

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Metalli-ionin ja hapon erotus toisistaan  
kalvosuodatuksella**

Lappeenranta 2015

Oula Kotilainen

## Tiivistelmä

Tekijä: Oula Kotilainen

Tarkastaja: Prof. Mika Mänttari

Nimi: Metallionin ja hapon erotus toisistaan kalvosuodatuksella

Osasto: School of Engineering Science

Vuosi: 2015

42 sivua, 11 kuvaa, 5 taulukkoa ja 2 liitettä

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, School of Engineering Science

Hakusanat: keraaminen, membraani, nanosuodatus.

Työn tarkoituksena oli kuparin ja hapon erottaminen toisistaan malliaineliuoksesta membraanitekniikalla. Kaivannaisteollisuudessa happoja käytetään metalleiden liuottamiseen. Lisäksi happamia jätevesiä syntyy sulfidikaivoksissa, sadeveden liuottaessa metalleja. Raskasmetallit ovat erittäin myrkyllistä vesieliöille. Työn tavoitteena oli saada happo ja metalli hyödynnettävään muotoon.

Työn kokeellisessa osassa vertailtiin kahta polymeeristä ja keraamista membraania hapon ja metallin erotuksessa. Mittauksissa käytetyt membraanit olivat: AMS Technologies A-3012 ja A-3014 sekä Inopor® Type SKR. Syöttöliuos sisälsi kuparisulfaattia ja rikkihappoa. Suodatukset tehtiin 30 °C lämpötilassa useissa paineissa ja pH-arvoissa.

Polymeeristen membraanien suodatusnäytteistä saadut retentiot kuparille olivat vastaavia aikaisempien tutkimusten tuloksien kanssa. A-3012 kalvon kuparin retentio oli 95 % ja A-3014 kalvolle kuparin retentio oli 90 %. Lisäksi mittausten korkeimmissa pH-arvoissa (2,9-2,3) happo konsentroitui permeaattiin. Polymeerisillä membraaneilla ei ollut merkkejä kalvon likaantumisesta tai hajoamisesta. Keraamisella membraanilla mitatut tulokset eivät olleet vastaavia aikaisempien tutkimusten tuloksien kanssa. Kuparin retentio olivat 2 ja 20 prosentin välillä, eikä liuoksen pH eronnut syötön ja permeaatin välillä. Tulosten perusteella molemmat tutkitut polymeeriset membraanit soveltuvat kuparin erottamiseen happamasta liuoksesta. Mittauksissa käytetty keraaminen membraani ei sovellu tähän tehtävään.

## **Abstract**

Author: Oula Kotilainen

Supervisor: Professor Mika Mänttari

Name: Separation of metal-ions from acid by membrane filtration

Department: School of Engineering Science

Year: 2015

42 pages, 11 figures, 5 tables and 2 appendices

Bachelor's thesis, Lappeenranta University of Technology, School of Engineering Science

Keywords: ceramic, membrane, nanofiltration.

The purpose of this work was the separation of metal and acid from synthetic solution with membrane technology. Acid mine drainage is produced when sulphide ores react with rainfall as a result of mining and therefore producing sulfuric acid which dissolves metals. Heavy metals are extremely toxic to aquatic flora and fauna. The aim of this thesis was to recover both the acid and the metal in exploitable form.

In the experimental part of the thesis two polymeric and one ceramic membranes were compared to each other. The membranes used in the measurements were AMS Technologies A-3012 and A-3014 and Inopor® Type SKR. The feed was synthetic solution containing copper sulphate and sulphuric acid. The filtrations were performed at 30 °C temperature at different pHs and pressures.

The retention of copper ions with the polymeric membranes were as expected. The retention of copper with A-3012 was 95 % and with A-3014 the retention was 90 %. Moreover, acid was concentrated in the permeate when the pHs were between 2.9 and 2.3. In addition, in either case of the polymeric membranes there was no sign of membrane fouling. The retention of the ceramic membrane was lower than expected. The retentions of copper were between 2 % and 20 %. Besides, there was no separation of acid between the feed and the permeate. Both polymeric membranes that were studied are suited to separate copper ions from an acid solution. The ceramic membrane did not significantly separate acid and copper ions.

Sisällysluettelo.....	3
Kirjallinen osa.....	4
1 Johdanto.....	4
2 Kaivannaisteollisuus.....	5
3 Membraanitekniikka.....	7
3.1 Foulaantuminen.....	8
3.2 Nanosuodatus.....	10
3.3 Polymeeriset membraanit.....	12
3.4 Epäorgaaniset membraanit.....	13
4 Membraanisuodatus happamissa olosuhteissa.....	14
Kokeellinen osa.....	18
5 Materiaalit ja menetelmät.....	18
5.1 Tutkittava liuos.....	18
5.2 Käytetyt membraanit.....	18
5.3 Mittauslaitteisto.....	19
5.4 Kokeiden suoritus.....	21
5.5 Analyysit.....	22
5.6 Käytetyt yhtälöt.....	22
6 Tulokset.....	23
7 Johtopäätökset.....	34
8 Lähdeluettelo.....	35
Liitteet.....	37
Liite I: Mittauspöytäkirja.....	37
Liite II: Esimerkkisijoitus.....	42

# 1 Johdanto

Kaivostoiminta on Suomessa kasvava teollisuudenhaara. Kaivokset kuormittavat erityisesti vesistöjä, muun muassa rehevöittämällä lampia, happamoittamalla vesiä ja lisäämällä niiden metallikuormitusta aiheuttaen haittaa vesieliöille ja vesien talouskäytölle. (Kauppila, P. et al. 2011) Talvivaaran onnettomuuden jälkeen kaivoksien päästöt ovat alkaneet kiinnostaa suurempaa osaa Suomen kansalaisista.

Kaivannaisteollisuudessa happoja käytetään metalleiden liuottamiseen. Lisäksi esimerkiksi sulfidimalmikaivoksilla kaivannaisjätteet reagoivat veden kanssa happamiksi vesiliuoksiksi, jotka liuottavat metalleja. Kaivosteollisuuden keskeisenä ympäristöhuolena ovat jätteistä ympäristöön vapautuvat haitalliset alkuaineet tai yhdisteet. Näihin kuuluvat metallit, kuten alumiini, kromi, kupari, nikkeli, mangaani ja lyijy. Ympäristön kannalta metallien talteenotto on tärkeää, sillä jo pienet määrät edellä mainittuja metalleja voivat aiheuttaa mittavia tuhoja muun muassa vesistöissä. Monilla metalleilla on kaupallista arvoa, joten niiden erottaminen happamista vesiliuoksista on taloudellisesti kannattavaa.

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan metallien erottamista hapoista kalvo- eli membraanitekniikalla. Mittauksia suorittaessa käytetään sekä polymeerisiä että epäorgaanista, eli keraamista, membraania. Keraamista membraania käytetään mittauksissa, koska niitä on tutkittu huomattavasti vähemmän kuin polymeerisiä membraaneja. Näitä tuloksia voidaan verrata polymeeristen membraanien tuloksiin. Nykyään uusimpien keraamisten membraanien erotustehokkuus on niin hyvä, että metalli-ionien erotus voisi olla mahdollista. Lisäksi happamat liuokset likaavat monien polymeeristen membraanien kalvoja ja yleisesti keraamisilla kalvoilla tätä likaantumista tapahtuu vähemmän.

Työ koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisen osan aluksi on esitelty lyhyesti Suomen kaivannaisteollisuutta ja happojen käytöstä rikastuksessa. Myös kaivoksien käytössä oleva vedenpuhdistus on esitelty ja pohdittu membraanitekniikan käyttöä kaivoksien happamien vesien puhdistukseen. Kirjallisen osan loppuosassa on nopeasti esitetty membraanierotuksen teoria ja periaate sekä tehty lyhyt katsaus nanosuodatukseen. Tämän jälkeen on tarkemmin keskitytty membraanitekniikan käyttöön happamissa oloissa, happamien liuosten aiheuttamiin ongelmiin membraaneille ja vertailtu polymeerisiä sekä keraamisia membraaneja happamissa oloissa. Kokeellisessa osassa on vertailtu kolmea kaupallisia nanosuodatusmembraania ja selvitetty soveltuvatko ne metalli-ionien erottamiseen hapoista. Kokeellisen osan tavoitteena on saada happo ja metallit hyödynnettävään muotoon.

## 2 Kaivannaisteollisuus Suomessa

Kaivostoiminta on Suomessa suuri teollisuudenala, joka tuottaa raaka-aineita muun muassa metalli-, kemian- ja paperiteollisuudelle. Suomessa on toiminnassa noin neljäkymmentä kaivosta, joista reilut kymmenen tuottaa jalo- ja perusmetalleja, kuten kultaa, kromia, kuparia ja sinkkiä. Lopuista kaivoksista louhitaan teollisuusmineraaleja, joihin kuuluvat apatiitti, talkki ja kalkkikivi. (Kauppila, P. et al. 2011)

Suurin osa maailman harvinaisista maametalleista on Kiinassa, joka pystyy säätelemään niiden saatavuutta ja hintaa. Samalla muun maailman riippuvaisuus harvinaisista maametalleista kasvaa, koska niitä käytetään muun muassa älypuhelimissa ja tietokoneissa. Tämän seurauksena malminetsintä Suomessa on kasvanut; Suomen kallioperän rikkaudet ovat Eurooppalaisesta näkökulmasta merkittävät ja täten lisäävät Euroopan mineraali- ja metallituotannon omavaraisuutta. Suomi onkin teollisuusmineraalien suurin tuottaja Euroopassa. (Kauppila, P. et al. 2011)

Rikastuksessa malmista erotetaan arvokkaita yhdisteitä sisältävät mineraalit arvottomista mineraaleista. Liutusmenetelmät kuuluvat yleisimpiin rikastusmenetelmiin, joita käytetään metallimalmikaivoksilla. Liutusta käytetään yleensä malmien käsittelyyn, jotka liukenevat helposti tai esimerkiksi vaahdottamalla rikastettavien malmien käsittelyssä. Liutuksessa arvometallit erotetaan malmista happojen avulla. (Kauppila, P. et al. 2011) Rikkihappoa käytetään malmeissa, jotka sisältävät pieniä määriä kultaa ja hopeaa, sillä se liottaa hopeaa, muttei kultaa. Tämän lisäksi rikkihapon käyttäminen laskee rikastamon käyttökustannuksia, verrattuna typpihappoon, koska prosessissa voidaan käyttää valurauta-astioita ja hopeaharkkojen kuparista voidaan valmistaa kuparisulfaattia, joka on myytävä tuote. Typpihappoja käytettäessä täytyy käyttää ruostumattomasta teräksestä valmistettuja astioita. (Habashi, F. 1999)

Kaivoksen päästöt vesistöihin sen toiminnan aikana aiheutuvat kaivoksen kuivanapitovesistä, rikastusprosessista sekä sivukivien sekä rikastushiekan varastoinnista. Rikastuksesta voi aiheutua päästöjä vesiin joko malmista tai kemikaaleista, joita käytetään prosessissa. Esimerkiksi rikkihapon käyttö voi aiheuttaa merkittäviä sulfaattipäästöjä, koska sulfaatti ei hajoa eikä useinkaan saostu rikastushiekka-altaassa. Sulfaatti reagoi veden kanssa takaisin rikkihapoksi, joka liottaa metalleja. (Kauppila, P. et al. 2011)

Ympäristön kannalta on tärkeää, että vesistöjen rehevöitymistä lisäävien ja ravinnetasapainoa häiritsevien alkuaineiden pitoisuudet eivät pääse kasvamaan hallitsemattomasti kaivoksien jätevesien ulos juoksutus paikoissa. Lisäksi happoa tuottavien yhdisteiden pitoisuudet on tärkeää pitää kurissa.

Suomessa olevissa kaivoksissa jätevesien päästöjä on pienennetty lisäämällä veden sisäistä kierrätystä ja vähentämällä tuorevedenottoa. – Veden kierrätykseen voidaan käyttää esimerkiksi rikastushiekka-altaista selkeytettyjä jätevesiä tai louhoksen kuivanapitovettä. Prosessiveden sisäiseen kierrätykseen voidaan lukea muun muassa sakeuttimien yliveden, suodattimien suodosveden ja jäädytysvesien syöttäminen takaisin prosessivaiheisiin, joihin vesi laadultaan sopii. Jätevesipäästöjen pienentämiseksi veden kierrättäminen ei riitä, vaan lisäksi prosessivesien kemiallista puhdistusta edellytetään. Tähän puhdistukseen liittyy useasti pH:n säätöä ja metalleiden saostamista. (Kauppila, P. et al. 2011)

Kaivannaisteollisuudessa jätevesien puhdistukset voidaan jakaa karkeasti kahteen menetelmään: aktiiviseen ja passiiviseen puhdistamiseen. Aktiivisessa puhdistuksessa jäteveteen lisätään jatkuvasti sitä puhdistavaa kemikaalia. Esimerkiksi Suomen kaivoksissa metalleja sisältävät happamat liuokset neutraloidaan yleisesti lisäämällä vesiliuokseen kalkkia (CaO tai CaOH). Samalla metallit ja metalloidit saostuvat joko hydroksideina tai karbonaateina. Sen sijaan passiivinen veden puhdistus toimii biokemiallisten reaktioiden kautta. – Esimerkkinä happamien jätevesien puhdistuksesta passiivisella menetelmällä ovat reaktiiviset ojat tai padot. Nämä padot ja ojat on rakennettu metalleja sitovasta emäksisestä karkearakenteista kuonasta, mitkä edistävät liukoisten metallien tai metalloidien sitoutumista kiintoaineen pintaan ja samalla neutraloivat vettä. (Kauppila, P. et al. 2011)

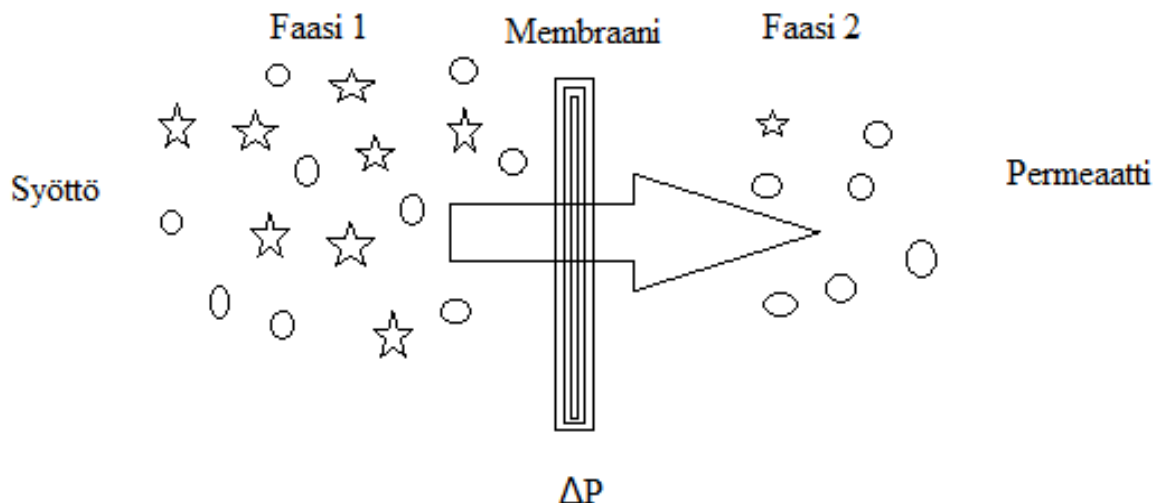
Metallit ovat jätevesissä ioni-muodossa, joten perinteinen laskeuttaminen ei pysty niitä erottamaan toisistaan. Saostaminen kuluttaa jatkuvasti neutraloivaa kemikaalia. (Kauppila, P. et al. 2011) Lisäksi saostaminen neutraloi hapon eikä sitä voida kierrättää, ainakaan suoraan, takaisin rikastusprosessiin. Samalla saostaminen tuottaa liejua, jonka jatkoprosessointi maksaa. Metallien adsorptiossa on huono selektiivisyys ja samalla muodostuu jätettä. (Nedzarek, A et al. 2015)

