



PUOLUSTUSKIINTEISTÖT
Senaatti

METALLISIEPPARI

Ympäristöä kuormittavien metallien
talteenotossa.

MUTKU / 22. – 23.9.2021

Kari Koponen, FT
etunimi.sukunimi@puolustuskiinteistot.fi



Tarinan henkilöt

- Haukka, Matti JYO
- Väisänen, Ari JYO / Weeefiner Oy
- Koskinen Jutta JYO
- Lahtinen Elmeri JYO / Weeefiner Oy
- Hänninen Mikko Weeefiner Oy
- Koskenlahti Antti AMK Savonia
- Antikainen Eero AMK Savonia
- Pasanen Teemu PVLOGLE
- Koponen Kari PK

Olisipa suodatin,...

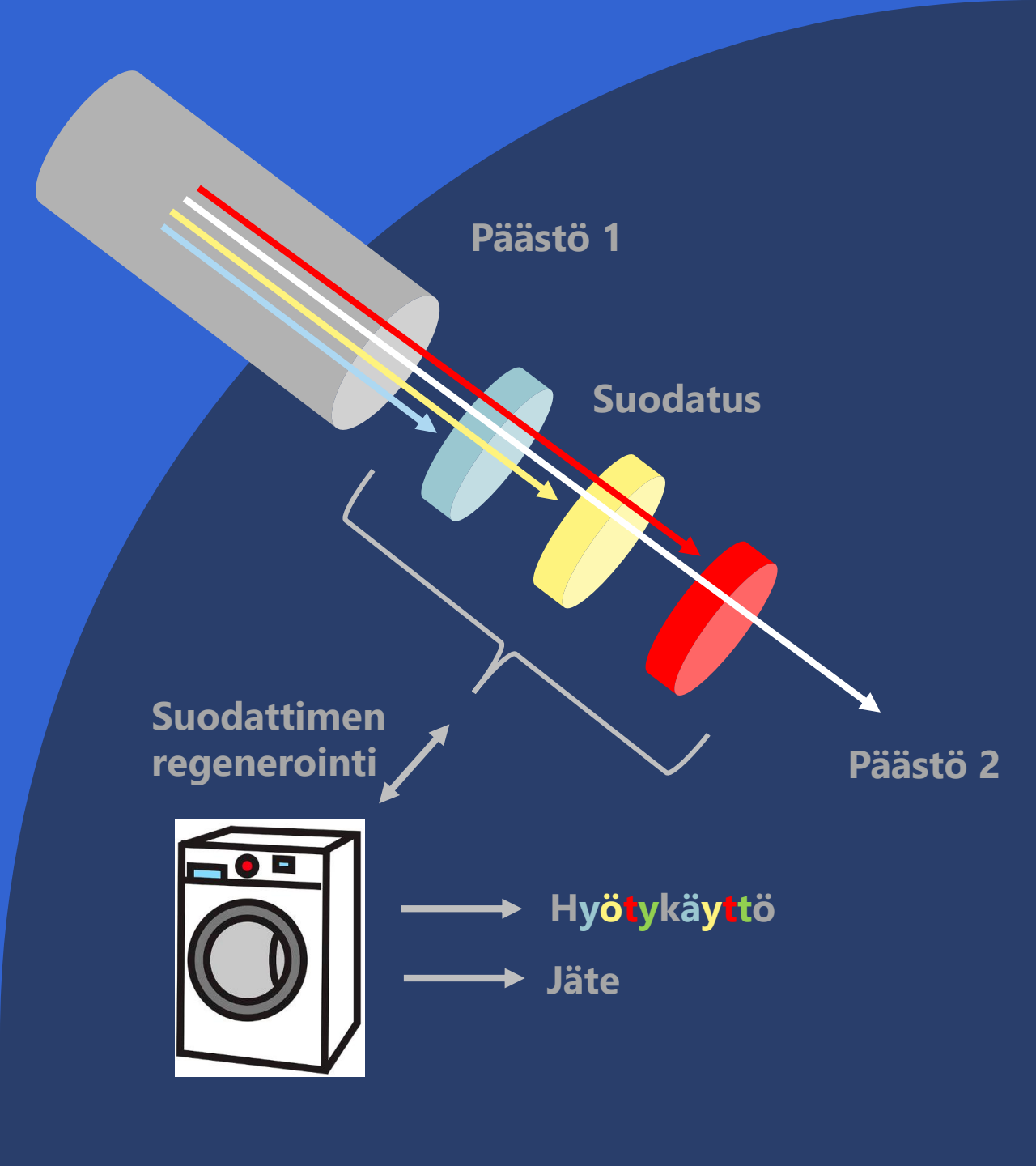
- joka nappaa veteen liuenneet metallit
- joka on kestävä ja helppokäyttöinen
- joka ei vaadi jatkuvaa virtausta
- jonka voi "tyhjentää" helposti
- jonka voi käyttää uudestaan
- jonka voi räätälöidä tiety(i)lle metall(e)ille
- jonka metallisaaliin voi kierrättää
- jonka käyttö on kustannustehokasta

