on suurempi affiniteetti Sr^{2+} ja Ba^{2+} -ioneja kohtaan. Hartsityypin valinta riippuukin syötettävän suolaveden koostumuksesta ja prosessin vaatimuksista. Jos päätepiste perustuu Ca^{2+} ja Mg^{2+} -ionien läpäisyyn, on AMP -tyypin hartsi suositeltu valinta. Jos päätepiste perustuu Sr^{2+} -ionin läpäisyyn, tarjoaa IDA- tyyppin hartsi pidemmän syklin. Kuvassa 4 esitetään ioninvaihtoprosessin vaiheet ja taulukossa I prosessin tyypilliset käyttöolosuhteet. [Rohm and Haas²¹.]



Kuva 4 Tyypillinen suolaveden ioninvaihtoprosessi karusellisysteemillä [Rohm and Haas²¹].

Taulukko I Ioninvaihtovaiheen tyypilliset käyttöolosuhteet [Rohm and Haas²¹].

Process configuration	Merry-go-round with 2 or 3 columns
Influent Composition	NaCl brine with hard ions
Loading	T=50-70°C, pH=10, 15-30 BV/h
Rinse	4-6 BV of softened water at 4 BV/h
Upflow decompaction	8-12 m/h with softened water, draining
Regeneration	4% HCl at 6 BV/h for 30-40 min. (120-160 g HCl/L _R)
Rinse	4 BV of softened water
Regeneration	4% NaOH at 4 BV/h for 30-45 min (80-120 g NaOH/L _R)
Rinse	4 BV of softened water

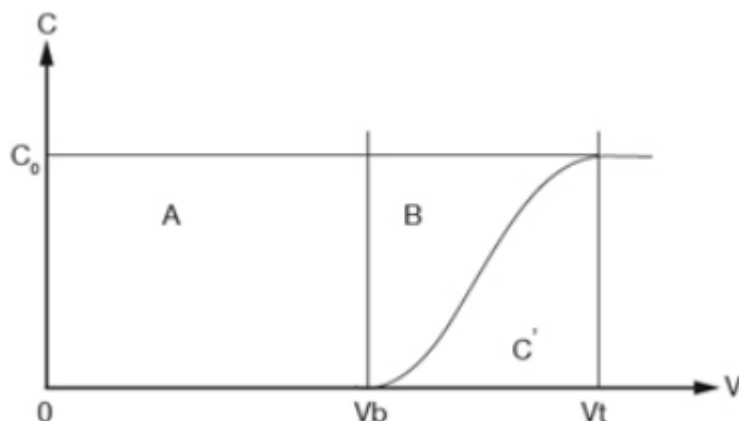
4 Kokeelliset menetelmät

Ioninvaihdinpedin lataaminen onnistuu joko erillisessä panoksessa tai kolonniajona. Ioninvaihdin ladataan erillisessä panoksessa vain tutkimustyötä tehtäessä. Tällöin ioninvaihtimen latausaste voidaan säätää halutuksi ja ioninvaihdin latautuu tasaisemmin kuin kolonnissa ladattaessa. Laboratoriokokeissa eluentin tehokkuutta on helpompi tutkia, kun käytetyn ioninvaihtimen teoreettinen latausaste on mahdollisimman tarkasti tiedossa.

Kun ioninvaihdin ladataan erillisessä panoksessa, sitä lisätään erotettavaa metallia sisältävään liuokseen esimerkiksi dekantterilasiin. Toivotun latausasteen saavuttamiseksi tietty määrä ioninvaihdinta lisätään liuokseen, jonka konsentraatio ja pH ovat säädetty halutuiksi. Ioninvaihtimen annetaan vuorovaikuttaa metalliliuoksen kanssa sekoituksen alaisena vähintään vuorokauden yli, jotta kaikki metalli-ionit ehtivät tarttua ioninvaihtimeen. Työn kokeellisessa osassa hartsi ladattiin tällä tavalla.

Suuremman mittakaavan prosesseissa ioninvaihdin ladataan samassa kolonnissa jossa se regeneroidaan. Tällöin tunnettu määrä ioninvaihdinta pakataan kolonniin, jonka läpi ajetaan tietyn pH:ista ja konsentraatioista, tutkittavia metalleja sisältävää liuosta, kunnes kolonnista poistuvan liuoksen metallikonsentraatio on enintään sama kuin syötettävän liuoksen konsentraatio. Kolonnissa ladattaessa ioninvaihdin saavuttaa kyllästyskonsentraationsa, jonka suuruutta voidaan säätää syöttöliuoksen pH:ta muuttamalla.

Kun ioninvaihdin ladataan kolonnissa, voidaan sille määrittää sekä läpäisy- että kokonaiskapasiteetti erotettavan komponentin läpäisykäyrästä. Läpäisykapasiteetti määrittelee hartsiin sitoutuneiden ionien määrän kolonnin tilavuutta kohti ennen läpäisyä. Tätä kuvaa kuvan 5 esittämä alue A. Kokonaiskapasiteetti saadaan läpäisykäyrästä kuvan 5 mukaisten pinta-alojen A ja B summasta. Tämä kuvaa hartsiin sitoutuneiden ionien määrää ennen ioninvaihtimen täydellistä kyllästymistä. [Fanfan et al.²², 2006.]



Kuva 5 Ioninvaihtimen lataamisen teoreettinen läpäisykäyrä, jossa C_0 on syöttöliuoksen konsentraatio, V_b läpäisytilavuus, V_t kyllästymistilavuus ja A, B ja C' kuvaavat rajattuja pinta-aloja. Akseleilla ovat erotettavan komponentin konsentraatio C ja puhdistettavan liuoksen tilavuus V. [Fanfan et al.²², 2006.]