Nykyiset happamien vesiliuosten puhdistusprosessit eivät ole tehokkaita, koska saostaminen kuluttaa neutraloivaa kemikaalia ja tuottaa samalla jätettä. Membraanierotuslaitteet eivät vaadi paljon tilaa verrattuna kaivoksen kokonaistilaan. Vaikka halpuus ja energiatehokkuus ovatkin tapauskohtaisia. Lisäksi teollisuuskokoisia membraanierotusyksiköitä pystytään valmistamaan taloudellisesti sekä membraanierotuksella on suuri selektiivisyys. Toisaalta suolojen määrä vaikuttaa suoraan erotuksessa tarvittavaan paineeseen, eli jos liuoksessa on paljon suoloja, niin tarvitaan suurempi paine, kuin jos suoloja on vähän liuoksessa. Ongelmana on kalvojen pilaantuminen, eli foulaantuminen, ja siitä aiheutuvat kulut. Tämän takia oikean membraanin valinta on erittäin tärkeää, kun erotetaan metalleja happamista vesiliuoksista, koska sen täytyy kestää ääriolosuhteita pitkiä aikoja. (Nedzarek, A et al. 2015)

### 3 Membraanitekniikka

Erotustekniikkana membraaniprosessit olivat 20 vuotta sitten melko uusia, eikä membraanisuoatusta pidetty merkittävänä erotustekniikkana vasta kuin viisikymmentä vuotta sitten. Nykyään membraanierotusta käytetään monissa sovelluksissa, varsinkin vedenpuhdistuksessa, ja niiden määrä kasvaa jatkuvasti. Erilaisia perinteisiä membraanierotusprosesseja ovat mikro-suodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO). Uudempia membraanierotuksia ovat esimerkiksi elektrodialyysi (ED) ja membraani elektrolyysi (ME). Työn kokeellisessa osassa on käytetty nanosuodatusta, joten siitä on kerrottu tarkemmin myöhemmin. (Mulder, M. 1996)

On olemassa monia eri membraaniprosesseja, jotka perustuvat erilaisiin erotusmekanismeihin tai periaatteisiin. Membraaneilla voidaan erottaa monen kokoisia partikkeleita ja molekyyliä. Kaikista eroista huolimatta kaikilla membraaniprosesseilla on yksi yhteinen asia, itse membraani. Membraani on jokaisen membraaniprosessin ytimessä ja sitä voidaan pitää puoliläpäisevänä kalvona tai rajapintana kahden faasin välissä. Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu kuva membraanin toimintaperiaatteesta. (Mulder, M. 1996)



Kuva 1 Membraanin toimintaperiaate. (Mulder, M. 1996) Muokattu

Kuvassa 1 faasilla yksi tarkoitetaan syöttöä ja faasilla kaksi permeaattia, eli puhdistettua syöttöä. Erotus tapahtuu, koska membraani pystyy siirtämään yhtä komponenttia syötöstä permeaattiin



paremmin kuin toista komponenttia tai komponentteja. Membraanin tehokkuuden määrittävät kaksi parametria, jotka ovat membraanin selektiivisyys ja ainevuo membraanin läpi. (Mulder, M. 1996)

Membraani voi olla ohut tai paksu, sen rakenne voi olla homo- tai heterogeeninen, ne voivat olla luonnollisia tai synteettisiä ja niiden pinnalla voi olla varaus. Lisäksi komponenttien siirtäminen membraanin läpi voi olla aktiivista tai passiivista. Passiivisessa siirtämisessä ainevuota liikuttaa paine-, lämpötila- tai konsentraatioero. Synteettiset membraanit jaetaan kahteen pääryhmään: polymeerisiin ja keraamisiin membraaneihin. (Mulder, M. 1996) Molemmista membraaneista on kerrottu tarkemmin ja niiden toimivuutta, happamissa ja suoloja sisältävässä liuoksessa, on vertailtu myöhemmin.

### **3.1 Foulaantuminen**

Tehokkaiden membraanierotusprosessien kehittämisessä yksi tärkeä asia on prosessin suorituskyvyn heikentyminen kalvojen likaantumisen, eli foulaantumisen takia. Erityisesti silloin kun likaantuminen johtuu liuenneen materiaalin adsorptiosta joko membraanin pinnalle tai sen huokosiin vuo membraanin läpi laskee. Tämän tyyppistä likaantumista pidetään irreversiibelinä ja sitä voidaan poistaa vain kemiallisella puhdistuksella. Membraani suodatuksen suorituskyky laskee huomattavasti irreversiibelin likaantumisen takia. Tämän vuoksi likaantumisen minimointi on erittäin tärkeää, sillä täten membraaniprosesseista saadaan taloudellisesti kannattavia. (Musfasa, G et al. 2014)

Foulaantumisen tyyppejä on neljä: adsorptio, huokosten tukkiutuminen, kakkukerroksen muodostuminen ja geelikerroksen muodostuminen. Adsorptio johtuu liuoksen ja membraanin välisistä vuorovaikutuksista. Se voi tapahtua membraanin pinnalla tai sen huokosissa. Huokosten tukkiutumisessa liuenneet partikkelit tukkivat membraanin huokokset. Partikkelin koko määrittää tukkiutuuko huokonen osittain vai kokonaan. Kakkukerroksen muodostuminen aiheutuu, kun membraanin huokoisia isommat partikkelit muodostavat membraanin pintaan kiintoainekerroksen. Geelikerroksen muodostuminen johtuu konsentraatiopolarisaatiosta. Geelikerros muodostuu membraanin pinnan välittömään läheisyyteen. (Mohammad, A. W et al. 2015)

Membraanien monimutkaista likaantumista ja sen pienentämisen vaihtoehtoja on tutkittu viime aikoina paljon, mutta teollisia kehitelmiä on tehty jo 1960-luvun alkupuolella. (Mohammad, A. W et al. 2015) Periaatteessa likaantumista voidaan hallita ennaltaehkäisyyn kautta: membraanin esikäsitteilyllä, membraanin valinnalla, erotuslaitteen moduulilla ja membraanin puhdistuksella. Yksi tehokkaimmista likaantumisen hallinta keinoista on syötön esikäsitteily ennen nanosuodatuksella toimivaa membraanierotinta. Syötön esikäsitteily voidaan tehdä monella eri tavalla ja täten pienennettään membraanin vakavan foulaantumisen riskiä. (Mohammad, A. W et al. 2015)

Likaantumisen pienentämiseen liittyvät tekniikat voidaan jakaa kolmeen ryhmään: kemialliseen puhdistukseen; fysikaaliseen puhdistukseen, kuten vastahuuheluun ja turbulenssin lisäämiseen; ja moduulin muodon kautta vaikuttaminen hydrodynamiikkaan. (Xu, P et al. 2006)

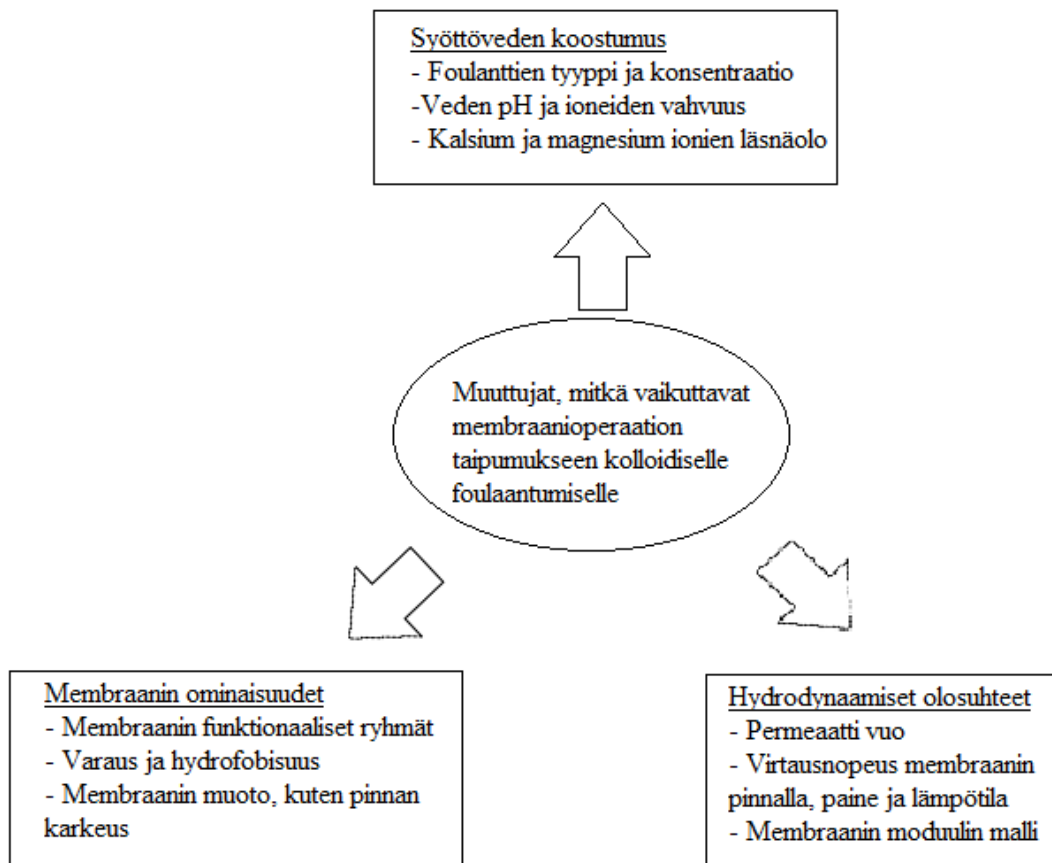
Yksi tehokkaimmista likautumisen estäjistä on syötön esikäsittely ennen nanosuodatusta. Erilaisia esikäsittelyjä on käytetty pienentämään tai suurentamaan foulaantumista aiheuttavia komponentteja syötössä ja täten pienentäen irreversiibelin likautumisen todennäköisyyttä monissa yksikköoperaatioprosesseissa. Toimivia esikäsittelyjä, joilla likautumista voidaan pienentää, ovat esimerkiksi koagulaatio, flokkulaatio, adsorptio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV hapetus, mikro-suodatus ja ultrasuodatus. Edellä mainitut esikäsittelyt eivät välttämättä poista kaikkia likaavia komponentteja vedestä, mikä tarkoittaa että nanosuodatuksessa tarvitaan lisäksi muita likautumista pienentäviä toimenpiteitä. (Mohammad, A. W et al. 2015)

Hydrodynaamiset olosuhteet, kuten: virtausnopeus membraanin pinnalla, vuo ja lämpötila vaikuttavat merkittävästi membraanin likautumiseen. Lastra et al. (2004) artikkelissa, jonka kokeellisessa osassa erotettiin metalleja paperikoneen prosessivesiä nanosuodatuksella, tulokseksi raportoitiin, että membraanin tehokkuutta voidaan parantaa pienentämällä painetta ja nostamalla virtausnopeutta membraanin pinnalla. (Lastra, A et al. 2004) Lisäksi membraanin valinnalla on suuri vaikutus membraanierottimen suorituskykyyn. Esimerkiksi, membraanien ominaisuuksilla, kuten zeta potentiaalilla ja kontaktikulmalla on suora vaikutus nanosuodatusmembraanin likautumiseen suodatettaessa kunnallisia jätevesiä. Näin ollen, syötön komponenttien määrän ja laadun tunteminen auttaa oikean membraanin valitsemisessa. (Mohammad, A. W et al. 2015)

Kun membraanierotusprosessi on käynnistynyt, voidaan likautumista pienentää muutamilla käytännöillä. Konsentraatiopolarisaatio on haitallinen ilmiö, mikä usein pahentaa likautumista. Tämän pienentämistä on kokeiltu erilaisilla tekniikoilla, joihin kuuluvat virtauksen pulssittaminen, ilman puhaltaminen nesteiden läpi, virtauksen suunnan muuttaminen ja matalan taajuuden ultraäänen käyttäminen. Myös monia kemikaaleja voidaan lisätä erotuslaitteeseen likautumisen pienentämiseksi. Saostumanestoaineilla ja eläviä organismeja tuhoavia aineilla voidaan pienentää saostumista membraanin pinnalle tai huokosiin ja biologista likautumista. (Mohammad, A. W et al. 2015)

Jonkun ajan kuluttua nanosuodatusmembraani väistämättä likaantuu, syötön epäpuhtauksien takia. Tämän seurauksena membraanin täytyy puhdistaa, jotta membraanin suorituskyky palautuisi. Oikean puhdistusaineen valinta on erittäin tärkeää, koska puhdistuksen tehokkuus määräytyy täysin kuinka hyvin puhdistava-aine pystyy rikkomaan membraanin ja sen pinnalle muodostuneen kerroksen väliset

sidokset. Toisaalta vääränlainen puhdistusaine voi vaurioittaa membraania tai huonontaa sen erotustehokkuutta. Pesuaineet ovat happamia tai emäksisiä. (Mohammad, A. W et al. 2015) Kuvassa 2 on esitetty muuttujia, mitkä vaikuttavat kolloidaalisten yhdisteiden aiheuttamaan membraanien likaantumiseen.