Samaan aikaan Jyväskylän yliopistossa →



Tutkimussuunnitelma 2019 – 2025:

1. Laboratoriokokeet 2019 – 2020
2. Pilottitestaus hallissa 2020 – 2021
3. Pilottitestaus ampumaradalla 2021 – 2022
4. Pilottitestaus X, 2022 – 2023
5. Suodattimen käyttöönotto 2025



0. Testivedet



Raketinheittimen karkeapesu



Raskaan raketinheittimen pesuvesi: Liukoiset metallipitoisuudet ($\mu\text{g/l}$)

Kadmium	Cd	2502
Sinkki	Zn	2710
Nikkeli	Ni	416
Kromi	Cr	323
Kupari	Cu	75
Koboltti	Co	48
Lyijy	Pb	12
Vanadiini	V	6
Rauta	Fe	2900
Alumiini	Al	11650

Haulikkoradan laskeutusallas



Huom: Haulikkorata ei ole Puolustusvoimien toiminto

Ampumarata, haulikko:

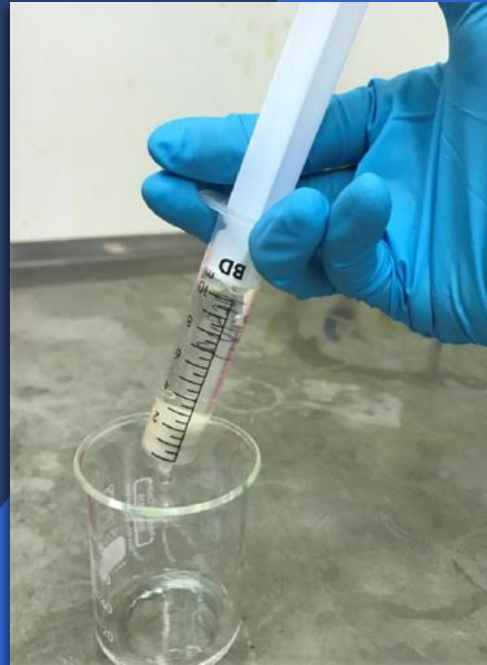
Liukoiset metallipitoisuudet (µg/l)

Lyijy	Pb	665
Kupari	Cu	22
Sinkki	Zn	20
Nikkeli	Ni	12
Vanadiini	V	7
Kromi	Cr	1,6
Koboltti	Co	0,7
Rauta	Fe	1770
Alumiini	Al	1950

1. Laboratoriossa

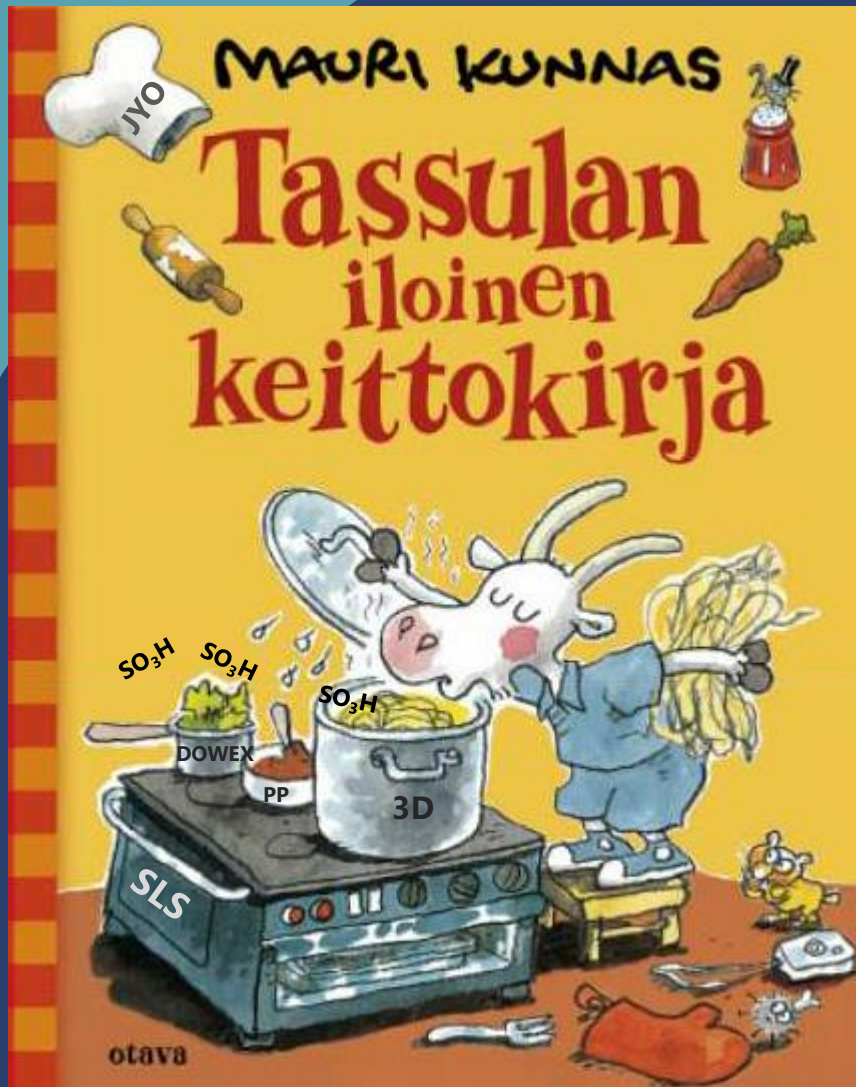
*3D-metallisiepparit ympäristöä kuormittavien
metallien talteenotossa*