Kun hartsi on ladattu, voidaan se regeneroida ja käyttää uudelleen. Metallien eluoitumista ioninvaihtimista tarkastellaan lähinnä panostoimisilla kolonnikokeilla. Tutkittavalla metallilla pakatun hartsin läpi ajetaan tutkittavaa eluenttia, kunnes eluaatissa ei ole enää merkittäviä määriä eluoitavaa kohdemetallia, tai kun elutio kestää liian pitkään. Kohdemetalli-ionin eluoitumistehokkuutta tietyllä eluentilla voidaan tutkia vertaamalla eluoituneen metallin määrää hartsin kokonaiskapasiteettiin, jos hartsi on pakattu kyllästyspisteeseen asti. Jos hartsi on pakattu erillisessä panoksessa, kuten tämän työn kokeellisessa osuudessa, verrataan eluoituneen metallin määrää hartsin teoreettiseen pakkausasteeseen.

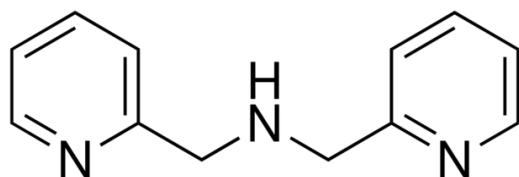
Työssä tehtyjen kokeiden tavoitteena oli tutkia minkä eluutin kohdalla kuparin eluoitumistehokkuus oli parhaimmillaan. Tulosten avulla selvitettiin myös kuinka paljon eluenttia kului kuparin eluoimiseen kussakin ajossa.

5 Koejärjestelyt

Kokeellinen osa koostuu kolmesta panostoimisesti tehdystä kolonnijosta, joissa eluoitavana metallina on kupari. Tutkimuksessa vertailtiin 2 molaarisen ammoniumhydroksidin sekä 2 ja 5 molaarisen rikkihapon tehokkuutta kuparin eluomiseksi kelatoivasta Dowex M-4195 ioninvaihtimesta.

5.1 Kelatoiva ioninvaihdin

Kokeissa ioninvaihtimena käytettiin kelatoivaa Dowex M-4195 kationinvaihtohartsia. Hartsin runko koostuu polystyreeni-divinyylibentseenistä. Runko on funktionalisoitu kuvan 6 mukaisilla, heikosti emäksisillä bis(2-pyridyylimetyyli)amiini ryhmillä, joissa kussakin on kolme typpiatomia donoriatomeina. [Diniz et al.²³, 2005.] Kukin näistä kolmihampaisista ligandeista tarttuu yhteen Cu^{2+} -ioniin kovalenttisella sidoksella. Muita nimityksiä bis(2-pyridyylimetyyli)amiinille ovat Di-(2-picolyyli)amiini ja bis-picolyyliamiini [Sigma-Aldrich²⁴].



Kuva 6 Bis(2-pyridyylimetyyli)amiinin rakennekaava [Sigma-Aldrich²⁴].

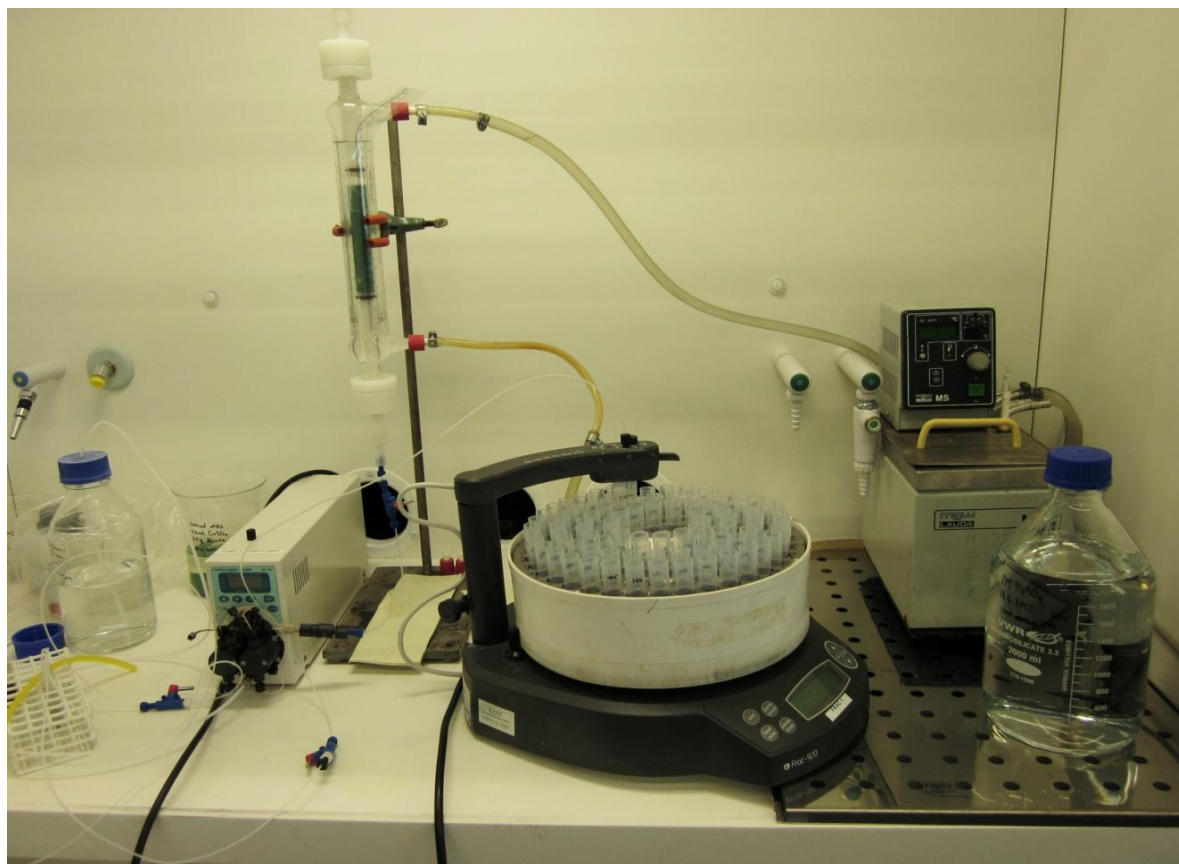
Dowex M-4195 hartsia käytetään lähinnä kuparin, nikkelin ja koboltin prosessoinnissa kaivosteollisuuden sovelluksissa. Se on makrohuokoinen hartsi, joka pystyy sitomaan siirtymämetalli-ioneja jopa alle 2 pH:ssa tai homogeenisten kelatoivien agenttien läsnäollessa (esimerkiksi EDTA). [Lenntech²⁵.]