Kuva 2 Muuttujat, mitkä vaikuttavat membraanioperaation taipumukseen kolloidiselle likaantumiselle. (Mohammad, A. W et al. 2015) Muokattu

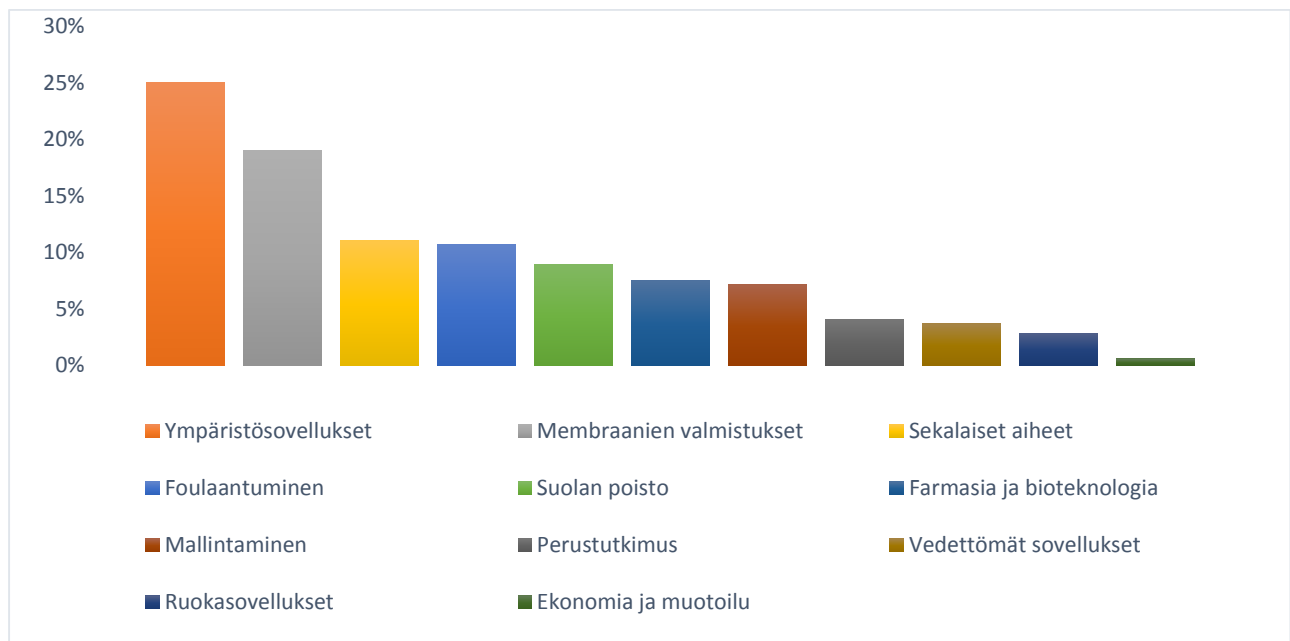
### 3.2 Nanosuodatus (NF)

Nanosuodatus (NF) on paineella toimiva membraanierotusprosessi, joka sijoittuu ominaisuuksiensa perusteella ultrasuodatuksen ja käänteisosmoosin väliin. Nanosuodatusmembraaneilla keskimääräinen huokoskoko on noin 1 nanometriä. Nanosuodatusta käytetään yleensä erottamaan liuenneita aineita, joiden molekyylipaino on suurempi kuin 200 g/mol. (Van Gestel, T et al. 2002) Vesiliuoksissa useimmat NF membraanit saavat joko positiivisen tai negatiivisen varauksen, koska membraanissa on ionisoivia ryhmiä tai varautunut liuenne aine adsorboituu polymeeriin

(Mohammad, A. W et al. 2015) Tämän takia nanosuodatus membraaneilla voidaan erottaa pieniä ioneja tai epäorgaanisia suoloja. Nanosuodatuksella voidaan erottaa hyvin tehokkaasti eriarvoiset ionit toisistaan, sillä nanosuodatusmembraanit erottavat heikosti yksiarvoisia ioneja ja voimakkaasti kaksiarvoisia ioneja. (Mohammad, A. W et al. 2015)

Nanosuodatus membraanit voidaan karkeasti jakaa kahteen pääryhmään niiden pinnan materiaalien perusteella: orgaanisiin, eli polymeerisiin, ja epäorgaanisiin membraaneihin. Nykyiset orgaaniset membraanit on rakennettu kaupallisesti saatavilla olevista polymeereistä. Näitä polymeerisiä membraaneja käytetään muun muassa juoma-, prosessi- ja jäteveden puhdistuksessa. Useilla polymeerisillä membraaneilla on kuitenkin huono liuottimien, poissulkien liuottimia kestävä polymeerit, ja lämpötilan kestävyys. Tämän takia sovelluksiin, joissa tarvitaan hyvää kemiallista stabiilisuutta alkavat epäorgaaniset eli keraamiset membraanit olla suositumpia kuin polymeeriset membraanit. (Van Gestel, T et al. 2002)

Nanosuodatuksen liittyvien tieteellisten artikkeleiden määrä on kasvanut merkittävästi viimeisten seitsemän vuoden aikana (Kuva 3). Scopusin tietopankista löytyi yhteensä 1642 julkaisua, jotka liittyivät nanosuodatuksen, aikaväliltä 2008–2014. Kuvasta 3 on helppo huomata, että suuri osa membraaneihin kohdistuvasta tutkimuksesta painottuu ympäristösovelluksiin (25 %), membraanien valmistukseen (19 %) ja likaantumiseen (11 %). Lisäksi kuva 3 auttaa ymmärtämään, minne uusia sovelluksia yritetään kehittää. (Mohammad, A. W et al. 2015)



Kuva 3 vuosina 2008–2014 nanosuodatuksen liittyvät julkaisut Scopus tietopankissa (Mohammad, A. W et al. 2015) Muokattu.

### 3.3 Polymeeriset membraanit

Periaatteessa kaikkia polymeerejä voidaan käyttää membraanin materiaalina, mutta niiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet eroavat toisistaan niin paljon, että vain muutamia niistä käytetään käytännössä. Polymeeriset membraanit jaetaan yleensä avoimiin huokosiin ja tiheisiin huokoisettomiin membraaneihin, käyttötarpeen mukaan. (Mulder, M. 1996)

Huokoisissa membraaneissa on lukemattomia pieniä huokosia, jotka kulkevat membraanin läpi. Näiden huokosien suuruus on mikrosuodatuksessa 0.1 – 10 µm ja ultrasuodatuksessa 2- 100 nm. Niiden selektiivisyyden määrittävät huokosten geometria, eli mahtuvatko komponentit huokosista läpi. Membraanin materiaalin valinnalla on tärkeä merkitys, sillä se vaikuttaa adsorptioon ja kemialliseen stabiilisuuteen. Teollisissa sovelluksissa membraaniprosessien täytyy kestää kemialliset pesut. Tämän takia polymeerisissä membraaneissa ei oteta huomioon pelkästään vuota ja selektiivisyyttä, vaan myös sen kemiallinen ja fysikaaliset, pääasiassa lämpötilaan liittyvät, ominaisuudet. (Mulder, M. 1996)

Huokosettomia membraaneja käytetään kaasun ja höyryn erotuksessa sekä pervaporaatiossa. Mulderin mukaan missään näistä prosesseista ei käytetä komposiittisia tai asymmetrisiä membraaneja. Tämän tyyppisissä prosesseissa membraanin läpäisevyyden ja selektiivisyyden määräävät materiaalin ominaisuudet. Sovelluksen tyyppi määrää täysin minkälaista materiaalia käytetään; ne vaihtelevat elastomeereista lasimaisiin materiaaleihin. (Mulder, M. 1996)

Nanosuodatusta ja käänteisosmoosia voidaan luokitella avointen huokoisten membraanien (mikrosuodatus/ultrasuodatus) ja tiukkojen huokosettomien membraanien (pervaporaatio/kaasun erotus) väliin. Koska nanosuodatuksella ja käänteisosmoosilla on suurempi membraanista aiheutuva vastus, missä täytyy käyttää paljon suurempaa painetta lioksen suodattamiseen. Lisäksi paineen täytyy olla suurempi kuin osmoottisen paineen, joka on esimerkiksi merivedelle noin 25 bar. (Mulder, M. 1996)

Nanosuodatuksessa vuon heikkenemisen syynä on kalvon likaantuminen eli foulaantuminen. Tämän takia kalvon materiaali valitaan siten, että likaantuminen olisi mahdollisimman pientä ja sen peseminen pois kalvolta tapahtuisi harvoin ja olisi mahdollisimman helppoa. (Mulder, M. 1996) Nanosuodatuksessa käytettäviä polymeerisiä membraaneja Mohammad et al. (2015) mukaan ovat muun muassa: polyamidi, selluloosa-asetaatti ja aromaattinen polyamidi. (Mohammad, A. W et al. 2015)

### 3.4 Epäorgaaniset membraanit

Epäorgaanisilla membraaneilla on usein paremmat sietokyvyt sekä kemiallisesti että lämpötilan muutoksille kuin polymeerisillä membraaneilla. Tästä syystä epäorgaanisia membraaneja käytetään, jo useissa teollisissa sovelluksissa, varsinkin happamissa oloissa. (Mulder, M. 1996) Toisaalta epäorgaanisilla membraaneilla on eroja happamissa oloissa. Esimerkiksi Van Gestel et al.:in johtopäätökset olivat, että alumiinioksidista valmistetut nanosuodatusmembraanit ovat erittäin herkkiä korroosiolle ja polyeteeniglykolin (PEG) retentio laski nopeasti, kun liuoksen pH oli kaksi. Pelkästään lämpötilalla, jossa membraanit valmistetaan, on suuri merkitys. – Edellä mainitussa tutkimuksessa selvitettiin, että 450 °C:ssa titaanioksidista valmistetut membraanit kestivät happamissa oloissa (pH 2) kuuden viikon ajan, kun 300 °C:ssa titaanioksidista valmistetut membraanit alkoivat hajoamaan pH:n ollessa kaksi. (Van Gestel, R et al. 2003) Epäorgaaniset membraanit voidaan jakaa neljään eri ryhmään: keraamiset, lasiset, metalliset ja zeoliittiset membraanit. (Mulder, M. 1996)

Huokoiset keraamiset membraanit ovat yleensä asymmetrisiä ja niiden tukikerroksen paksuus on 1 – 3 mm:n välillä. Nanosuodatuskerroksen paksuus on alle 1 µm:n paksuinen ja sen materiaalina käytetään useasti zirkoniumin (ZrO<sub>2</sub>) ja titaanin oksideja (TiO<sub>2</sub>). Mikro- ja ultrasuodatuksessa erotuskalvon paksuus on suurempi ja niiden materiaaleina käytetään zirkonin ja titaanin lisäksi alumiinin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja ceriumin oksideja (CeO<sub>2</sub>). Kaupallisia keraamisia membraaneja tehdään pääasiassa kahdessa muodossa: putkimaisina ja tasomaisina. (Laitinen, N. 2002)

Keraamiset membraanit kestävät suuria lämpötiloja, koska sen epämetalli osat vetävät vahvasti metalli-osan valenssielektroneja puoleensa muodostaen vahvan sidoksen niiden välille. Tästä johtuu myös keraamisten membraanien kemiallinen stabiilius. Esimerkiksi alumiinioksidin ja zirkonioksidin sulamislämpötilat ovat 2050 °C ja 2770 °C. Korkeiden lämpötilojen kestäminen tekevät keraamisista membraaneista houkuttelevia vaihtoehtoja käytettäväksi kaasujen erottamiseen todella korkeissa lämpötiloissa. Varsinkin jos membraania käytetään suodattamisen lisäksi reaktion katalyyttinä, eli kyseessä on membraanireaktori. (Mulder, M. 1996)

Keraamiset membraanit toimivat yleisesti paremmin happamissa tai emäksisissä oloissa tai kun orgaanisia liuottimia on läsnä, kuin polymeeriset membraanit. Toisaalta on olemassa polymeerisiä membraaneja, jotka on valmistettu kestämaan happamia oloja tai orgaanisia liuottimia. Näistä ominaisuuksista johtuen tutkimuksen määrä edellä mainituissa oloissa on kasvanut. Osassa nanosuodatussovelluksista likaantuminen tapahtuu nopeasti, joka laskee vuota kalvon lävitse merkittävästi. Kemiallisen stabiiliuden takia keraamisia membraaneja on helppo pestä, koska voidaan

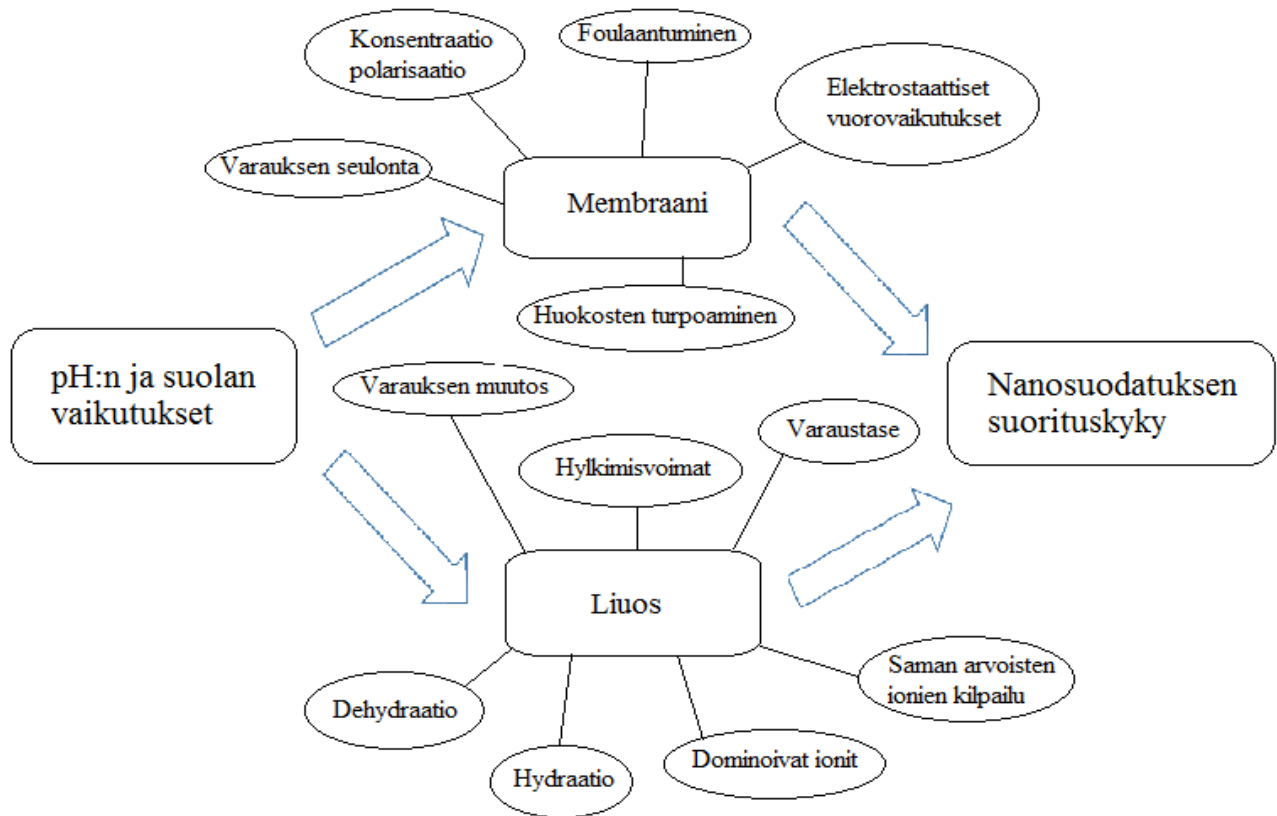
käyttää tehokkaampia pesuaineita. Samalla puhdistukseen kuluva aika pienenee, mikä on tärkeää teollisuudessa. Lisäksi keraamiset membraanit kestävät polymeerisiä membraaneja pidempään (Mulder, M. 1996.) eivätkä ne Laitisen mukaan vanhene. Vaikka mekaanisen rasituksen sietokyky ei ole membraanin tärkein ominaisuus täytyy se jossain tilanteissa ottaa huomioon. Esimerkiksi sovelluksissa joissa käytetään suuria paineita. (Laitinen, N. 2002) Keraamiset membraanit ovat kovia, mutta hauraita materiaaleja.