*Pro gradu –tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
14.7.2020
Jutta Koskinen*



- Siepparin rakentaminen
- Ominaisuuksien testaaminen
- Talteenotto %
- Kapasiteetti
- Uudelleenkäyttö
- Eluointi ja regenerointi

Metallisiepparin valmistus:



1. Valitaan ioninvaihtomateriaali:

- **Kationinvaihtoharts**
- jauheena
- Funktionaalinen ryhmä: Sulfonihappo SO_3H

2. Valitaan kantoaine:

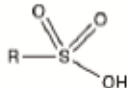
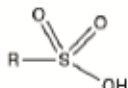
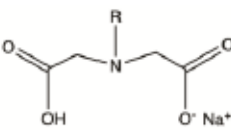
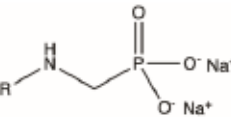
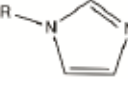
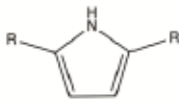
- **Polypropeenimuovi (PP)**
- jauheena

3. Sekoitetaan 1 & 2:

- 30/70

4. Printataan suodatin:

- **3D-tulostus** SLS-tekniikalla
- Haluttuun muotoon ja kokoon

Nimi	Yleinen kuvaus	Matriisi	Aktiivinen ryhmä matriisissa	Valmistaja
Amberlite IR120 hydrogen form	Geelimäinen voimakkaasti hapan kationinvaihtoharts	styreeni-divinyylibentseeni		Rohm and Haas
Dowex 50WX8 hydrogen form	Geelimäinen voimakkaasti hapan kationinvaihtoharts	styreeni-divinyylibentseeni		Dow Chemical Company
Lewatit TP207 sodium form	Makrohuokoinen heikosti hapan kelatoiva kationinvaihtoharts	styreeni-divinyylibentseeni		Lanxess
Lewatit TP260 disodium form	Makrohuokoinen heikosti hapan kelatoiva kationinvaihtoharts	styreeni-divinyylibentseeni		Lanxess
SiliaMetS Imidazole	Jauhemainen funktionalisoitu silikageeli	silikageeli		SiliCycle
SiliaMetS Diamine	Jauhemainen funktionalisoitu silikageeli	silikageeli		SiliCycle
Polypyrrole	Polymeerinen adsorbentti	polypyrroli		Sigma-Aldrich

Taulukko 23. Siepparimateriaalien metalliensitomiskyky hulevedestä: 100-90 % (tun 89,9-70,0 % (vaal. vihreä) ja 69,9-50 % (keltainen)

	Al	Fe	Pb	Ti	Sr	Cu	Zn	Mn	Zr	Ni	Ba	V	Cr	Co
Amberlite IR120 H+														
Dowex 50WX8 H+														
Lewatit TP207														
Lewatit TP60														
SiliaMets Imidazole														
SiliaMets Diamine														
Polypyrrole														

Taulukko 24. Siepparimateriaalien metalliensitomiskyky pesuvedestä: 100-90 % (tum. vihreä), 89,9-70,0 % (vaal. vihreä) ja 69,9-50 % (keltainen)