5.2 Hartsin esikäsitely ja koelaitteisto

Dowex M-4195 esikäsiteltiin metanolilla valutusputkessa hartsin vihreän värin poistamiseksi. Tämän jälkeen hartsi muutettiin valutusputkessa happomuotoon ajamalla hartsipedin läpi 2 pettilavuutta 5M rikkihappoa ja huuhtelemalla runsaalla vedellä. Happomuotoon käsitelty hartsi kuivattiin 60°C uunissa ja punnittiin.

Hartsin lataaminen suoritettiin panostoisesti. 55,002 grammaa esikäsiteltyä hartsia lisättiin 11mmol:een kuparisulfaattiliuokseen, jossa oli 25ml 5M kuparisulfaattia ja 0,5L vettä. Tällöin hartsin kuparipitoisuudeksi saatiin 0,2mmol Cu/g hartsia olettaen, että kaikki kupari-ionit siirtyivät liuoksesta hartsiin. Hartsin päällä olevan liuoksen kuparipitoisuus tarkistettiin UV-spektrofotometrillä.

Kussakin ajossa käytettiin edellä mainitusti esikäsiteltyä hartsia, jota pakattiin jokaisen ajon alussa kolonniin noin 20ml peti. Jokainen ajo tehtiin kuvassa 7 esitetyllä koelaitteistolla. UV-spektrofotometrin avulla eluaatin kuparipitoisuutta voitiin tarkkailla ajon aikana. Sen antamien tulosten perusteella voitiin ajosta otettujen näytteiden laimennussuhteet päätellä atomiabsorptiospektrofotometrillä tehtäviä analyysejä varten.

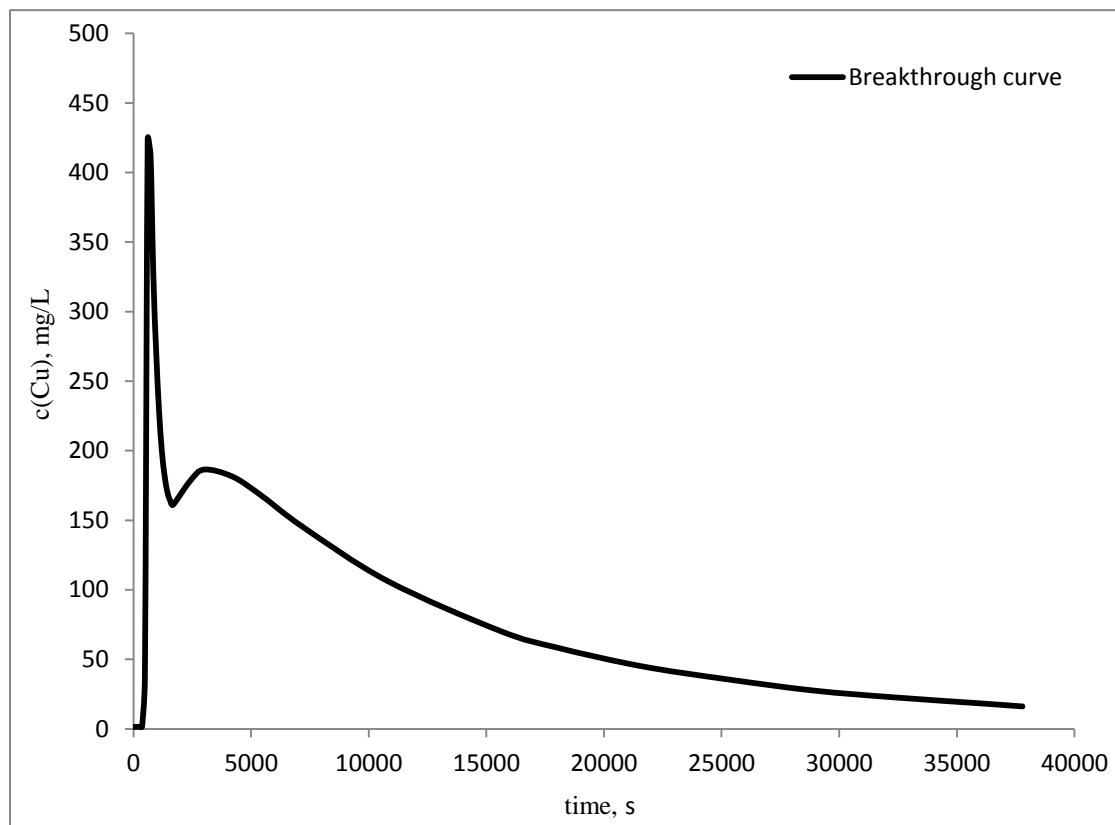


Kuva 7 Koelaitteistoon kuului pumppu, lasikolonne, vesihaude, fraktionkeräin ja UV-spektrofotometri.