#### **4 Membraanisuoatus happamissa olosuhteissa**

Membraanin toiminta riippuu merkittävästi paineesta, virtausnopeudesta, lämpötilasta, pH:sta ja suolan määrästä. Ainevuo membraanin läpi on suoraan verrannollinen membraaniin kohdistuvaan paineeseen, muuten vakio-oloissa. Puhtaan veden vuo on lineaarisesti riippuva paineesta, mutta kun liuoksessa on muita aineita, vuon käyttäytyminen monimutkaistuu. Yleisesti vuon lisääminen johtaa polarisaation ja foulaantumisen lisääntymiseen, mikä rajoittaa vuota. (Laitinen, N. 2002)

Lämpötila ja vuo ovat myös suoraan verrannollisia toisiinsa, eli suuremmassa lämpötilassa on suurempi vuo. Tämä johtuu liuosten viskoosin pienentymisestä ja suspensiossa olevien kiintoaineiden liukenemisen kasvamisesta. Poikkeuksena ovat kalsiumin ja magnesiumin suolat, mitkä saattavat saostua lämpötilan noston seurauksena. (Laitinen, N. 2002)

pH:lla on suuri merkitys vuohon tiettyjen kolloidien isoelektrisen pisteen kohdalla, koska ne voivat destabiloitua ja saostua isoelektrisessä pisteessään. Se vaikuttaa myös membraanin pinnan varaukseen. (Laitinen, N. 2002) Weber et al. (2003) mukaan suolojen erotus, kaikissa mittauksissa käytetyissä keraamisissa membraaneissa, on suoraan verrannollinen membraanin varaukseen, joka riippuu vahvasti suolan tyypistä ja sen konsentraatiosta sekä liuoksen pH:sta. (Weber, R et al. 2003) Suolat vaikuttavat nanosuoatukseen membraanin ja liuoksen kautta. Keraamisissa ja polymeerisissä membraaneissa suolat aiheuttavat likaantumista, polymeerisissä membraaneissa huokosten turpoamista, ja liuoksessa ne vaikuttavat muun muassa hydraatioon. (Luo, J. Wan, Y 2013) Kuvassa 4 on esitetty kuinka pH ja suola vaikuttavat nanosuoatukseen.



Kuva 4 pH:n ja suolan vaikutukset nanosuodatuksen suorituskykyyn. (Luo, J. Wan, Y 2013)  
Muokattu

Taulukossa I on esitetty kaupallisesti saatavilla olevia nanosuodatusmembraaneja ja niiden ominaisuuksia.



Taulukko I Kaupallisesti saatavia nanosuodatusmembraaneja ja niiden ominaisuuksia

Membraani	Valmistaja	MWCO (Da)	Maksimi lämpötila (°C)	pH alue	Erotuskerroksen koostumus	Stabiloidun suolan rejektio (%)
<b>A-3012</b>	AMS Technologies <sup>a)</sup>	180	80	0-12	Komposiitti	≥96 MgSO <sub>4</sub>
<b>A-3014</b>	AMS Technologies <sup>a)</sup>	400	50	0-12	Komposiitti	≥92 MgSO <sub>4</sub>
<b>TS80</b>	Triseb <sup>b)</sup>	150	45	2–11	Polyamidi	99 %
<b>TS40</b>	Triseb <sup>b)</sup>	200	50	3–10	polypiperazineamidi	99 %
<b>XN45</b>	Triseb <sup>b)</sup>	500	45	2–11	polyamidi	95 %
<b>UTC20</b>	Toray <sup>b)</sup>	180	35	3–10	polypiperazineamidi	60 %
<b>TR60</b>	Toray <sup>b)</sup>	400	35	3–8	polyamidi komposiitti	55 %
<b>CK</b>	GE Osmonics <sup>b)</sup>	2000	30	5–6.5	Selluloosa-asetaatti	94 % MgSO <sub>4</sub>
<b>DK</b>	GE Osmonics <sup>b)</sup>	200	50	3–9	Polyamidi	98 % MgSO <sub>4</sub>
<b>HL</b>	GE Osmonics <sup>b)</sup>	150–300	50	3–9	Aromaattinen polyamidi	98 % MgSO <sub>4</sub>
<b>NFX</b>	Synder <sup>b)</sup>	150–300	50	3–10.5	Polyamidi ohut filmi komposiitti	99 % MgSO <sub>4</sub>
<b>NFG</b>	Synder <sup>b)</sup>	600–800	50	4–10	Polyamidi ohut filmi komposiitti	50 % MgSO <sub>4</sub> 10 % NaCl
<b>TFC SR100</b>	Koch <sup>b)</sup>	200	50	4–10	Polyamidi ohut filmi komposiitti	>99 %
<b>SPIRAPRO</b>	Koch <sup>b)</sup>	200	50	3–10	Polyamidi ohut filmi komposiitti	99 %
<b>ESNA1</b>	Nitto-Denko <sup>b)</sup>	100–300	45	2–10	polyamidi komposiitti	89 %
<b>NTR7450</b>	Nitto-Denko <sup>b)</sup>	600–800	40	2–14	polyeetterisulfoni	50 %
<b>AFC 30</b>	PCI <sup>c)</sup>	-	60	1.5–9.5	Polyamidi	75 % CaCl <sub>2</sub>
<b>AFC 99</b>	PCI <sup>d)</sup>	-	80	1.5–12	Polyamidi	99 % NaCl
<b>NX 4505</b>	Stork <sup>c)</sup>	-	70	2–10	Polyamidi	75 % CaCl <sub>2</sub>
<b>Kerasesp Nano</b>	Novasep <sup>c)</sup>	1000	100	0–14	TiO <sub>2</sub>	-
<b>Type SKR</b>	Inopor <sup>e)</sup>	450	200	0-14	TiO <sub>2</sub>	-

a) (AMS technologies. 2015)

b) (Mohammad, A. W et al. 2015)

c) ( Lastra, A et al. 2004)

d) (PCI Membranes. 2015)

e) (Inopor®. 2015)

Taulukosta I näkee, että suuressa osassa kaupallisia polymeerisiä membraaneja käytetään polyamidin johdannaisia. Varsinkin aromaattiset polyamidit ovat erittäin mekaanisesti, termisesti, kemiallisesti ja hydrolyyttisesti stabiileja. Avoketjuiset polyamidit ovat myös kemiallisesti stabiileja. Taulukosta näkee myös aromaattisten ja avoketjuisten polyamidien maksimilämpötilojen erot. Aromaattiset polyamidit kestävät suurempia lämpötiloja kuin avoketjuiset, koska aromaattiset ryhmät rajoittavat polymeerin taipuisuutta, nostaen lasisiirtymälämpötilaa. (Mulder, M. 1996)

Taulukossa I GE Osmonics:in CK membraanin pinnan materiaalina käytetään selluloosa-asetaattia. Selluloosa-asetaatti on selluloosan esteri, joka on erittäin hydrofiilinen, eli se hylkii vettä. Hydrofiilisyyden on haluttu ominaisuus membraaneilla, koska se pienentää taipumusta adsorptiolle, mikä johtaa kalvon likaantumiseen. Toisaalta selluloosa-asetaatti on herkkä termiselle, kemialliselle ja biologiselle kulumiselle. Tämän takia liuoksen pH:n täytyy pysyä 5-6,5 välissä ja lämpötila ei saa nousta yli 30 °C:een. Lisäksi emäksisiä puhdistusaineita täytyy välttää, koska selluloosa-asetaatin pelkistysreaktio tapahtuu nopeasti emäksisissä olosuhteissa. (Mulder, M. 1996)

Alimmaisena taulukossa I on esitelty taulukon ainoat keraamiset membraanit. Niillä on kuitenkin taulukon suurimmat maksimilämpötilat ja ne kestävät erittäin happamia tai emäksisiä liuoksia polymeerisiä membraaneja paremmin. Toisaalta niiden katkaisukoot (englanniksi molecular weight cut-off, MWCO) ovat suurinta osaa polymeerisiä membraaneja suuremmat.

Polymeeristen membraanien hyödyt ovat kemiallinen, terminen, mekaaninen, hydrolyyttinen stabiilius ja hydrofiilisyyden. Lisäksi niillä pystytään erottamaan yksiarvoiset suolat kaksiarvoisista suoloista erittäin tehokkaasti. Myös niiden huokoskoon ja hinnan takia ne ovat houkuttelevia vaihtoehtoja keraamisille membraaneille. Huonoja puolia ovat ääriolosuhteiden, kuten alle 1,5 pH:n liuokset, ja matalammat maksimilämpötilat kuin keraamisilla membraaneilla.

Keraamisten membraanien kestävät suuria lämpötiloja, ne ovat kemiallisesti stabiileja sekä bioyhteensopivia ja eivätkä ne ole alttiita eroosiolle. Näiden ominaisuuksien takia keraamiset membraanit sopivat hyvin äärimmäisiin olosuhteisiin ja niiden puhdistusprosessit voivat olla kovempia, kuten esimerkiksi vahvemmat puhdistusaineet, höyrypuhdistus ja ultraäänipuhdistus. Lisäksi keraamiset membraanit ovat vähemmän herkkiä mikrobeille ja biologiselle rappeutumiselle, eivätkä ne ikäänny. Joissakin tapauksissa, niillä esiintyy katalyyttisiä tai sähkökemiallisia ominaisuuksia. (Laitinen, N. 2002)

Keraamisten membraanien heikkoudet liittyvät niiden valmistusprosessiin, missä toistettavasti tasalaatuisten tuotteiden valmistaminen on vaikeaa. Tämän lisäksi keraamiset membraanit ovat erittäin hauraita. Näiden ominaisuuksien takia keraamiset membraanit ovat kalliimpia, kuin polymeeriset

membraanit. Varsinkin nanosuodatuksessa, missä membraanin huokoisuudelta, huokosten koolta ja luotettavuudelta vaaditaan enemmän, keraamisen membraanierotuslaitteen hinta nousee merkittävästi. (Laitinen, N. 2002)

## Kokeellinen osa

### 5 Materiaalit ja menetelmät

#### 5.1 Tutkittava liuos

Kandidaatin työn kokeellisessa osassa tutkittavana suodoksena käytettiin synteettistä liuosta, joka sisälsi kuparisulfaattia, rikkihappoa ja puhdasta vettä. Liuoksen kuparipitoisuus oli 0,5 g/L ja lähtöaineena käytettiin kuparisulfaattipentahydraattia ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), jonka puhtaus oli pro analysis. Polymeerisillä membraaneilla liuoksen pH:t olivat 2,9; 2,4; 1,9; 1,5 ja 1,1. Keraamisilla membraaneilla pH:t olivat 3,3; 3,2; 2,7 ja 2,2. pH:t säädettiin väkevällä rikkihapolla, jonka puhtaus oli 98 %. Liuoksen väri oli vaalean sinistä.

#### 5.2 Käytetyt membraanit

Mittauksia suoritettaessa käytettiin kahta polymeeristä ja yhtä keraamista membraania. Polymeeriset membraanit olivat AMS Technologies NanoPro™ A-3012 ja A-3014. Käytetty keraaminen membraani oli Inopor® Type SKR. Taulukossa II on esitetty edellä mainittujen membraanien ominaisuuksia.

Taulukko II Kokeellisessa osassa käytettyjen membraanien ominaisuudet.

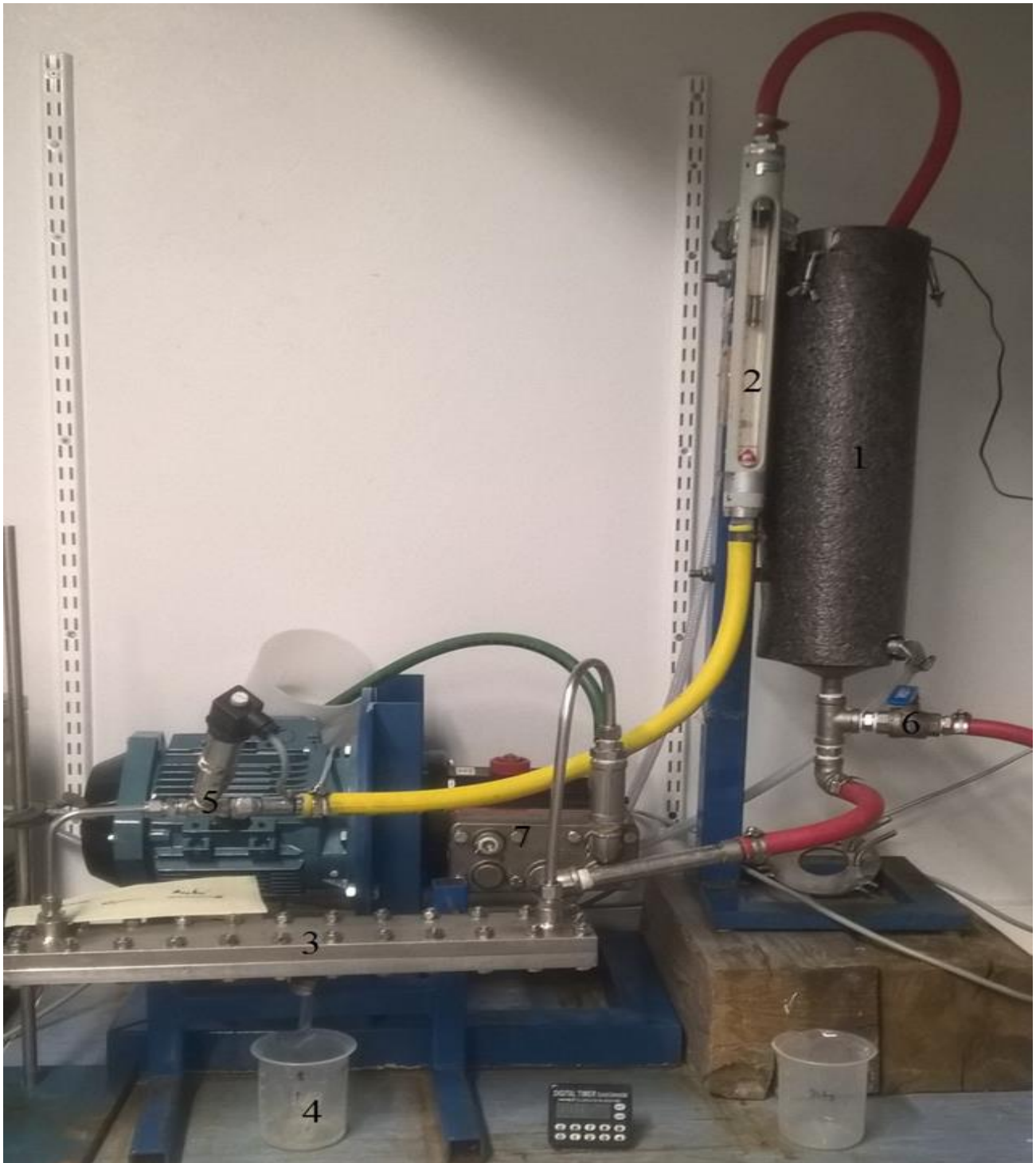
Nimi	A-3012 <sup>a)</sup>	A-3014 <sup>a)</sup>	Type SKR <sup>b)</sup>
Valmistaja	AMS Technologies	AMS Technologies	Inopor®
Materiaali	Patentoitu komposiitti	Patentoitu komposiitti	TiO <sub>2</sub>
Moduuli	Tasomainen	Tasomainen	Putkimainen
MWCO [Da]	180	400	450
pH-väli	0-12	0-12	0-14 (< 20 °C)
Maksimi paine [bar]	70	40	20
Maksimi lämpötila [°C]	80	50	200

a) (AMS technologies. 2015)

b) (Inopor®. 2015)

### 5.3 Mittauslaitteisto

Kandidaatin työn kokeellisen osan mittaukset suoritettiin nanosuodattimella, missä konsentraattia kierrätettiin membraanin pinnan yli. Kuvissa 5 ja 6 on esitetty polymeerisen ja keraamisen membraanin nanosuodatuslaitteisto ja sen osat: 1) syöttösäiliö, 2) rotametri, 3) membraani, 4) permeaatti, 5) paineventtiili ja -mittari, 6) jäteventtiili 7) pumppu.