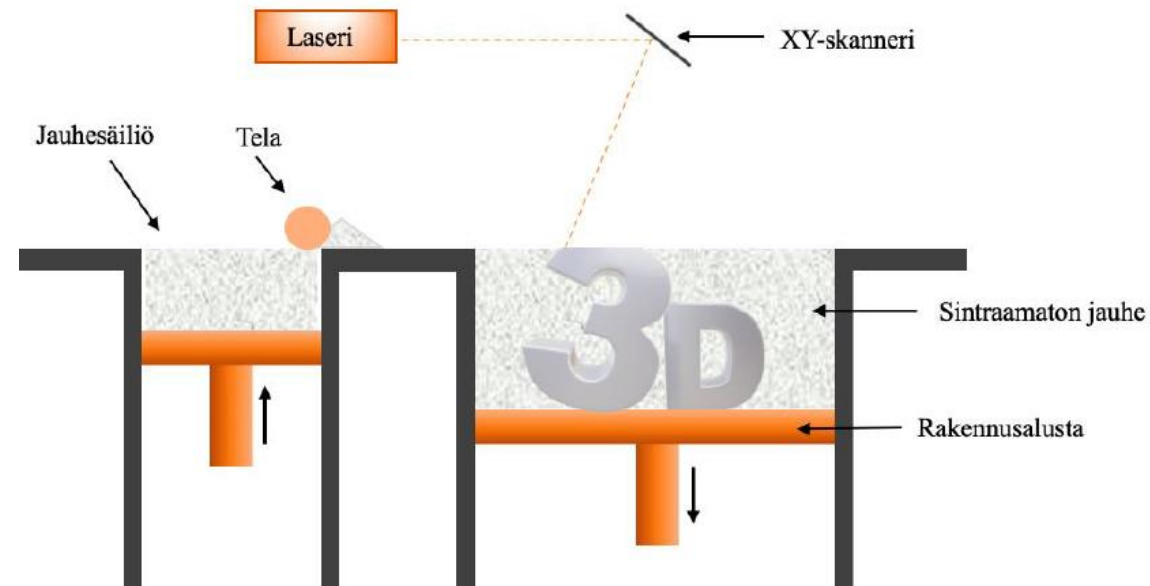
	Al	Fe	Cd	Zn	Sr	Ba	Ni	Cr	Mn	Cu	Co	Ti	W	Pb	Zr	V
Amberlite IR120 H+																
Dowex 50WX8 H+																
Lewatit TP207																
Lewatit TP60																
SiliaMets Imidazole																
SiliaMets Diamine																
Polypyrrole																



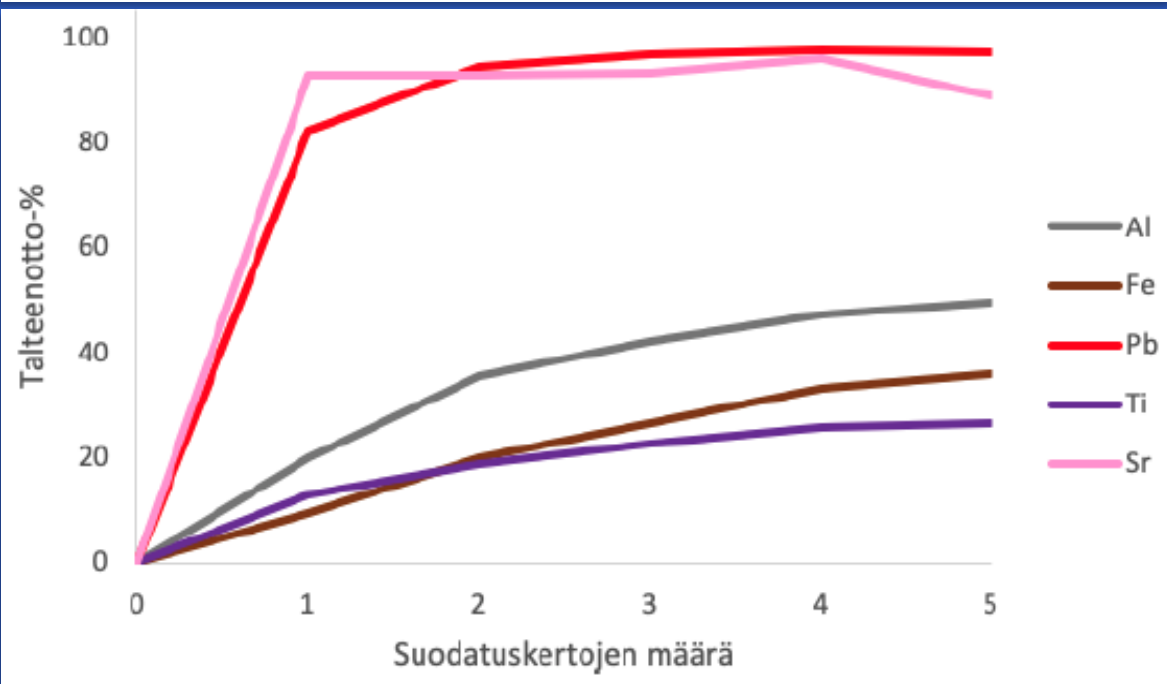
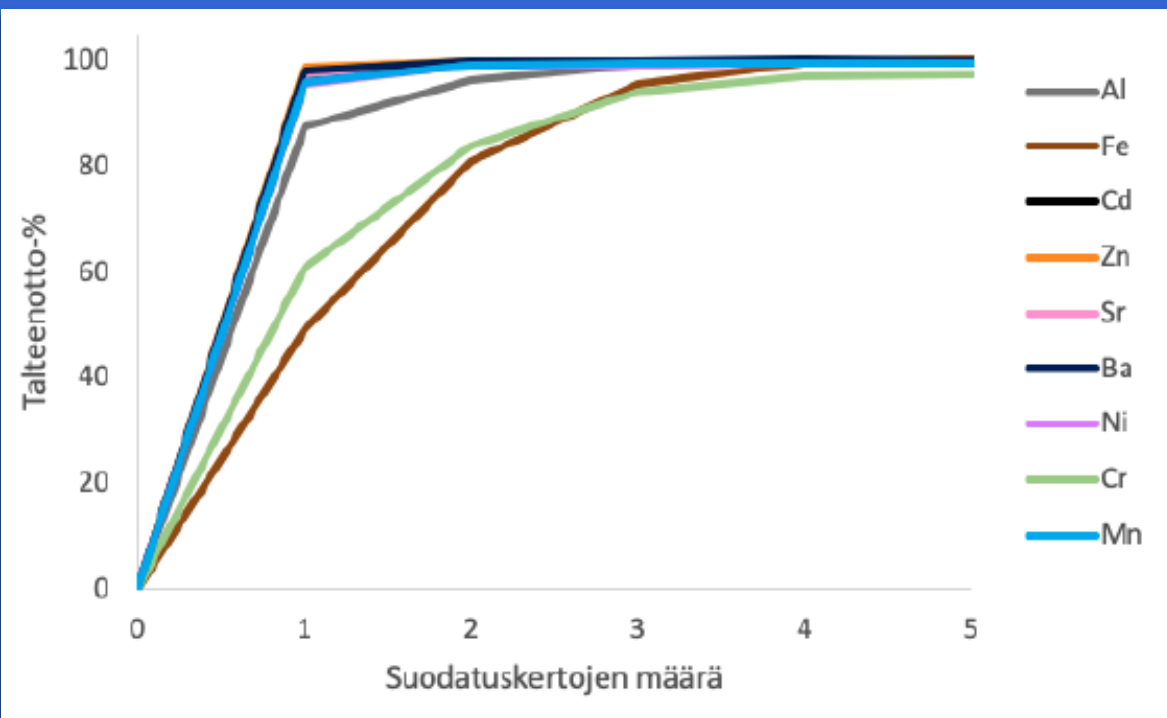
3D-PRINTTAUS...