6 Tulokset ja tulosten tarkastelu

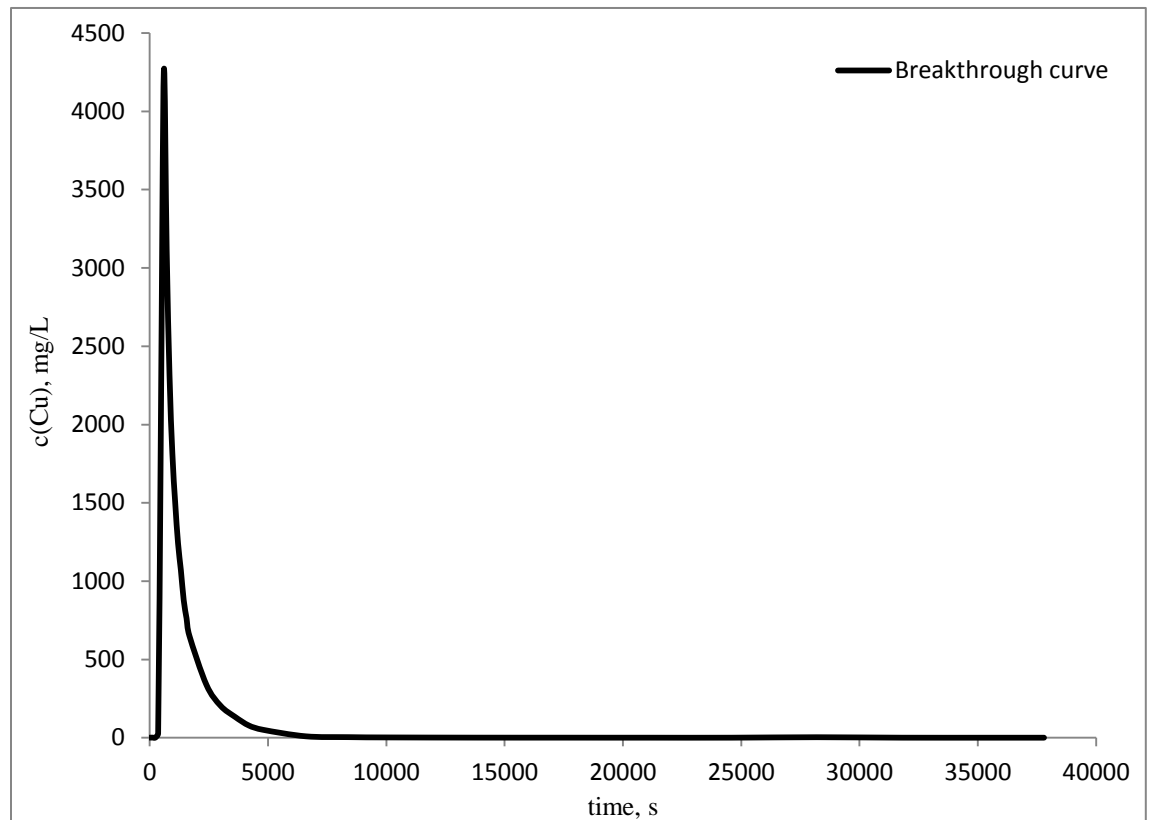
Ennen ja jälkeen jokaisen eluoinnin peti huuhdeltiin runsaalla määrällä puhdasta vettä. Koeputkiin kerättiin tasaisin väliajoin näytteitä, jotka analysoitiin atomiabsorptiospektrofotometrillä (AAS). Analyysissä käytettyjen standardiliuosten konsentraatiot olivat 1,5mg/L, 3,5mg/L, 6mg/L ja 10mg/L.

Ensimmäisessä ajossa kuparilla ladatun hartsipedin läpi ajettiin 50°C lämpötilassa 2M H₂SO₄ 2,85ml/min virtausnopeudella 10,5 tuntia kolonnissa alhaalta ylöspäin. Näytteiden analyysitulosten avulla voitiin piirtää kuvan 8 mukainen läpäisykäyrä hartsipedin kuivamassan ollessa 7,4866g. Käyrästä integroitu pinta-ala antaa ulostulleen kuparin määräksi 138,4 mg, mikä on 35,7 mg enemmän kuin hartsin teoreettisen pakkausasteen (13,72 mg Cu/g hartsia) kuparipitoisuus 102,7 mg. Hartsista jäi eluoitumatta noin 9,5 mg kuparia.



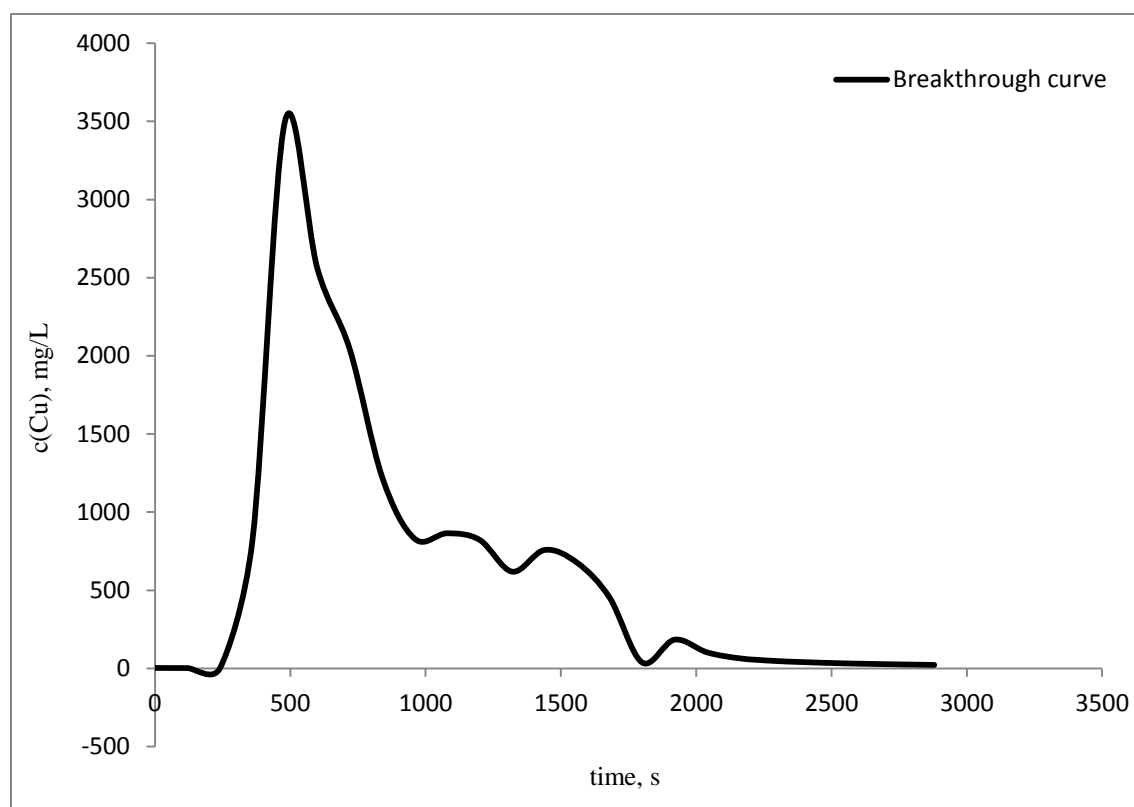
Kuva 8 Kuparin läpäisykäyrä eluentin ollessa 2M rikkihappoa.