Kuva 5 Mittauksissa käytetty nanosuodatuslaitteisto polymeerisille membraaneille.



Kuva 6 Mittauksissa käytetty nanosuodatuslaitteisto keraamiselle membraanille.

## 5.4 Kokeiden suoritus

Ennen kupariliuoksen suodatusta määritettiin membraanien vesivuot. Polymeeristen membraanien vesivuot mitattiin puhtaalla vedellä  $25 \pm 0,5$  °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 2,05 m/s ja viidellä eri paineella (40, 35, 25, 20 ja 15 bar). Keraamisella membraanilla virtausnopeus oli 0,7 m/s ja vuot mitattiin kolmessa eri paineessa (12, 8 ja 4 bar). Muut muuttujat olivat keraamisella membraanilla samat kuin polymeerisillä membraaneilla. Erot muuttujista polymeeristen ja keraamisen membraanien välillä johtuivat laiteteknisistä syistä, kuten membraanin kestävästä maksimipaineesta ja syöttökanavan poikkipinta-alasta. Permeaattivuot mitattiin keräämällä permeaattia dekantterilasiin kahden minuutin ajan, jonka jälkeen se punnittiin. Mittaukset toistettiin kolme kertaa ja näiden keskiarvoa on käytetty tuloksissa. Vesivuon mittaukset toistettiin varsinaisen näytteen suodatuksen jälkeen.

Polymeeriset membraanit leikattiin muottiin ja jätettiin puhtaaseen veteen yön yli. Ennen mittausten aloittamista polymeeriset membraanit paineistettiin 40 bar paineessa 20 minuutin ajan. Myös aina painetta laskettaessa polymeeristen membraanien annettiin sopeutua uuteen paineeseen viiden minuutin ajan ennen mittausten aloittamista.

Kupariliuoksen permeaattivuot mitattiin samalla tavalla, kuin vesivuot. Lisäksi jokaisesta syöttöliuoksesta ja permeaattivuosta otettiin näyte analyysijä varten. Muut permeaattinäytteet palautettiin syöttötankkiin. Suodatuksen lämpötila oli  $30 \pm 0,5$  °C ja paineet olivat polymeerisille membraaneilla 40, 30, 20 ja 15 bar ja keraamiselle membraanille 10, 8, 6 ja 4 bar. Virtausnopeudet olivat kaikille membraaneille samat kuin vesivoita mitattaessa. Suodatukset aloitettiin aina suurimmasta paineesta ja kolmen permeaattivuon mittaamisen jälkeen painetta laskettiin seuraavaksi suurimpaan paineeseen ja niin edelleen. Suodatusten pH:t olivat myös aluksi suurimmat, joista niitä alettiin laskemaan. Aina pH:n säädön jälkeen liuosta kierrätettiin laitteistossa pienellä paineella, jotta liuos sekottuisi ennen mittausten aloittamista. Syöttöliuoksen lämpötila ja virtausnopeus pidettiin mittausten ajan vakioina.

Epävarmuutta mittaustuloksiin aiheuttivat lämpömittarin paikka, joka oli syöttösäiliössä, ja permeaatin mittausta. Täten, liuoksen tarkkaa lämpötilaa membraanin pinnalla ei tiedetä, koska pumppu lämmittää liuosta, kun liuos kulkee pumpun läpi. Lämpötilan muutoksen vaikutus mittaustuloksiin voidaan olettaa marginaalisiksi. Permeaatteja mitattaessa käytettiin sekunttikelloa ajan mittaamiseksi. Täten, joskus yksi ylimääräinen tippa saattoi joutua permeaattiin. Tämän takia permeaattit mitattiin kolmeen kertaa, joiden keskiarvoa käytettiin laskettaessa tuloksia. Lisäksi yhden tipan massa on noin 0,1 g luokkaa, joten suuria mittausrvirheitä ei ole päässyt tapahtumaan.

## 5.5 Analyysit

Permeaatti- ja syöttönäytteistä määritettiin niiden pH ja kuparipitoisuus. Näytteiden pH:t määritettiin Metrohm 744 pH-mittarilla ja niiden kuparipitoisuudet määritettiin atomiabsorptiospektrometrillä (AAS). AAS-mittauksissa soudatusnäytteitä ei laimennettu. Ennen vesivoiden määrittämistä syötön sähkönjohtokykyä verrattiin puhtaan veden sähkönjohtokkyyn 25 °C lämpötilassa. Sähkönjohtokyvyt mitattiin Knick Konduktometer 703:lla. Työssä käytettyjen mittauslaitteiden lukematarkkuudet olivat lämpömittarille ja analyysivaa'alle yhteen desimaaliin. pH- ja painemittarin lukematarkkuus oli kahteen desimaaliin. Atomiabsorptiospektrometrin mittaustulokset olivat neljän desimaalin tarkkuudella.

## 5.6 Käytetyt yhtälöt

Mittaustuloksista laskettiin membraanien permeaattivuot, permeabiliteetit näytteen suodatukselle, retentiot kuparille ja syöttöliuosten osmoottiset paineet.

Retentiot laskettiin kaavalla:

$$R = \frac{c(\text{syöttö}) - c(\text{permeaatti})}{c(\text{syöttö})} \quad (1)$$

jossa R on retentio

c on konsentraatio [mol/dm<sup>3</sup>]

Syöttöliuoksen osmoottinen paine laskettiin kaavalla:

$$\pi = CRT \quad (2)$$

jossa  $\pi$  on osmoottinen paine [Pa]

C on liuoksen kokonaiskonsentraatio [mol/m<sup>3</sup>]

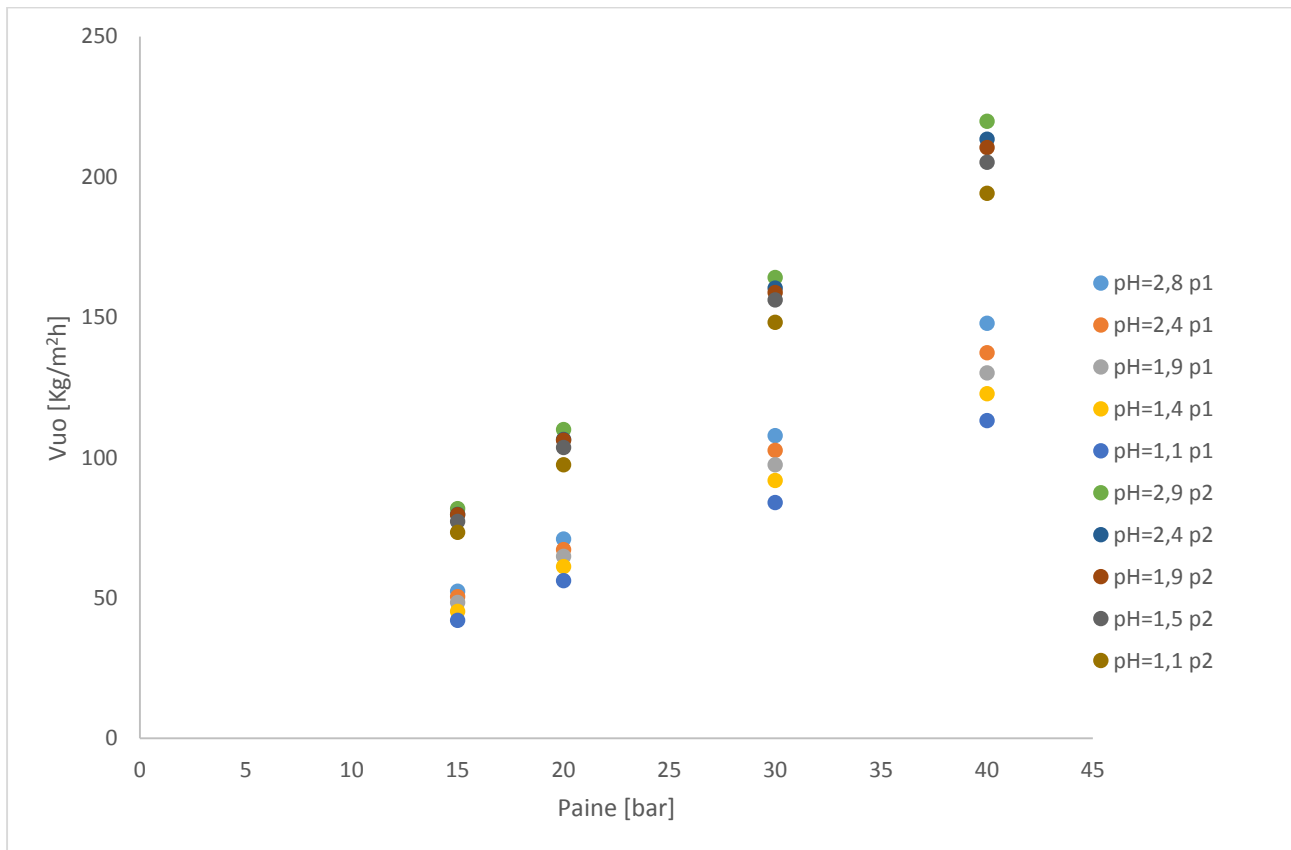
R on moolinen kaasuvakio [Nm/mol·K]

T on lämpötila [K]

## 6 Tulokset

Varsinaiset mittaustulokset on esitetty liitteessä I.

Kuvissa 7 ja 8 on esitetty polymeerisillä ja keraamisella membraanilla saadut permeaattivuot. Kuvassa 7 p1 tarkoittaa AMS Technologies NanoPro™ polymeeristä membraania A-3012 ja p2 polymeeristä membraania A-3014.



Kuva 7 Polymeeristen membraanien permeaattivuot, kun suodatettiin kuparisulfaattiliuosta. Liuoksen kuparipitoisuus oli 0,5 g/L, lämpötila oli 30 °C ja crossflow-virtaus oli 2,05 m/s.

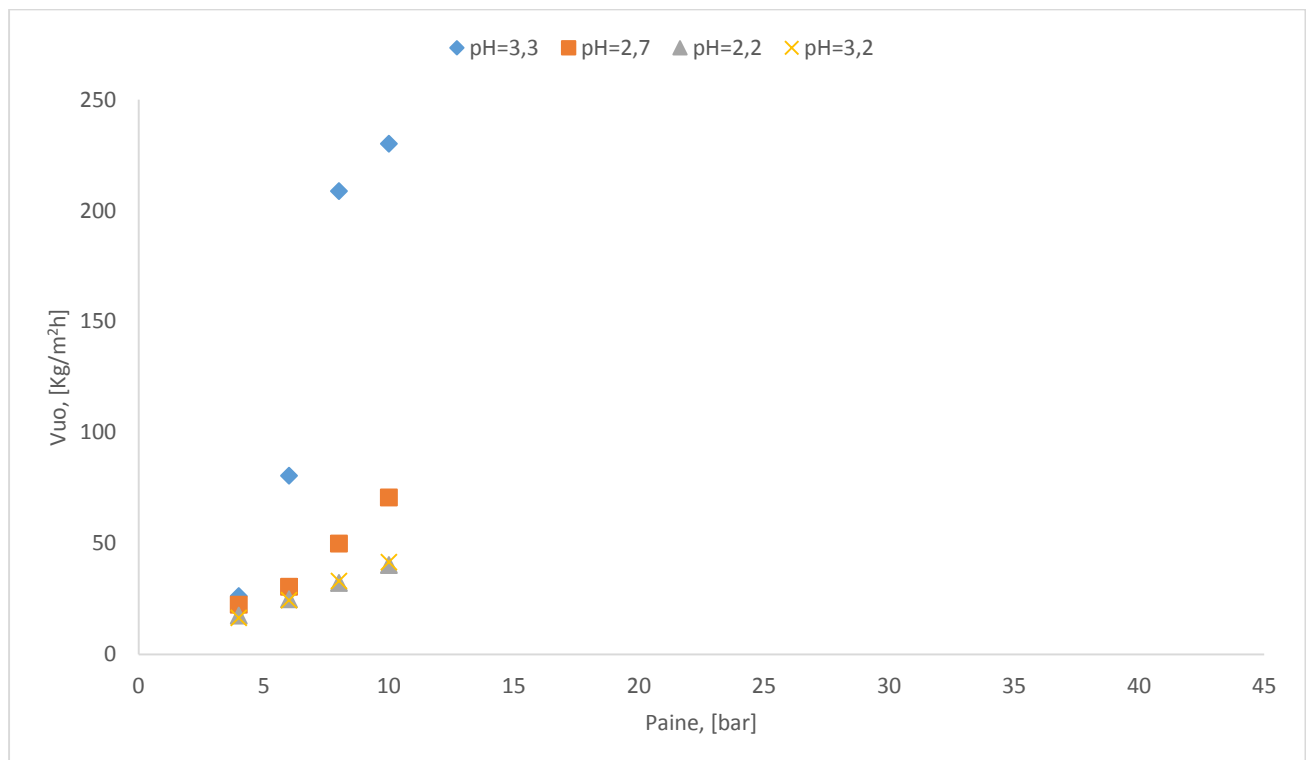
Kuvasta 7 nähdään suoraan, että p2:lla permeaattivuon arvot ovat suurempia kuin p1. Tulokset ovat odotettuja ja ne voidaan selvittää vertaamalla membraanien katkaisukokoa (MWCO), joka on p1:lle 180 Da ja 450 Da p2:lle. Koska p1:llä katkaisukoko on pienempi, on loogista, että permeaattivuot ovat pienempiä.