Taulukko 11. 3D-tulostuksen ominaisuuksien ja toimintaperiaatteiden havainnollistaminen⁴¹

Tekniikka	Materiaalin olomuoto	Tulostus-prosessi	Olomuodon muutos	Tyypilliset materiaalit
FDM	Filamentti	Sulatetun filamentin pursotus suuttimen läpi	Jähmettyminen lopulliseen muotoon jäähtymällä	Termoplastinen muovi, vahat
SLA	Neste	Nestemäisen hartsin kovetus astiassa valon avulla	Polymerisoituminen valon avulla (fotopolymerointi)	UV-kovettuva harts
SLS	Jauhe	Jauhepedin selektiivinen lasersintraus	Materiaalin osittainen sulaminen	Termoplastinen muovi, vahat, metallijauhe, keraaminen jauhe
LOM	Kiinteä arkki	Arkkien laminointi + laserleikkaus	-	Paperi, muovi, metalli



→ 4D-SIEPPARI (halkaisija 3 cm)



TULOKSIA: Metallien talteenotto

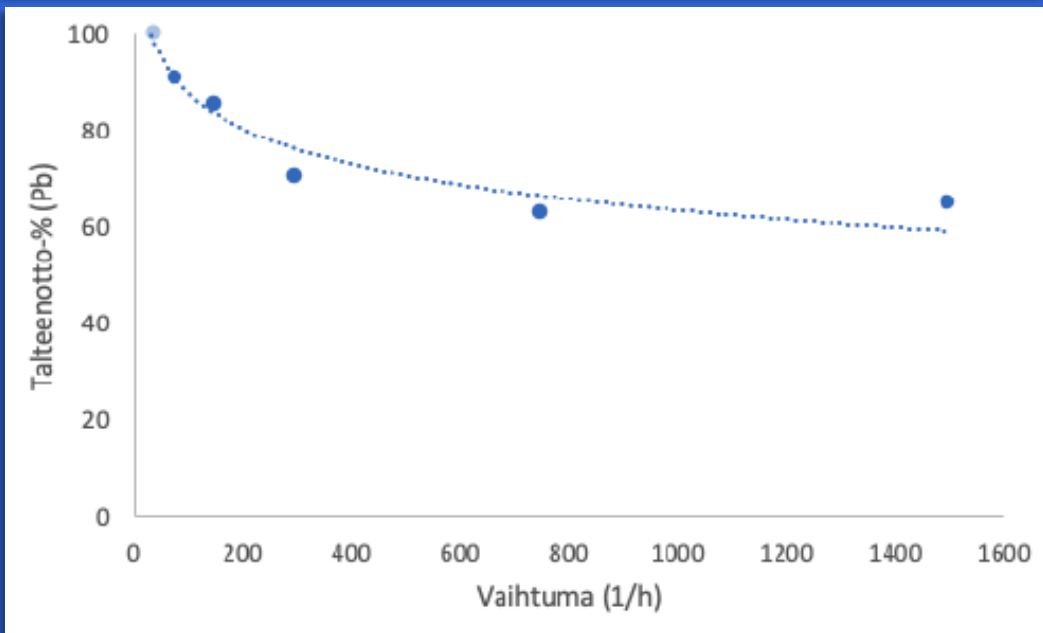
- RSRAKH, pesuvesi:
 - Cd, Zn, Ni, Co, Pb (100%)
 - Cu, V (99%), Cr (97%)
- Haulikkorata, hulevesi:
 - Pb (97%), Zn (94%)
 - Cu (68%), Ni (67%)