Toisessa ajossa hartsipedin läpi ajettiin 5M H₂SO₄ kolonnissa alhaalta ylöspäin 2,85ml/min virtausnopeudella, samoissa olosuhteissa 10,5 tunnin ajan. Peti huuhdeltiin eluoinnin jälkeen runsaalla vedellä. Nyt läpäisykäyrästä saatiin kuvan 9 mukainen hartsipedin kuivamassan ollessa 7,6147g. Käyrästä integroitu pinta-ala antaa ulostulleen kuparin määräksi 149,3 mg, mikä on noin 41,8 mg enemmän kuin hartsin teoreettisen pakkausasteen kuparipitoisuus 104,5 mg.



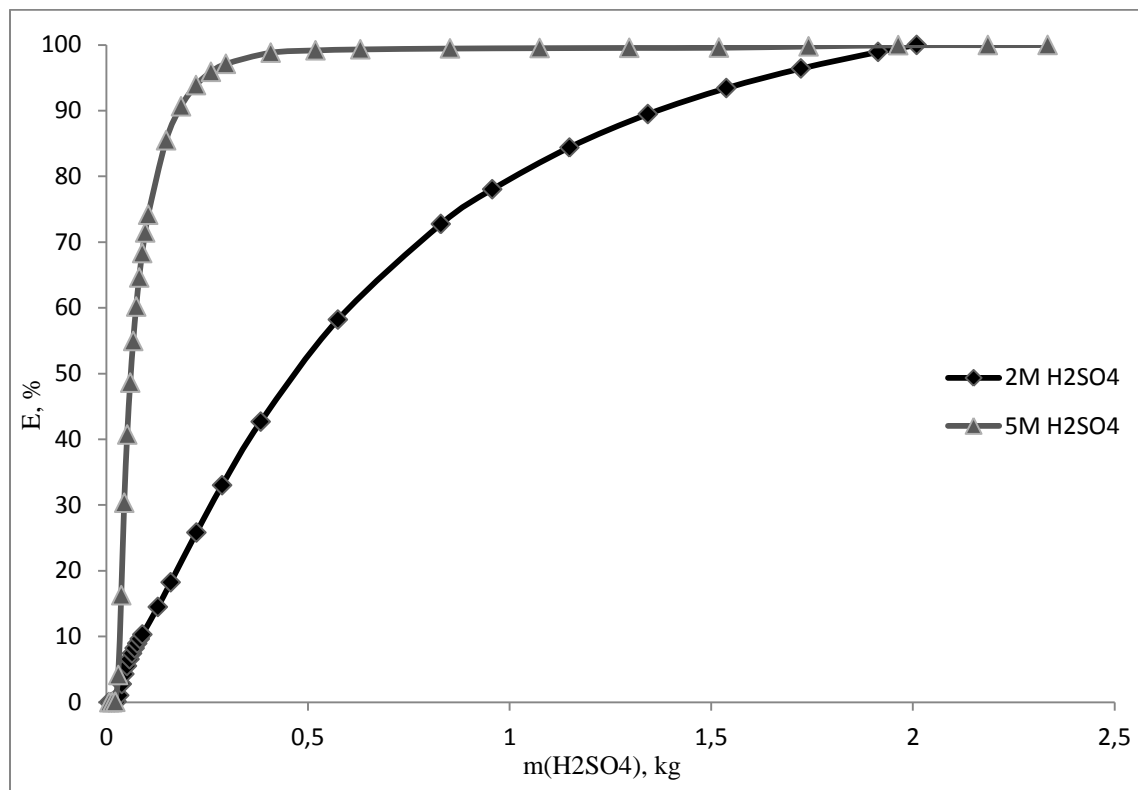
Kuva 9 Kuparin läpäisykäyrä eluentin ollessa 5M rikkihappoa.

Kolmannessa ajossa hartsipedin läpi ajettiin 2M NH_4OH edelleen kolonnissa alhaalta ylöspäin samalla virtausnopeudella ja samoissa olosuhteissa 50 minuuttia. Eluoinnin jälkeen peti huuhdeltiin jälleen runsaalla vedellä. Tällöin saatiin kuvan 10 mukainen läpäisykäyrä hartsipedin kuivamassan ollessa 7,7664g. Käyrästä integroitu pinta-ala antaa ulostulleen kuparin määräksi noin 89,7 mg, mikä puolestaan on 16,9 mg vähemmän kuin hartsin teoreettisen pakkausasteen kuparipitoisuus 106,6 mg.