Kuvasta 7 havaitaan lisäksi pH:n vaikuttavan permeaattivuon arvoon. Molemmilla polymeerisillä membraaneilla permeaattivuon arvo oli kääntäen verrannollinen pH:n arvoon. Luo et al. (2013) tuloksissa membraanit turposivat happamissa oloissa, jolloin vuo membraanin läpi laski. (Luo, J.



Wan, Y 2013) Kuvassa 7 havaitaan samanlaisia tuloksia molemmilla polymeerisillä membraaneilla. Kuvasta 7 pystytään arvioimaan liuosten osmoottiset paineet ja konsentraatiopolarisaatiot membraanien pinnalla, lukemalla mittattujen pisteiden kautta kulkevan suoran x-akselin arvo, kun vuon arvo on nolla. Esimerkiksi pH=1,1 p1:en osmoottiseksi paineeksi saadaan noin 0,5 bar. Täten konsentraatiopolarisaatiosta johtuvaksi osmoottiseksi paineeksi jää 0,1 bar, koska syöttöliuoksen osmoottinen paine on 0,4 bar. Syöttöliuoksen osmoottisen paineen laskemisen esimerkkisijoitus on esitetty liitteessä II. Toisaalta membraanin huokosten turpoaminen selittäisi vuon arvon laskemisen pH:n laskiessa.

Vertaamalla kuvan 7 tuloksia Payer et al. (2007) tuloksiin huomataan että kupariliuoksen permeaattivuon arvot ovat samaa suuruus luokkaa. Payer et al. (2007) permeaattivuon arvo, kun liuoksen kuparipitoisuus oli 2 g/L ja paine oli 30 bar, on noin 50 kg/m<sup>2</sup>h. Kuvasta 7 nähdään että 30 bar paineessa vuon arvot p1:llä ovat 85 ja 110 kg/m<sup>2</sup>h välillä. Erot johtuvat erilaisista koejärjestelyistä, kuten käytetyistä membraaneista, lämpötilasta ja kupariliuoksen konsentraatiosta. (Pauer, V. et al. 2007)

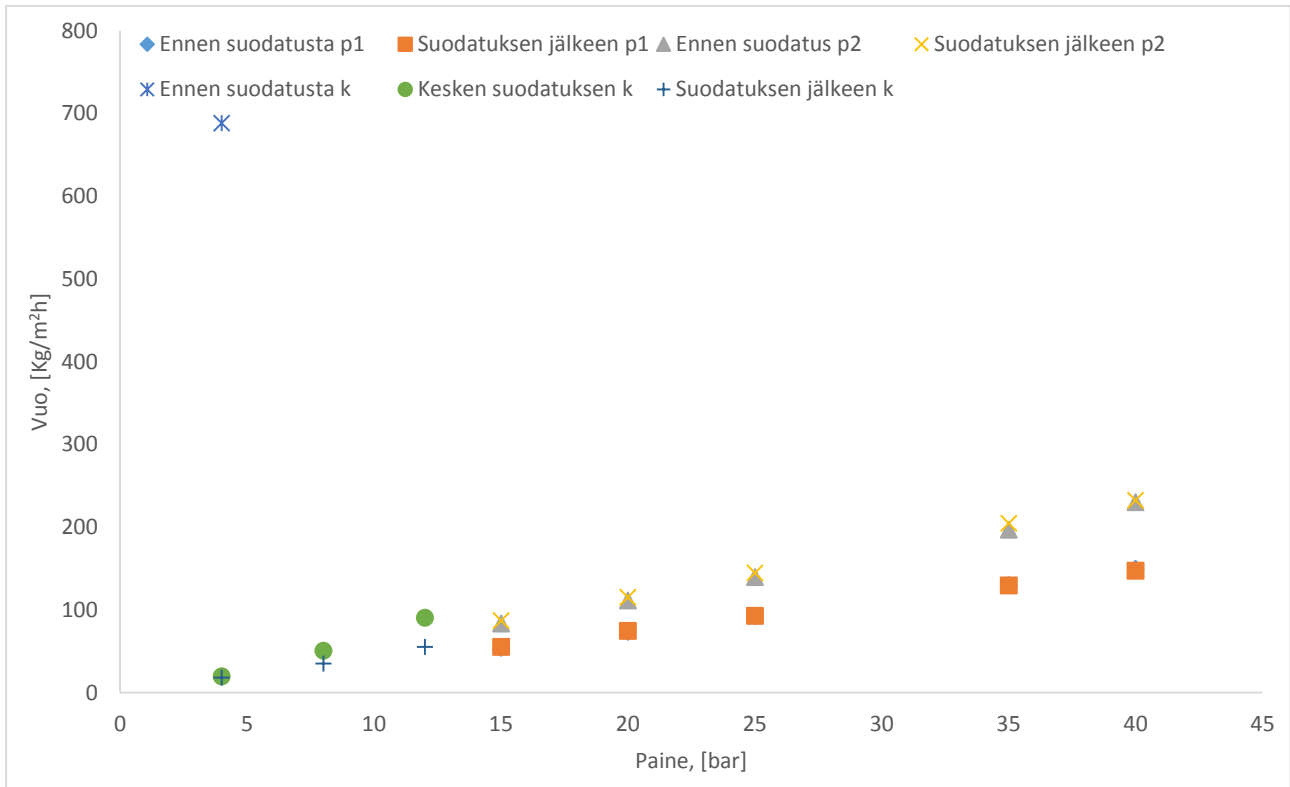


Kuva 8 Keraamisen membraanin permeaattivuot, kun suodatettiin kuparisulfaattiliuosta. Liuoksen kuparipitoisuus oli 0,5 g/L, lämpötila oli 30 °C ja crossflow-virtaus oli 0,7 m/s.

Kuvasta 8 nähdään epäjohdon-mukaisuuksia permeaattivuon muutoksissa paineen funktiona. pH:n ollessa 3,3 mittausten suuremmilla paineilla (10 ja 8 bar) vuon arvot ovat noin viisinkertaisia verrattuna seuraavaan pH:seen, joka on 2,7. Lisäksi kesken ensimmäisen suodatuksen vuon arvo laskee voimakkaasti. Ilmiö voidaan selvittää kahdella tapaa: joko mittauslaitteistossa on ollut mittausten alussa vuotava tiiviste, joka on tiivistynyt itsestään mittausten aikana tai keraamisen membraanin huokoset ovat tukkeutuneet kuparista ensimmäisen suodatuksen aikana. Lisäksi ensimmäinen suodatus toistettiin jolloin vuon arvot olivat lähes identtiset pH:n 2,2 suodatuksen arvoihin. Täten pH:n 3,3 mittaustuloksia ei voida pitää luotettavina; mittaustuloksia ei pystytty toistamaan. Toisaalta pH:n 3,2 tulokset ovat epäjohdonmukaisia verrattuna muihin mittaustuloksiin, koska muuten permeaattivuon arvo laskee pH:n laskiessa. Tämä voisi myös johtua kuparin saostumisesta keraamisen membraanin huokosiin, mikä laskisi vuon arvoa.

Pois lukien pH:n 3,3 mittaustulokset, kuvasta 8 havaitaan etteivät vuon arvot kasva lineaarisesti paineen funktiona. Tulokset voidaan selvittää osmoottisen paineen avulla, joka liuoksella on noin 0,5 bar. Laitteiston paineen täytyy ylittää osmoottinen paine, jotta liuos siirtyy syötöstä permeaattiin. Täten mittausten matalimmassa paineessa (4 bar) osmoottinen paine on 13 prosenttia ajavasta voimasta ja suurimmassa paineessa (10 bar) osmoottisen paineen osuus jää 5 prosenttiin. Lisäksi kuvasta 8 havaitaan pH:n vaikuttavan permeaattivuon arvoon.

Kuvassa 9 on esitetty mittauksissa käytettyjen membraanien vesivuot ennen suodatusta ja sen jälkeen. Lisäksi keraamisella membraanilla vesivuo mitattiin kesken suodatuksen, koska vuon arvo ennen suodatusta ei ollut odotusten mukainen. Kuvassa 9 p1 tarkoittaa AMS Technologies NanoPro™ polymeeristä membraania A-3012, p2 tarkoittaa polymeeristä membraania A-3014 ja k tarkoittaa Inopor® keraamista membraania Type SKR.



Kuva 9 Mittauksissa käytettyjen membraanien vesivuot. Liuosten lämpötila olivat 25 °C ja crossflow-virtaus keraamiselle membraanille oli 0,7 m/s ja polymeerisille membraaneilla oli 2,05 m/s.

Kuvasta 9 voidaan vesivoiden avulla tarkastella onko membraanien ominaisuudet muuttuneet suodatusten aikana. Polymeeristen membraanien vesivuot ovat ennen suodatusta ja sen jälkeen lähes identtiset, joten membraanin likaantuminen voidaan olettaa marginaaliseksi. Koska p2:n huokosten koot ovat suurempia kuin p1:n, ovat permeaattivuot suurempia p2:lla. Lisäksi suodatusten jälkeen polymeeriset membraanit tarkastettiin silmämääräisesti, eikä niistä havaittu likaantumista tai kulumista.

Valmistajan antamat vesivuot polymeerisille membraaneilla, kun paine on 40 bar ja lämpötila on 30 °C, ovat 85 kg/m<sup>2</sup>h p1:lle ja 95 kg/m<sup>2</sup>h p2:lle. Vertaamalla arvoja kuvan 9 saataviin arvoihin, nähdään huomattava ero, sillä p1:lle vuon arvo on 150 kg/m<sup>2</sup>h ja p2:lle arvo on 230 kg/m<sup>2</sup>h. Syytä vesivoiden eroavaisuuksiin on vaikea selittää, mutta tärkein huomio kuvasta 9 on etteivät vesivoiden arvot muuttuneet keskenään suodatuksen aikana. (AMS technologies. 2015)

Kuten kupariliuoksillakin keraamisella membraanilla vesivoiden tulokset eivät ole odotusten mukaisia. Merkittävämpinä huomiona on vesivuo ennen suodatusta, mikä on erittäin suuri. Vesivuo mitattiin useaan kertaan, minkä jälkeen vesivuo mittaukset keskeytettiin ja kuparipitoista liuosta alettiin suodattaa. Kesken suodatuksen mitattu vesivuo eroaa suodatuksen jälkeisestä

vesivuosta huomattavasti suurimmalla paineella (12 bar), eli membraanin ominaisuudet ovat muuttuneet suodatuksen aikana. Toisaalta vesivuot kesken ja jälkeen suodatuksen ovat paljon johdonmukaisemmat kuin kummankaan vertaaminen vesivuohon ennen suodatusta. Vesivuo ennen suodatusta voidaan selittää vuotavalla tiivisteellä, joka on tiivistynyt itsestään suodatusten aikana.

Taulukossa III on esitetty AMS Technologies NanoPro™ polymeeriselle membraanille A-3012 mitatut permeabiliteetit sekä syöttö- ja permeaattinäytteiden pH-arvot.

Taulukko III mitatut permeabiliteetit sekä syöttö- ja permeaattinäytteiden pH-arvot polymeeriselle membraanille A-3012.

<b>Paine, [bar]</b>	<b>Permeabiliteetti, [Kg/m<sup>2</sup>hbar]</b>	<b>pH</b>
<b>Syöttö</b>	-	2,83
<b>40</b>	3,70	2,61
<b>30</b>	3,59	2,59
<b>20</b>	3,55	2,59
<b>15</b>	3,49	2,59
<b>Syöttö</b>	-	2,37
<b>40</b>	3,44	2,25
<b>30</b>	3,42	2,24
<b>20</b>	3,36	2,23
<b>15</b>	3,36	2,23
<b>Syöttö</b>	-	1,94
<b>40</b>	3,26	1,88
<b>30</b>	3,25	1,86
<b>20</b>	3,24	1,85
<b>15</b>	3,23	1,84
<b>Syöttö</b>	-	1,47
<b>40</b>	3,07	1,48
<b>30</b>	3,06	1,47
<b>20</b>	3,06	1,45
<b>15</b>	3,01	1,44

<b>Syöttö</b>	-	1,08
<b>40</b>	2,83	1,09
<b>30</b>	2,80	1,08
<b>20</b>	2,81	1,05
<b>15</b>	2,80	1,04

Taulukosta III nähdään etteivät permeabiliteetin arvot riipu merkittävästi suodatuksen paineesta. Toisaalta taulukosta nähdään että permeabiliteetin arvot ovat riippuvaisia liuoksen pH:sta. Tämä johtuu samasta syystä kuin vuon arvon laskeminen pH:n laskiessa. Eli membraanien rakenne turpoo jolloin vähemmän nestettä mahtuu niistä läpi. Permeabiliteetti on kulmakerroin kuvan 7 vuo-paine arvoista. Täten tulokset ovat johdonmukaisia permeaattivoiden kanssa, mitkä on esitetty kuvassa 7.

Taulukosta III esitetyistä pH-arvoista voidaan arvioida hapon erottumista suodatuksen aikana. Suuremmilla pH:n arvoilla permeaatin ja syöttöliuoksen pH-arvojen välillä on huomattava ero, varsinkin ottaen huomioon että pH:n asteikko on logaritminen. Toisaalta pH-arvojen erot permeaatin ja syötön välillä pienenevät, liuoksen pH-arvojen laskiessa. Muutamalla mittauspisteellä pH:n arvo on suurempi permeaatissa kuin syötössä, mutta tämä odottamaton tulos voidaan selittää mittaustarkkuudella.

Taulukossa IV on esitetty AMS Technologies NanoPro™ polymeeriselle membraanille A-3014 mitatut permeabiliteetit sekä syöttö- ja permeaatinäytteiden pH:t.

Taulukko IV mitatut permeabiliteetit sekä syöttö- ja permeaattinäytteiden pH-arvot polymeeriselle membraanille A-3014.