TULOKSIA: Kinetiikka

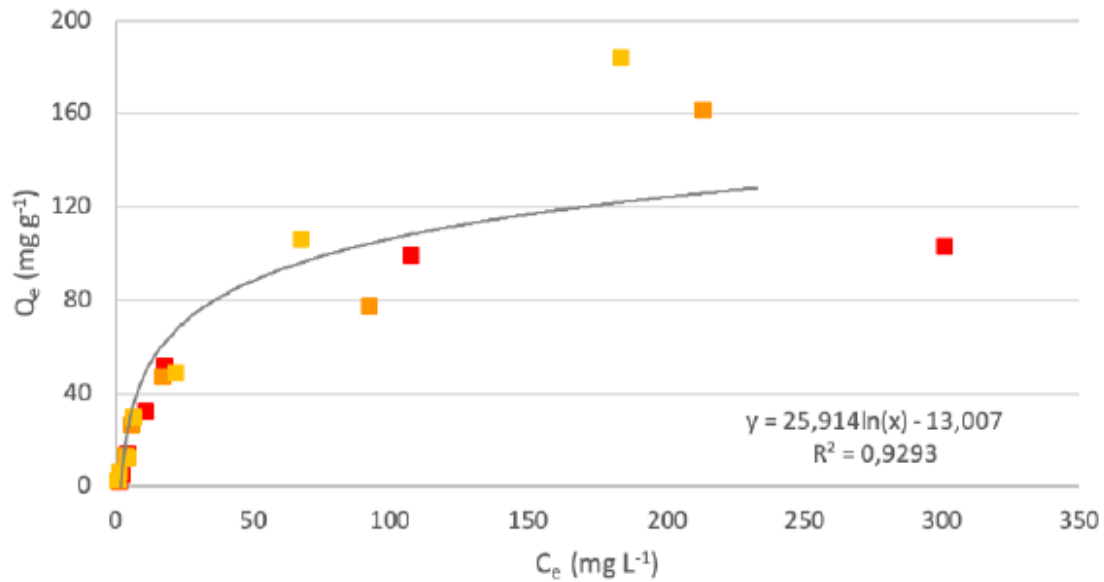
Kuinka monta kertaa suodattimen tilavuus pystytään käsittelemään yhden tunnin aikana, talteenoton pysyessä 95%:n tasolla (1/h):

- Metallista riippuen 50 – 250 krt/h
- Jos esim. 10 litran suodatin, niin 95% talteenotolla käsittelykapasiteetti olisi 500 – 2500 litraa/h



Haaste:

- 10 litran sieppari
 - Käsittelymaksimi 2500 l/h
- vastaa virtaamaa 0,7 l/s!



Kuvaaja 7. Metallisiepparin latauskäyrä: Adsorboituneiden lyijyionien määrä tasapainossa yhtä siepparimateriaali grammaa kohden (Q_e) suhteutettuna lyijyn tasapainopitoisuuteen liuoksessa (C_e).

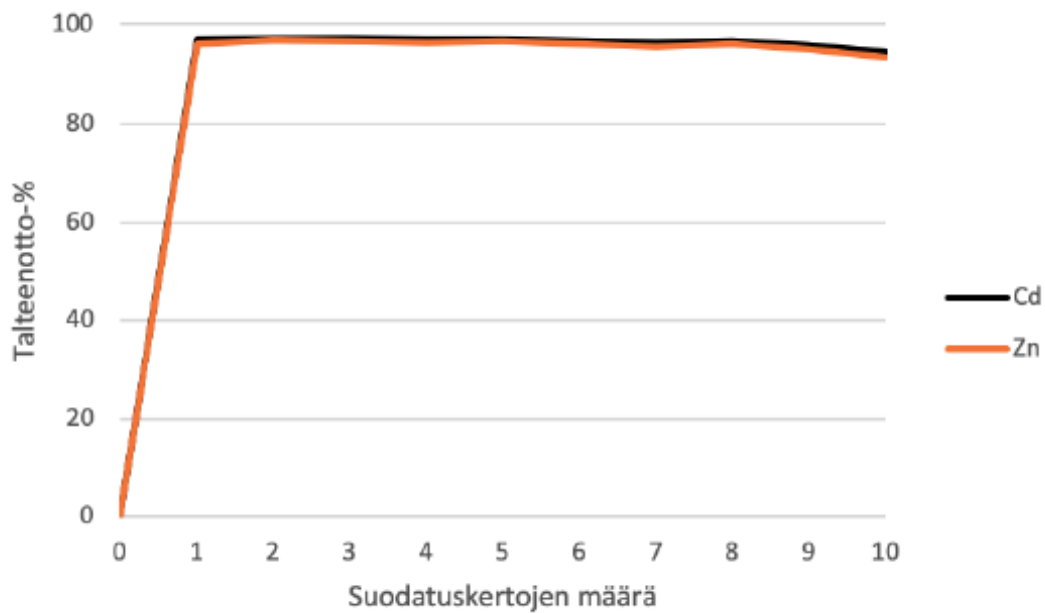


Haaste:

- Virtaama 1 litra/s
 - Pitoisuus 100 μg Pb/l
 - 1 kg:n suodatin
- Täyttyy noin 18 vrk:ssa!