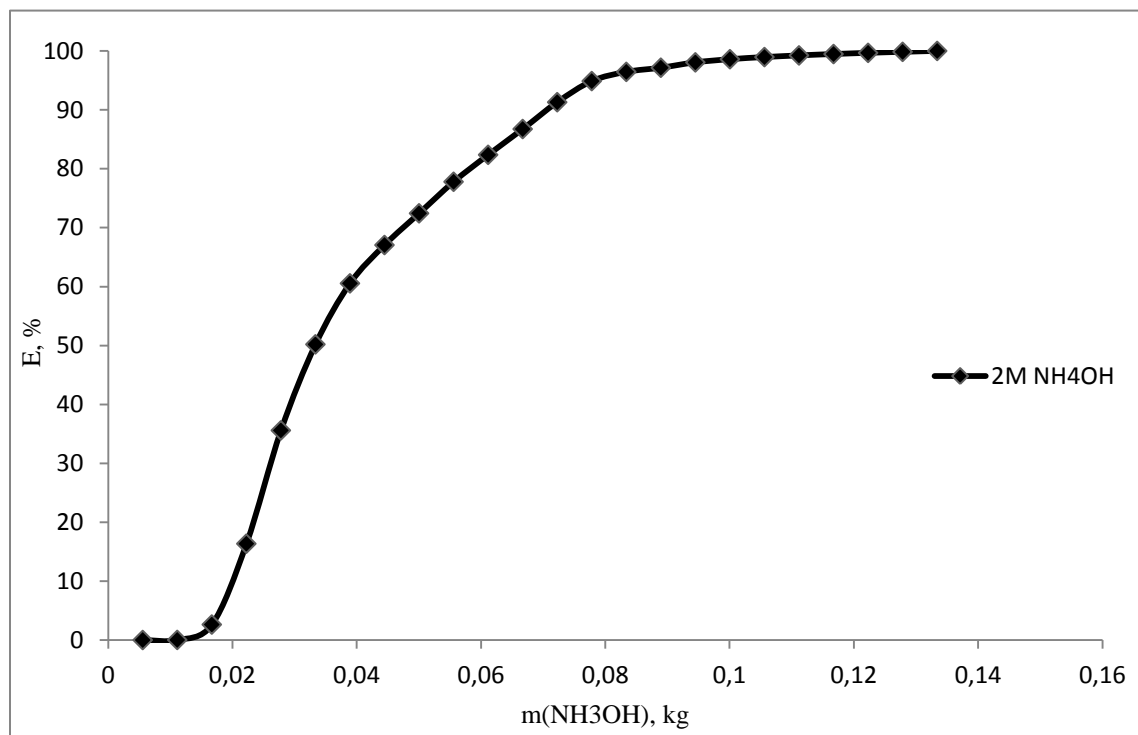


Kuva 10 Kuparin läpäisykäyrä eluentin ollessa 2M ammoniumhydroksidia.

Kussakin ajossa kuluneen eluentin määrää tarkkailtiin piirtämällä analyysituloksista kuvien 11 ja 12 mukaiset läpäisykäyrät. Kuvissa kuparin 100% eluutio vastaa ajon loppuun mennessä ulostulleen kuparin määrää, ei teoreettista pakkausastetta.



Kuva 11 Dowex M-4195 hartsista kuparin eluomiseen kuluneen 2M ja 5M rikkihapon määrät, kun E = 100% vastaa ajon loputtua ulostulleen kuparin määrää.



Kuva 12 Dowex M-4195 hartsista kuparin eluomiseen kuluneen 2M ammoniumhydroksidin määrä, kun E = 100% vastaa ajon loputtua ulostulleen kuparin määrää.

Kuvien 8 ja 9 mukaan 2M rikkihappo saa Cu^{2+} -ionit irtoamaan ioninvaihtimesta, mutta siihen kuluu suhteessa yli 4 kertaa enemmän aikaa kuin 5M rikkihapolla eluoitaessa. Sen sijaan kuvasta 10 nähdään, että 2M ammoniumhydroksidi riittää lähes kaiken kuparin eluoimiseen noin puolet nopeammassa ajassa kuin 5M rikkihapolla eluoitaessa. Näin ollen kuvien 11 ja 12 mukaan 2M ammoniumhydroksidin kulutus on myös vähäisempää kuin rikkihappojen. Suunnilleen saman kuparimäärän (102 – 107mg) eluoimiseen kuluu $2,01\text{kg} \approx 1,80\text{L}$ 2M rikkihappoa, noin $0,56\text{kg} \approx 0,43\text{L}$ 5M rikkihappoa ja vain $0,17\text{kg} \approx 0,17\text{L}$ 2M ammoniumhydroksidia.

Kuvasta 8 nähdään, että 2M:lla rikkihapolla eluoitaessa edes 10,5h, mikä vastaa 1,8 litran eluenttikulutusta, ei riitä kaiken kuparin eluoimiseen ioninvaihtimesta. Näin ollen 2M:sta rikkihappoa käytettäessä eluenttia kuluu yli 240 ml/g hartsia, kun grammassa hartsia on 0,216 mmol kuparia. Yli 240 millilitraa 2M rikkihappoa riittää siis eluoimaan 0,216 mmol (13,7mg) kuparia Dowex M-4195 ioninvaihtimesta. Tällöin 13,7mg kuparia eluoituu noin 84 minuutissa eluentin virtausnopeuden ollessa 2,85 ml/min sillä oletuksella, että hartsipedin pakkausaste vastaa teoreettista pakkausastetta (13,72 mg Cu/g hartsia). Spesifiseksi eluentin kulutukseksi saadaan 13,0 L eluenttia/g kuparia.

Kuvasta 9 nähdään, että 5M:lla rikkihapolla eluoitaessa lähestulkoon kaikki kupari on saatu eluoitua hartsista 2,5 tunnissa. Tämä vastaa noin 0,43 litran eluenttikulutusta. Näin ollen 5M:sta rikkihappoa käytettäessä eluenttia kuluu noin 56,5ml/g hartsia. 56,5 millilitraa 5M rikkihappoa riittää siis eluoimaan 0,216mmol (13,7mg) kuparia Dowex M-4195 ioninvaihtimesta. Tällöin 13,7mg kuparia eluoituu noin 20 minuutissa eluentin virtausnopeuden ollessa 2,85ml/min sillä oletuksella, että hartsipedin pakkausaste vastaa teoreettista pakkausastetta. Spesifiseksi eluentin kulutukseksi saadaan 2,9 L eluenttia/g kuparia.

Kuvasta 10 nähdään, että 2M:lla ammoniumhydroksidilla eluoitaessa lähestulkoon kaikki kupari on saatu eluotua hartsista tunnissa. Tämä vastaa noin 0,17 litran eluenttikulutusta. Näin ollen 2M:sta ammoniumhydroksidia käytettäessä eluenttia kuluu noin 21,9ml/g hartsia. 21,9 millilitraa 2M ammoniumhydroksidia riittää siis eluoimaan 0,216mmol (13,7mg) kuparia Dowex M-4195 ioninvaihtimesta. Tällöin 13,7mg kuparia eluotuu noin 8 minuutissa eluentin virtausnopeuden ollessa 2,85 ml/min sillä oletuksella, että hartsipedin pakkausaste vastaa teoreettista pakkausastetta. Spesifiseksi eluentin kulutukseksi saadaan 1,9 L eluenttia/g kuparia.

Kuparin eluointi Dowex M-4195 hartsista suoritettiin 2M ja 5M H₂SO₄:lla sekä 2M NH₄OH:lla. Kun eluointi suoritetaan rikkihapolla, kupari vapautuu hartsista sitä paremmin mitä happamammat olosuhteet ovat, eli mitä vahvempaa happoa käytetään ja mitä enemmän eluentissa on protoneita. Tällöin ioninvaihtimen luovuttaja-atomit protonoituvat ja kelatoitunut Cu²⁺-ioni vapautuu, kun kuparin ja luovuttaja-atomien väliset sähköstaattiset sidokset katkeavat. Irronneet kuparikationit reagoivat vapaiden SO₄²⁻-ionien kanssa muodostaen kuparisulfaattia.