<b>Paine, [bar]</b>	<b>Permeabiliteetti, [Kg/m<sup>2</sup>hbar]</b>	<b>pH</b>
<b>Syöttö</b>	-	2,86
<b>40</b>	5,50	2,65
<b>30</b>	5,47	2,64
<b>20</b>	5,50	2,64
<b>15</b>	5,45	2,65
<b>Syöttö</b>	-	2,42
<b>40</b>	5,34	2,25
<b>30</b>	5,35	2,25
<b>20</b>	5,32	2,25
<b>15</b>	5,32	2,25
<b>Syöttö</b>	-	1,93
<b>40</b>	5,26	1,88
<b>30</b>	5,29	1,87
<b>20</b>	5,31	1,88
<b>15</b>	5,31	1,88
<b>Syöttö</b>	-	1,53
<b>40</b>	5,13	1,50
<b>30</b>	5,21	1,50
<b>20</b>	5,18	1,49
<b>15</b>	5,15	1,49
<b>Syöttö</b>	-	1,08
<b>40</b>	4,86	1,11
<b>30</b>	4,94	1,10
<b>20</b>	4,87	1,08
<b>15</b>	4,89	1,09

Taulukon IV tulokset ovat johdonmukaisia verrattuna taulukkoon III, eli permeabiliteetit eivät ole riippuvaisia paineesta ja niiden arvot ovat suoraan verrannollisia liuoksen pH:seen. Lisäksi permeaatin ja syötön pH-arvojen erot ovat lähes identtiset, eli membraanien katkaisukyvyllä välillä 180-400 Da

ei ole merkitystä hapon erottumiseen. Viimeisen suodatuksen erot syötön ja permeaatin pH:ille voidaan selittää samalla tavalla kuin taulukossa IV esiintyvät odottamattomat tulokset. Eli, mittaustarkkuus ei ole ollut riittävän tarkka.

Taulukossa V on esitetty Inopor® keraamiselle membraanille Type SKR mitatut permeabiliteetit sekä syöttö- ja permeaattinäytteen pH-arvot.

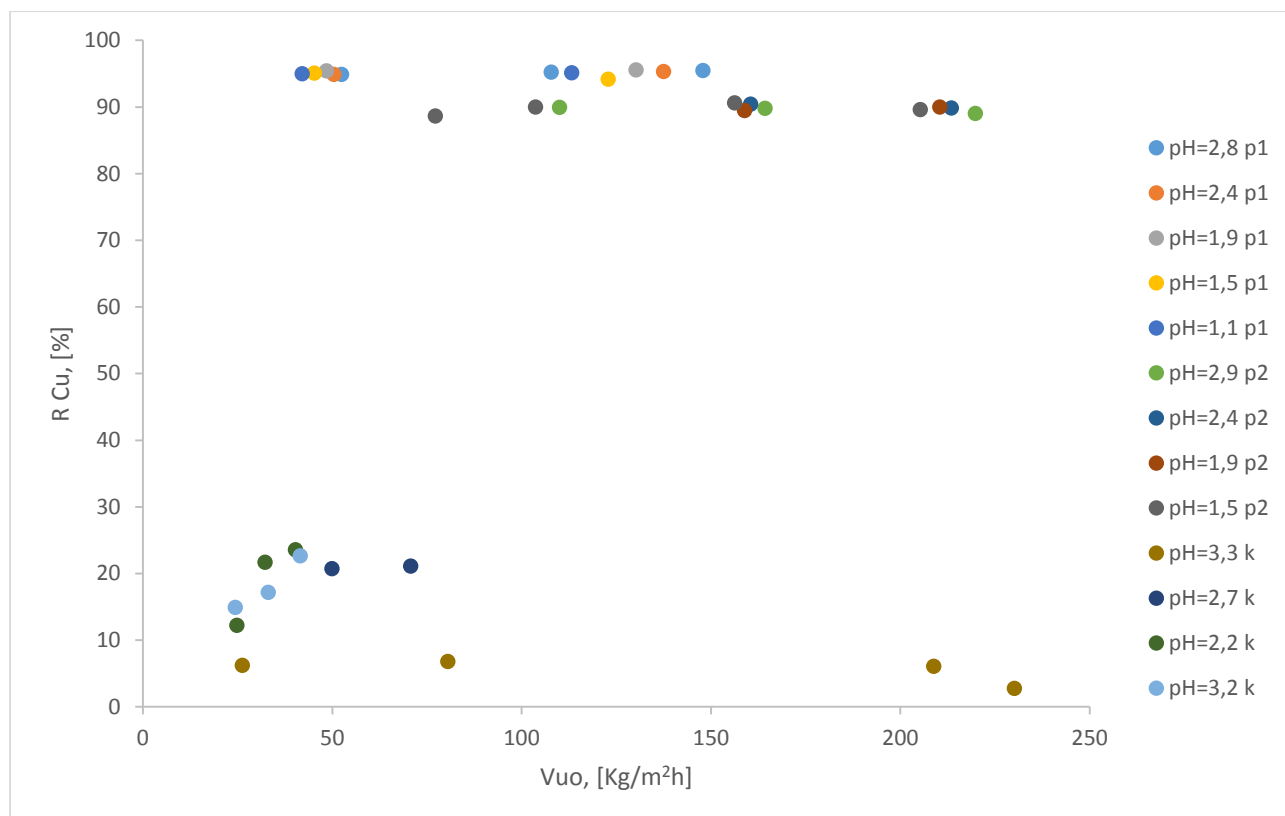
Taulukko V mitatut permeabiliteetit sekä syöttö- ja permeaattinäytteen pH-arvot keraamiselle membraanille Type SKR.

<b>Paine, [bar]</b>	<b>Permeabiliteetti, [Kg/m<sup>2</sup>hbar]</b>	<b>pH</b>
<b>Syöttö</b>	-	3,33
<b>10</b>	23,01	3,36
<b>8</b>	26,09	3,36
<b>6</b>	13,42	3,36
<b>4</b>	6,56	3,35
<b>Syöttö</b>	-	2,73
<b>10</b>	7,07	2,72
<b>8</b>	6,23	2,71
<b>6</b>	5,08	2,71
<b>4</b>	5,59	2,71
<b>Syöttö</b>	-	2,23
<b>10</b>	4,03	2,22
<b>8</b>	4,02	2,22
<b>6</b>	4,12	2,21
<b>4</b>	4,38	2,21
<b>Syöttö</b>	-	3,15
<b>10</b>	4,15	3,11
<b>8</b>	4,13	3,12
<b>6</b>	4,06	3,12
<b>4</b>	4,12	3,12

Taulukosta V nähdään samat epäjohdonmukaisuudet kuin kuvasta 8, eli permeabiliteetin arvot vaihtelevat suuresti ensimmäisen suodatuksen aikana. Ainut johdonmukaisuus tuloksissa on, että permeabiliteetin arvot laskevat mittausten edetessä. Taulukossa V mittaustulokset on esitetty siinä

järjestyksessä, missä ne suoritettiin. Polymeerisistä membraaneista poiketen keraamisella membraanilla hapon erottumista ei tapahdu.

Kuvassa 10 on esitetty mittauksissa käytettyjen membraanien kuparin retentiot. Retentiot on laskettu kaavalla (1). Kuvassa 10 p1 tarkoittaa AMS Technologies NanoPro™ polymeeristä membraania A-3012, p2 tarkoittaa polymeeristä membraania A-3014 ja k tarkoittaa Inopor® keraamista membraania Type SKR



Kuva 10 Mittauksissa käytettyjen membraanien kuparin retentiot, kun suodatettiin kuparisulfaattiliuosta. Liuoksen kuparipitoisuus oli 0,5 g/L, lämpötila oli 30 °C ja crossflow-virtaus oli 0,7 m/s keraamiselle membraanille ja 2,05 m/s polymeerisille membraaneille.

Kuvasta 10 nähdään, että kuparin erottamiseen haposta p1 membraani soveltuu parhaiten tutkituista membraaneista. Ero polymeeristen membraanien retentioissa voidaan selittää niiden huokoskoiden eroista. Koska p1:llä on katkaisukoko pienempi kuin p2:lla on loogista, että p1:llä kuparin retentio on suurempi. Kupari-ionit ovat suuria, joten ne jäävät syötön puolelle eivätkä kulkeudu permeaattiin. Lisäksi tulokset ovat johdonmukaisia polymeeristen membraanien permeaattivoihin. Toisaalta, jos tavoitteena ei ole erottaa kaikkea kuparia syöttöliuoksesta ja syöttöliuosta on suuria määriä, on p2

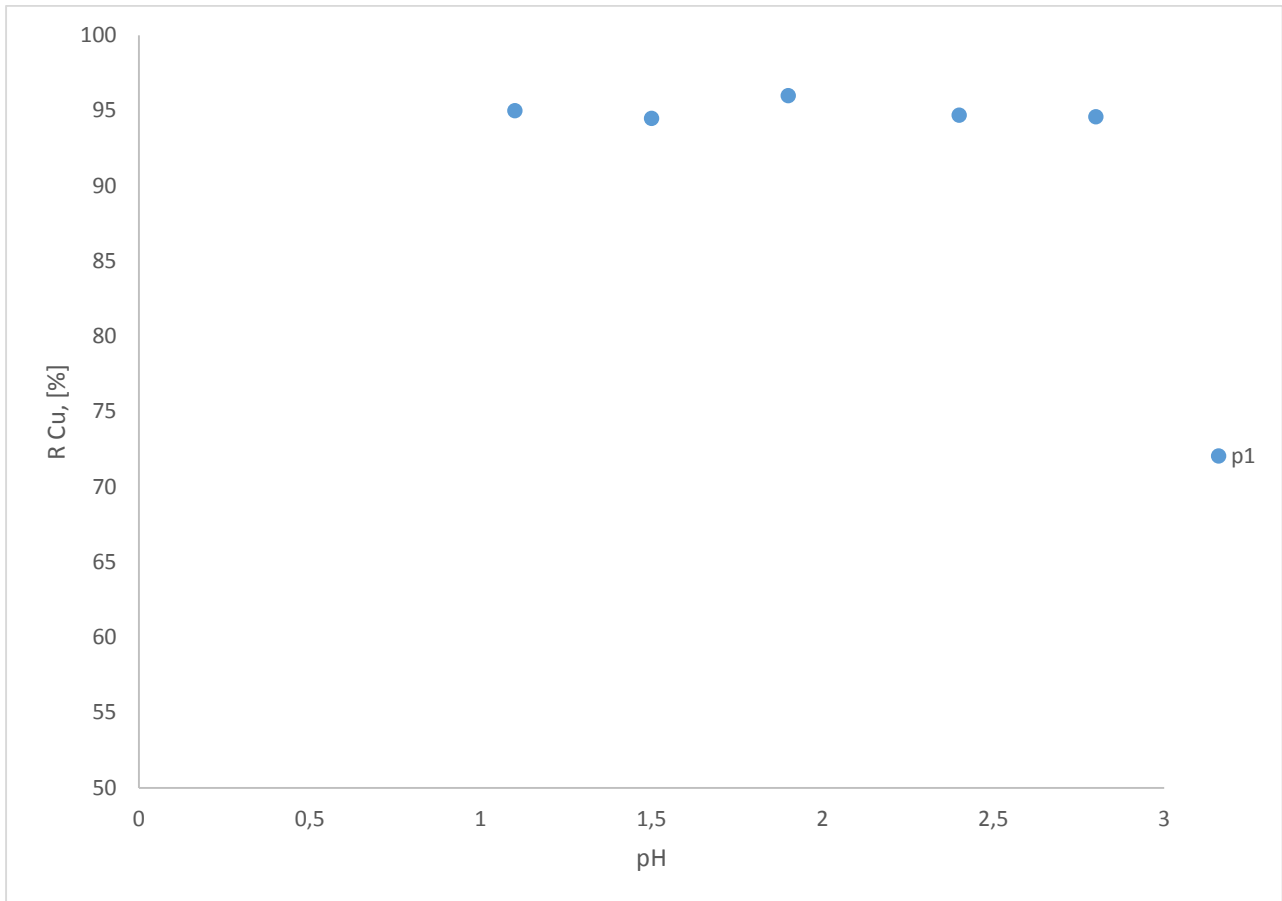


varteen otettava vaihtoehto; teollisessa mittakaavassa syöttöliuosten määrät ovat suuria ja siellä todennäköisesti 90 % retentio olisi riittävä erotustehokkuus.

Valmistajan antamat retentiot  $\text{MgSO}_4$  ovat p1:lle 96 % ja p2:lle 92 %. Valmistajan antamat ja mittauksista saadut retentiot eroavat vain muutaman prosentin verran. Tuloksia voidaan verrata keskenään, koska magnesiumin ja kuparin hapetusluvut, sulfaatti-ioniin liityneenä, ovat samat. Lisäksi Payer et al. (2007) tuloksissa kuparin retentio on 95 %, joka eroaa mitatuista arvoista prosentin verran. (AMS technologies. 2015; Pauer, V. et al. (2007) Täten, polymeeristen membraanien retentiot vastaavat kirjallisuudessa esitettyjä retentioarvoja. Kuvassa 10 esitettyjen tulosten perusteella AMS Technologies NanoPro<sup>TM</sup> A-3012 ja A-3014 soveltuvat kuparin erottamiseen happamasta liuksesta.

Kuten edellisissäkin tuloksissa keraamisen membraanin retentiot eivät ole odotusten mukaisia tai johdonmukaisia. Ensimmäisen suodatuksen (pH=3,3) pienet retentiot vahvistavat epäilyt putkistossa olevasta vuotavasta liitoksesta. Pois lukien pH:n 3,3 keraamisen membraanin retentiot näyttävät saavan saman suuruisia arvoja. Tämä ei silti selitä miksi retention arvot ovat näin paljon pienempiä kuin polymeerisillä membraaneilla. p2:en ja keraamisen membraanin katkaisukoot eroavat vain 50 Da. Nedzarek, A et al. (2015) saivat mittauksissaan kuparin retentioksi noin 72 % (pH=2,0; T=20 °C; p=4 bar; v=4 m/s). Lisäksi Nedzarek, A et al. (2015) käyttivät mittauksissaan saman valmistajan (Inopor®) keraamista membraania, jonka katkaisukoko oli sama, kuin tässä työssä käytetyssä keraamisessa membraanissa (450 Da). (Nedzarek, A et al. 2015) Ero tuloksissa on suuri ja täten kuvassa 10 annettuihin keraamisen membraanin tuloksiin kannattaa suhtautua varauksella. Kuvassa 10 esitettyjen tulosten perusteella Inopor® keraaminen membraani Type SKR ei sovellu kuparin erottamiseen happamasta liuksesta.

Kuvassa 11 on esitetty kuparin retentiot AMS Technologies NanoPro<sup>TM</sup> polymeerisellä membraanilla A-3012 eri pH-arvoissa. Kuvassa 11 p1 tarkoittaa polymeeristä membraania A-3012



Kuva 11 P1 membraanin kuparin retentiot, kun suodatettiin kuparisulfaattiliuosta. Liuoksen kuparipitoisuus oli 0,5 g/L, lämpötila oli 30 °C, vuon arvo oli 60 kg/m<sup>2</sup>h ja crossflow-virtaus oli 2,05 m/s.