TULOKSIA: Adsorptiokapasiteetti

- Dowex 50WX8 kationinvaihtohartsin
 - Valmistajan ilmoittama max-arvo: 176,1 mg/g
- Lyijy: kantaliuos 10 000 mg/l (Pb-nitraatti), josta seitsemän eripitoista testiliuosta
- Suodattimen "lataaminen" lähelle 100%,
- Kohta, jossa suodatin ei enää kykene sitomaan metallia
- Maksimiadsorptio: 158,7 mg/g
- → 1 kg suodatinmassaa pystyy käsittelemään 1500 m³ vettä, jonka Pb-pitoisuus on 100 μg /l



TULOKSIA: Eluointi ja regenerointi

- Uudelleenkäytettävyys: Cd, Zn
 - (Siepparin lataus → Eluointi ja regenerointi) x 10
- Uudelleenkäytettävyys on hyvä!
- Eluointi ja regenerointi:
 - Vertailu kolmella yleisellä hapolla: Suolahappo HCl, typpihappo HNO₃, ja rikkihappo H₂SO₄
 - Pitoisuudet 0,1 – 2,0 M
- Suola- ja typpihappo toimii hyvin siepparin pesussa!
- Rikkihappo ei toimi

Haulikkorata, hulevesi			RSRAKH, pesuvesi				
Eluentti	Saanto-%		Eluentti	Saanto-%			
HCL	Al	Pb	HCL	Cd	Zn	Ni	Co
0,5 M	33	86	0,5 M	92	71	67	74
1,0 M	49	103	1,0 M	92	87	87	93
2,0 M	68	98	2,0 M	87	83	87	92
HNO3			HNO3				
0,5 M	29	51	0,5 M	66	69	71	75
1,0 M	45	96	1,0 M	85	84	88	92
2,0 M	66	99	2,0 M	84	80	85	94
H2SO4			H2SO4				
0,5 M	35	48	0,5 M	69	70	72	75
1,0 M	48	77	1,0 M	76	74	77	80
2,0 M	51	70	2,0 M	64	61	64	71

2. Testihallissa

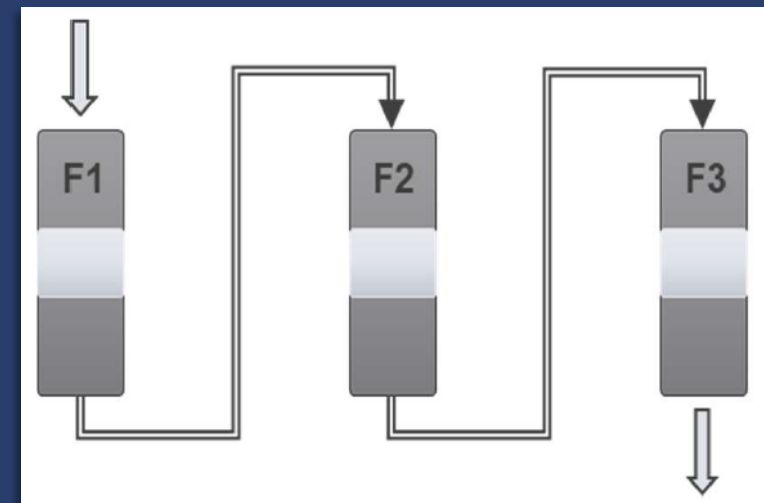
- Kolonnikoheet
- Vesivolyymien nosto
- Suuremmat siepparit
- Siepparimateriaalin kehitystyö