Riddish Bhatt'n¹⁷ mukaan metalli-ionien tarttuminen heikkenee liian korkeassa pH:ssa niiden alkaessa muodostaa liukenemattomia hydroksikomplekseja. Kun eluoinnissa käytetään ammoniumhydroksidia, irronneet kupari-ionit alkavat hydroksikompleksien sijaan muodostaa [Cu(NH₃)_n]²⁺-komplekseja dissosioituneen ammoniumhydroksidin ammoniakkin kanssa. Cu²⁺-ioni muodostaa ammoniakkin kanssa koordinaatiosidoksen vastaanottamalla ammoniakkin tyveltä vapaan elektroniparin [Habashi³, 1999]. Työn tapauksessa muodostuva kompleksi on tetraamiinikupari(II)sulfaatti, sillä ioninvaihdinta ympäröivä media on sulfaattinen (hartsia esikäsiteltiin happomuotoon rikkihapolla).

Eluointi ammoniumhydroksidilla tapahtuu tehokkaammin kuin rikkihapolla, sillä korkea pH saa kupari-ionit irtoamaan ioninvaihtimesta, minkä jälkeen kuparin veteen liukenevien kompleksien muodostuminen ammoniakkin kanssa käy nopeasti. Rikkihapolla eluoitaessa dispersioon kuluu enemmän aikaa, kun protonit joutuvat ensin diffundoitumaan hartsin huokosiin ja sitten syrjäyttämään kupari-ionit muodostuneesta kelaatista, jonka jälkeen kupari eluoituu kuparisulfaattina. Mitä vahvempaa happoa käytetään, sitä enemmän liuoksessa on protoneita ja sitä nopeammin syrjäytyminen tapahtuu.

Rikkihapoilla eluoitaessa eluoituneen kuparin määrä ylitti hartsin teoreettisen pakkausasteen kuparipitoisuuden. 2M ammoniumhydroksidilla eluoitaessa eluoituneen kuparin määrä jäi kuitenkin vajaaksi teoreettisen pakkausasteen kuparipitoisuuteen nähden. Teoreettisen pakkausasteen kuparipitoisuus olisi tässä tapauksessa mahdollisesti saavutettu, jos ajoa olisi jatkettu pidempään. Kyseeseen tulevat mahdolliset mittaus- ja analyysivirheet. Esimerkiksi kuparilla panostoimisesti ladattu hartsi seisojien välillä syöttöliuoksessaan, minkä seurauksena eri ajoissa käytettyjen hartsierien latausaste saattoi vaihdella.

Lisäksi kolonniin pakatun hartsipedin läpi ajettiin eri määriä vettä ennen varsinaisen eluointiajon alkamista, mikä on osaltaan saattanut vaikuttaa tuloksiin. Kupari ei myöskään irronnut eluentin mukana hartsipedistä tasaisesti, minkä vuoksi ajon aikana eri ajanhetkillä otettujen näytteiden pitoisuudet eivät välttämättä vastaa tietyllä aikavälillä ulostulleen kuparipitoisuuden keskiarvoa. Hartsipedin kutistuminen ajojen aikana (2M ammoniumhydroksidin tapauksessa jopa 22%) haittasi ajoa, sillä pedin pinnalla oleva hartsi alkoi leijua ajon tapahtuessa alhaalta ylöspäin. Samasta syystä hartsipedin sisälle muodostui kanavia, jolloin eluentti ei tavoittanut hartsia joka suunnasta. Teoreettisesta pakkausasteesta poikkeavat tulokset kertovat myös siitä, että kolonnikokeiden mahdollisimman ideaalinen toteuttaminen on hankalaa.

Johtopäätökset ja yhteenveto

Ammoniumhydroksidi on kolmesta tutkitusta eluentista tehokkain eluoimaan kuparia Dowex M-4195 ioninvaihtohartsista sen spesifisen eluenttikulutuksen ollessa 1,9 L eluenttia/g kuparia. Kelatoituneet Cu^{2+} -ionit irtoavat tutkitusta hartsista siis tehokkaammin pH:ta nostamalla kuin laskemalla. 22 millilitralla 2M ammoniumhydroksidia saadaan eluoitua 13,7mg kuparia 8 minuutissa tutkitusta ioninvaihtimesta eluentin virtausnopeuden ollessa 2,85ml/min ja lämpötilan ollessa 50°C. Kokonaisuudessaan 7,77 grammainen, pakkausasteeltaan 0,216 mmol Cu/g hartsia peti saatiin eluoitua tyhjäksi kuparista 0,17 litralla 2M ammoniumhydroksidia.

Ammoniakin kanssa reagoivat Cu^{2+} -ionit muodostavat yhdessä vesiliukoisen kompleksin kiinteiden ja liukenemattomien hydroksikompleksien sijaan, jolloin kupari saadaan helposti talteen. Ammoniumhydroksidin käytön haittapuolina ovat kuitenkin sen nopea ja herkkä haihtuvuus, sekä happomuotoon esikäsitellyn hartsipedin 22% kutistuminen eluoinnin aikana.

5M rikkihappo on myös suhteellisen tehokas eluentti sen spesifisen eluenttikulutuksen ollessa 2,9 L eluenttia/g kuparia. Sen avulla 13,7mg kuparia saadaan eluoitua 56,5 millilitralla eluenttia 20 minuutissa samoissa olosuhteissa kuin edellä. Kokonaisuudessaan 7,61 grammainen, pakkausasteeltaan 0,216 mmol Cu/g hartsia peti saatiin eluoitua tyhjäksi kuparista 0,43 litralla 5M rikkihappoa. 5M rikkihappo on kuitenkin jo hyvin väkevää ja korrodoivaa, joten myös sen käytössä on omat haittansa.