Kuvasta 11 nähdään syöttöliuoksen pH:n merkityksen olevan marginaalinen suhteessa kuparin retentioon. Esimerkiksi permeaattivuon arvolla 60 Kg/m<sup>2</sup>h suurimmat erot ovat kahden prosentin luokkaa. Tulos on hieman ristiriitainen vuon arvoihin verrattuna, missä vuon arvo laski selkeästi pH:n laskiessa. Tämä johtui pääosin suuremmasta ionikonsentraatiosta happamammissa olosuhteissa. Retention tulokset voidaan selittää kupari-ionin kalvon huokoskokoa suuremmalla koolla.

## 7 Johtopäätökset

Kandidaatin työn tavoitteena oli saada happamasta vesiliuoksesta metalli-ioni ja happo erotettua nanosuodatuksella. Työ koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisessa osassa on esitelty kaivosteollisuutta, membraanitekniikka, nanosuodatusta sekä kuinka pH ja suola vaikuttavat nanosuodatukseseen. Työn kokeellisessa osassa membraaneina käytettiin kahta polymeeristä membraania ja yhtä keraamista membraania. Keraamista membraaneja käytettiin mittauksissa, koska niitä ei ole tutkittu yhtä paljon kuin polymeerisiä membraaneja. Lisäksi sen tuloksia verrattiin polymeeristen membraanien tuloksiin. Sulfiittikaivoksilla muodostuu happamia vesiliuoksia, joten mittauksissa syöttöliuoksena käytettiin kuparisulfaattia ja rikkihappoa sisältävää liuosta.

Mittauksista saadut tulokset osoittavat, että polymeerisillä membraaneilla pystytään erottamaan kupari tehokkaasti ( $\geq 90$  %) syötöstä ja happamissa oloissa (pH 2,9-2,4) pystytään konsentroimaan happo permeaattiin. Keraamisella membraanilla ei kuparia pystytä erottamaan eikä millään mittauksissa käytetyllä membraanilla pystytty konsentroimaan happoa permeaattiin erittäin happamissa oloissa (pH 1,5-1,0). Kuparin ja hapon erottuminen on merkittävää, sillä kaivoksissa voidaan membraanitekniikalla erottaa jätevedestä kuparia, joka voidaan myydä esimerkiksi kuparisulfaattina, ja happo voidaan kierrättää takaisin rikastusprosessiin. Täten ympäristökuormitus laskee, sillä kupari on erittäin vaarallinen vesieliöille, ja kaivokset saavat lisätuloja. Vesivuot pysyivät mittauksissa polymeerisillä membraaneilla lähes identtisinä, mikä tarkoittaa ettei kalvojen likaantumista ei ole tapahtunut mittausten aikana.

Jatkotutkimusta tarvittaisiin nyt polymeeristen membraanien osalta, että niitä altistettaisiin erittäin happamille olosuhteille pitkäksi aikaa ja mitattaisiin milloin membraanit alkavat likaantua tai rikkoontua. Keraamisille membraaneille tarvitaan lisää perustutkimusta.

## 8 Lähdeluettelo

- AMS technologies. 2015. Product information [verkkodokumentti]. [viitattu 22.11.2015] saatavilla: <http://www.amsmembrane.com/index.php/en/products>
- Habashi, F. 1999. Textbook of Hydrometallurgy. 2<sup>nd</sup> ed. Metallurgiê Extractive Québec. Québec City, 224-226
- Inopor®. 2015. Datasheet-ceramic-nf-membranes. [verkkodokumentti]. [viitattu 22.11.2015] Saatavilla: <http://www.inopor.com/en/products/membranes.html>
- Kauppila, P. Räisänen, M. Myllyoja, S. 2011. Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Suomen ympäristö, 29 (2011) 9-35
- Laitinen, N. 2002. Development of a ceramic membrane filtration equipment and its applicability for different wastewaters, väitöskirja, Lappeenranta University of Technology, Acta Universitatis Lappeenrantaensis 130
- Lastra, A. Gomez, D. Romero, J. Francisco, J. Luque, S. Alvarez, J. 2004. Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economic feasibility. Journal of Membrane Science, 242 (2004) 97-105
- Luo, J. Wan, Y. 2013. Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review. Journal of Membrane Science, 438 (2013) 18-28
- Mohammad, A. W. Teow, Y. H. Ang, W. Chung, Y. T. Oatley-Radcliffe, D. L. Hilal, N. 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. Desalination, 356 (2015) 226-254
- Mulder, M. 1996. Basic Principles of Membrane Technology. 2<sup>nd</sup> ed. Kluwer Academic Publishers. Alankomaat, 7-62
- Musfasa, G. Wyns, K. Vandazande, P. Buekenhoudt, A. Meynen, V. 2014. Novel grafting efficiently decreases irreversible fouling of ceramic nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science, 470 (2014) 369-377
- Nedzarek, A. Drost, A. Harasimiuk, F. B. Torz, A. 2015. The influence of pH and BSA on the retention of selected heavy metals in the nanofiltration process using ceramic membrane. Desalination, 369 (2015) 62-67

Pauer, V. Mizsey, P. 2007. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240 (2009) 132-142

PCIMembranes. 2015. Membrane Information [verkkodokumentti]. [viitattu 18.10.2015]. Saatavilla: <http://www.pcimembranes.pl/Tubular-membranes.html>

Van Gestel, T. Vandecasteele, C. Buekenhoudt, A. Dotremont, C. Luyten, J. Leysen, R. Van der Bruggen, B. Maes, G. 2002. Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability. *Journal of Membrane Science*, 207 (2002) 73-89.

Van Gestel, T. Vandecasteele, C. Buekenhoudt, A. Dotremont, C. Luyten, J. Leysen, R. Van der Bruggen, B. Maes, G. 2002. Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO<sub>2</sub> membranes. *Journal of Membrane Science*, 209 (2002) 379-389

Van Gestel, T. Vandecasteele, C. Buekenhoudt, A. Dotremont, C. Luyten, J. Leysen, R. Van der Bruggen, B. Maes, G. 2003. Corrosion properties of alumina and titania NF membranes. *Journal of Membrane Science*, 214 (2003) 21-29

Weber, R. Chmiel, H. Mavrov, V. 2003. Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes. *Desalination*, 157 (2003) 113-125

Xu, P. Drewes, J. Kim, T. Bellona, C. Amy, G. 2006. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. *Journal of Membrane Science*, 279 (2006) 165-175

## Liite I: Mittauspöytäkirja

Vesivuo ennen suodatusta, A-3012, T=25 °C v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, ka [g]	t, [min]	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]
40	24,8	25,1	25,0	2	149,7
35	21,7	21,7	21,7	2	130,2
25	15,4	15,4	15,4	2	92,4
20	12,2	12,3	12,3	2	73,5
15	9,1	9	9,1	2	54,3

Suodatus 1: A-3012, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	25,1	24,2	24,6	2	2,61	147,8	15,7	95,4
30	17,9	18	18	2	2,59	107,8	16,4	95,2
20	11,7	11,9	11,9	2	2,59	71		
15	8,7	8,7	8,8	2	2,59	52,4	17,7	94,9
Syötö					2,83		344,7	

Suodatus 2: A-3012, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	22,7	22,8	23,2	2	2,25	137,4	15,5	95,3
30	17,2	17,1	17	2	2,24	102,6		
20	11,3	11,1	11,2	2	2,23	67,2		
15	8,4	8,4	8,4	2	2,23	50,4	16,9	94,9
Syötö					2,37		330,1	

Suodatus 3: A-3012, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	21,5	21,7	21,9	2	1,88	130,2	14,8	95,6
30	16,3	16,2	16,2	2	1,86	97,4		
20	10,8	10,9	10,7	2	1,85	64,8		
15	8,1	8	8,1	2	1,84	48,4	15,3	95,4
Syötö					1,94		332,3	

Suodatus 4: A-3012, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	20,4	20,5	20,5	2	1,48	122,8	19,1	94,2
30	15,3	15,3	15,3	2	1,47	91,8		
20	10,2	10	10,4	2	1,45	61,2		
15	7,6	7,5	7,5	2	1,44	45,2	16,1	95,1
Syötö					1,47		326,9	

Suodatus 5: A-3012, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	18,8	18,8	19	2	1,09	113,2	16,5	95,1
30	14	14	14	2	1,08	84,0		
20	9,4	9,4	9,3	2	1,05	56,2		
15	6,9	7	7,1	2	1,04	42	17,0	95,0
Syötö					1,08		338,9	

Vesivuo suodatuksen jälkeen, A-3012, T=25 °C v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	m, ka, [g]	t, [min]	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]
40	24,5	24,6	24,6	24,6	2	147,4
35	21,6	21,6	21,6	21,6	2	129,6
25	15,5	15,5	15,4	15,5	2	92,8
20	12,5	12,4	12,4	12,4	2	74,6
15	9,3	9,2	9,2	9,2	2	55,4

Vesivuo ennen suodatusta, A-3014, T=25 °C v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	m, ka, [g]	t, [min]	vuok, [kg/m <sup>2</sup> h]
40	38,2	38,8	38,2	38,4	2	230,4
35	32,7	32,9	32,9	32,8	2	197,0
25	23,3	23,4	23,2	23,3	2	139,8
20	18,6	18,6	18,6	18,6	2	111,6
15	14	13,9	14	14,0	2	83,8

Suodatus 1: A-3014, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vu, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	36,5	36,8	36,6	2	2,65	219,8	34,5	89,0
30	27,2	27,3	27,6	2	2,64	164,2	32,2	89,8
20	18,1	18,4	18,5	2	2,64	110,0		
15	13,6	13,6	13,7	2	2,65	81,8	31,6	89,9
Syöt tö					2,86		314,3	

Suodatus 2: A-3014, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vu, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	35,2	35,6	35,9	2	2,25	213,4	34,0	89,8
30	26,7	26,8	26,7	2	2,25	160,4		
20	17,7	17,7	17,8	2	2,25	106,4		
15	13,3	13,3	13,3	2	2,25	79,8	32,0	90,4
Syöt tö					2,42		333,9	

Suodatus 3: A-3014, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vu, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	34,8	35,5	34,9	2	1,88	210,4	32,8	90,0
30	26,5	26,5	26,4	2	1,87	158,8		
20	17,7	17,8	17,6	2	1,88	106,2		
15	13,2	13,3	13,3	2	1,88	79,6	34,6	89,4
Syöt tö					1,93		327,0	

Suodatus 4: A-3014, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vu, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
40	34,1	34,3	34,2	2	1,5	205,2	33,0	89,6
30	25,9	26	26,2	2	1,5	156,2	29,9	90,6
20	17,3	17,2	17,3	2	1,49	103,6	31,8	90,0
15	12,8	12,9	12,9	2	1,49	77,2	36,1	88,6
Syöt tö					1,53		317,5	



Suodatus 5: A-3014, T=30 °C, v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	m, ka, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuoto, [kg/m <sup>2</sup> h]
40	31,9	32,3	32,9	32,36667	2	1,11	194,2
30	24,8	24,7	24,6	24,7	2	1,1	148,2
20	16,2	16,2	16,3	16,23333	2	1,08	97,4
15	12,2	12,2	12,3	12,23333	2	1,09	73,4
Syöttö						1,08	

Vesivuo suodatuksen jälkeen, A-3014, T=25 °C v=2,05 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	m, ka, [g]	t, [min]	vuoto, [kg/m <sup>2</sup> h]
40	38,7	38,8	38,9	38,8	2	232,8
35	34	34,1	34,2	34,1	2	204,6
25	24,2	24,2	24,1	24,2	2	145
20	19,2	19,3	19,2	19,2	2	115,4
15	14,5	14,6	14,5	14,5	2	87,2

Vesivuo ennen suodatusta, Type SKR, T=25 °C v=0,7 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	m, ka, [g]	t, [min]	vuoto, [kg/m <sup>2</sup> h]
4	988,4	881,7	795,2	757,3	1	688,4
4	776,1	696,1	652,3		1	
4	645,9	622,4			1	

Suodatus 1: Type SKR, T=30 °C, v=0,7 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuoto, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
10	273,8	254	234,9	1	3,36	230,1	401,5	2,8
8	256,9	230,3	224,5	1	3,36	208,8	387,9	6,1
6	95,8	86,6	86,9	1	3,36	80,5	384,9	6,8
4	32,8	24,6	30,3	1	3,35	26,2	387,4	6,2
Syöttö					3,33		413,0	

Suodatus 2: Type SKR, T=30 °C, v=0,7 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuoto, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
10	59,2	56,3	58,5	0,733	2,72	70,7	318,4	21,1
8	37,8	36,5	37,6	0,666	2,71	49,8		
6	20,4	20,3	21,3	0,616	2,71	30,5		
4	9,7	9,2	10,3	0,383	2,71	22,4	320,0	20,7
Syöttö					2,73		403,7	

Suodatus 3: Type SKR, T=30 °C, v=0,7 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuo, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
10	44,3	44,2	45,1	1	2,22	40,3	254,1	23,5
8	34,6	35,7	35,1	1	2,22	32,2		
6	25,8	27,6	27,8	1	2,21	24,7	260,2	21,7
4	18,5	18,6	19,2	1	2,21	17,5	291,7	12,2
Syöt tö					2,23		332,3	

Suodatus 4: Type SKR, T=30 °C, v=0,7 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	t, [min]	pH (permeaatti)	vuo, [kg/m <sup>2</sup> h]	Cu-pitoisuus, [mg/L]	Retentio, [%]
10	45,1	46,6	45,4	1	3,11	41,5	266,2	22,6
8	35,9	36,4	36,9	1	3,12	33,0		
6	27,1	26,1	26,7	1	3,12	24,4	284,9	17,2
4	17,8	18,4	18,5	1	3,12	16,5	292,7	15,0
Syöt tö					3,15		344,0	

Vesivuo kesken suodatuksen, Type SKR, T=25 °C v=0,7 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	m, ka, [g]	t, [min]	vuo, [kg/m <sup>2</sup> h]
12	105,6	101,5	91,9	99,7	1	90,6
8	39,7	37,1	35,1	37,3	0,6667	50,9
4	14,7	15,2	10,3	13,4	0,6167	19,8

Vesivuo suodatuksen jälkeen, Type SKR, T=25 °C v=0,7 m/s

p, [bar]	m, [g]	m, [g]	m, [g]	m, ka, [g]	t, [min]	vuo, [kg/m <sup>2</sup> h]
12	60,7	61,7	60,2	60,9	1	55,3
8	39,1	38,3	38,5	38,6	1	35,1
4	19,5	20,15	21,1	20,3	1	18,4

Liite II: Esimerkkisijoitus syöttöliuoksen osmoottisen paineen laskemiseksi:

$$\frac{m(\text{CuSO}_4)}{V} = m(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) * \left( \frac{M(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})} \right) = 3,941 \text{g} * \left( \frac{\frac{159,62 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{249,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{\frac{249,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2 \text{L}}} \right) = 1,259636 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{\frac{m(\text{CuSO}_4)}{V}}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{1,259636 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{159,62 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,007891 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\pi = CRT = 2 * 0,007891 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 303,15 \text{K} * 0,0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} * 1,01325 * 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} * \frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ Pa}} = 0,39802 \text{ bar}$$