2M rikkihapolla eluoitaessa aikaa ja eluenttia kuluu yli neljä kertaa enemmän kuin 5M rikkihapolla eluoitaessa sen spesifisen eluenttikulutuksen ollessa 13,0 L eluenttia/g kuparia. Tehdyissä kokeissa 2M:lla rikkihapolla suurin osa hartsiin sitoutuneesta kuparista saadaan eluoitua noin neljässä tunnissa eli 684mL:lla, mutta kaikkea kuparia ei saada eluoitua vielä 10 tunninkaan jälkeen.

Lähteet

- 1 Zhu Yuewei, Chelating polymers with nitrogen donor atoms: Their unique properties in relation to heavy metals sorption and ligand exchange, UMI Dissertation Services, 1992, 5, teoksessa Worthy W., 1991, 27-29.
Worthy W., Separation technology, long overlooked, is a growing field, Chem. Eng. News, Vol. Dec. 2, 1991, 27-29.
- 2 Sengupta Arup K., Zhu Yuewei ja Hauze Diane, Metal(II) Ion Binding onto Chelating Exchangers with Nitrogen Donor Atoms: Some New Observations and Related Implications, Environ. Sci. Technol., vol. 25, 1991, 481-488.
- 3 Habashi Fathi, Textbook of Hydrometallurgy, Métallurgie Extractive Québec, 1999.
- 4 Pinoniemi Silja, Jatkuvatoiminen ioninvaihto ja kompleksoituvien metallien sorption kloridiympäristössä, Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2010.
- 5 Helfferich Friedrich G., Ion exchange, Couries Dover Publication, 1995.
- 6 Mahmoud Mohammed E., Soliman Ezzat M. ja El-Dissouky Ali, Metal Uptake Properties of Polystyrene Resin Immobilized Polyamine and Formylsalicylic Acid Derivatives as Chelation Ion Exchangers, Analytical Sciences, vol. 13, 1997, 765-769.
- 7 Rivas Bernabé L., Jara Miguel ja Pereira Eduardo D., Preparation and Adsorption Properties of the Chelating Resins Containing Carboxylic, Sulfonic, and Imidazole Groups, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 2003, 2852–2856.
- 8 Singru Rajesh N. ja Gurnule Wasudeo B., Chelating Ion-exchange Properties of Copolymer Resins Derived from *p*-Cresol, Oxamide and Formaldehyde, Iranian Polymer Journal 19 (3), 2012, 169-183
- 9 The Dow Chemical Company, Dowex Ion Exchange Resins: Powerful Chemical Processing Tools, Dow Liquid Separations, 2002, 1-12.
- 10 Zagorodni Andrei A., Ion Exchange Materials: Properties and Applications, Elsevier BV, 2007, 55-78.
- 11 Dong Shi-hua, Zhang Wei-hong, Hu Yun-hua ja Xu Yu-wu, Study on Chelating Resins: Syntheses and Adsorption Properties of a New Type of Bead Resins Containing S and N, Wuhan University Journal of Natural Sciences Vol- 5, 2000, 98-100.
- 12 Ji Chun Nuan, Qu Rong Jun, Wang Chun Hua, Sun Chang Mei ja Tang Qing Hua, Synthesis and Adsorption Properties of Polystyrene-supported Chelating

- Resins Containing Heterocyclic Functional Groups, Chinese Chemical Letters Vol. 16, 2005, 1193-1196.
- 13 Leinonen Heikki, Removal of harmful metals from metal plating waste waters using selective ion exchangers, Report Series in Radiochemistry 13/1999, University of Helsinki, 1999, 1-38.
 - 14 Guibal Eric, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, Separation and Purification Technology 38, 2004, 43-74.
 - 15 Riisiö Antti, Aminobis- ja diaminotetrafenolien syntetisointi ja käyttö kahden- ja kolmenarvoisten metallikationien kompleksoinnissa, Pro gradu –tutkielma, Jyväskylän yliopisto, 2008, 19.
 - 16 R. G. Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1997, 1-27.
 - 17 Bhatt Riddhish R., Shah Bhavna A. ja Shah Ajay V., Uptake of Heavy Metal Ions by Chelating Ion-exchange Resin Derived from P-hydroxybenzoic Acid-formaldehyde-resorcinol: Synthesis, Characterization and Sorption Dynamics, The Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 16 No 2, 2012, 117-133.
 - 18 Wheaton R. M. ja Lefevre L. J., Dow Chemical U.S.A., Dowex Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange, The Dow Chemical Company, 2000, 1-9.
 - 19 Zander Nicole E., Chelating Polymers and Environmental Remediation, Dynamic Science Inc., 2009, 1-16, teoksessa Geckeler K., 2001, 129–136.
Geckeler K., Pure Applied Chemistry 2001, 73 (1), 129–136.
 - 20 Iontech LTD Engineering, http://www.ionteching.com/?page_id=464&lang=en, 25.11.2012.
 - 21 Rohm and Haas, http://www.amberlyst.com/brine_softening.htm, 21.1.2013.
 - 22 Fanfan Pierre Naïder, Mabon Nicolas, Thonart Philippe, Lognay Georges, Chopin Alfred ja Barthélemy Jean-Paul, Investigations on Cationic Exchange Capacity and Unused Bed Zone according to operational conditions in a Fixed Bed Reactor for water lead removal by a natural zeolite, Vol 10 No 2, 2006.
 - 23 Diniz Claudia V., Ciminelli Virginia S.T. ja Doyle Fiona M., The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solution, Elsevier, Hydrometallurgy 78, 2005, 147-155, teoksessa Grinstead ja Nasutavicus, 1977, 1978.

Grinstead R.R. ja Nasutavicus W.A., Water insoluble chelate exchange resins having a crosslinked polymer matrix and pendant thereto a plurality of methyleneaminopyridine groups, 1977, US Patent 4,031,038.

Grinstead R.R. ja Nasutavicus W.A., Water insoluble chelate exchange resins from aminopyridines and process for the selective extraction of valuable metals using the same, 1978, US Patent 4,098,867.

- 24 Sigma-Aldrich,
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/385638?lang=fi®ion=FI>, 3.1.2013
- 25 Lenntech, <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-M-4195-L.pdf>,
3.1.2013.