AMK Savonia, Kuopio. Testaushalli

Tutkimus 1/2

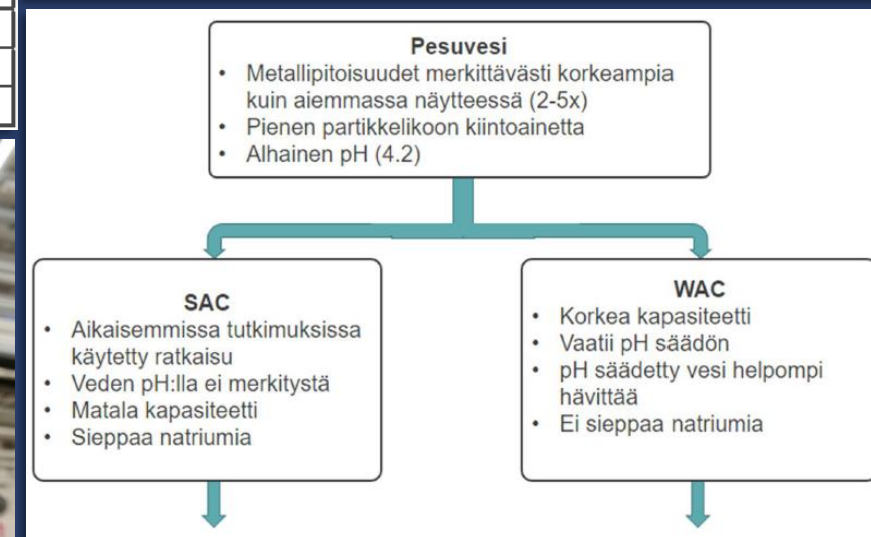
- **KOLONNITESTIT** (kolme kolonnia 30 x 8 cm)
- Samat tavoitteet kuin laboratoriossa:
 - Talteenotto %
 - Kapasiteetti
 - Uudelleenkäytettävyys
- Mittakaavaa suurennettiin:
 - Vesi: 10 L → 1000 L
 - Suodatin: halkaisija 3 cm → **8 cm**
- Suodatin materiaalin kehitysversion rinnakkaistestaus:
 - **SAC**: Funktionaalinen osa SO_3 (Vanha tuttu)
 - **WAC**: Funktionaalinen osa COOH (uusi)
- **RSRAKH** pesuvesi → Kadmium

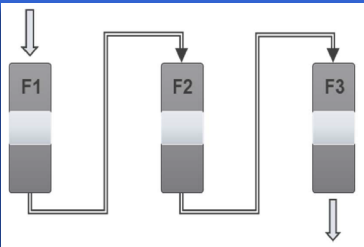


Tutkimus 2/2

- RSRAKH pesuveden pitoisuudet korkeampia (2 – 5 x) kuin labratesteissä
- Huomattava määrä kiintoainesta
 - → Ylimääräinen suodatus (10 µm)
- Alhainen pH (4,2)
 - SAC → pH:lla ei vaikutusta
 - WAC → pH:n säätö ammoniumasetaatilla (6,0)
- "Polishing" 4D suodatin!
 - Suurempi aktiivisen materiaalin määrä
 - Suurempi kapasiteetti

Metalli	Pitoisuus (µg/l)
Na	29 000
Ca	28 000
Al	28 000
Fe	12 000
Cd	3 900
Mg	3 600
Zn	2 800
K	2 700
Ni	890
Cr	760
Ba	630
Mn	540
Cu	180
Pb	100
Co	80





TULOKSIA: RSRAKH-vesi: SAC

	Ca	Na	Al	Fe	Cd	Mg	Zn	Cu	Pb
F1 5min	99 %	75 %	75 %	76 %	99 %	98 %	99 %	96 %	86 %
F2 5min	100 %	89 %	80 %	81 %	100 %	99 %	99 %	98 %	90 %
F3 5min	100 %	95 %	88 %	87 %	100 %	100 %	100 %	99 %	94 %
F1 15min	72 %	0 %	62 %	29 %	43 %	25 %	35 %	40 %	87 %
F2 15min	100 %	85 %	78 %	78 %	100 %	99 %	100 %	99 %	88 %
F3 15min	100 %	98 %	84 %	85 %	100 %	100 %	100 %	100 %	92 %
F1 1h	0 %	0 %	13 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	12 %
F2 1h	0 %	0 %	60 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	81 %
F3 1h	100 %	98 %	88 %	87 %	100 %	99 %	100 %	98 %	93 %
F1 3h	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	20 %
F2 3h	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	18 %
F3 3h	100 %	88 %	76 %	78 %	100 %	98 %	99 %	96 %	83 %
Pesusykli									
	Ca	Na	Al	Fe	Cd	Mg	Zn	Cu	Pb
F3 3h	99 %	61 %	76 %	78 %	99 %	96 %	99 %	94 %	82 %

Talteenotto %:

- 3 h, 50 litraa/h
- 2 tavallista SAC 4D suodatinta (F1, F2)
- 1 "Polishing" 4D suodatin (F3)

→ F1 ja F2 täyttyy nopeasti

→ F3 toimii tehokkaasti koko testin ajan

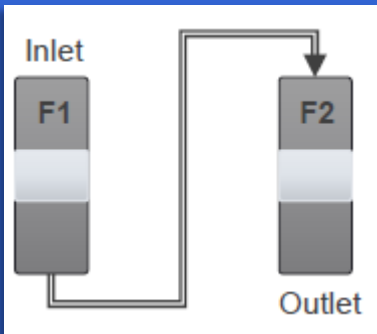
Eluointi:

- 2 litraa 2M HCL

→ yli 95% metalleista eluoitui

Regenerointi:

→ Uudelleenkäytettävyys pysyy korkeana



TULOKSIA: RSRAKH-vesi: WAC

	Cd	Ca	Na	Al	Fe	Mg	Zn	Cu	Pb
F1 30min	100 %	100 %	0 %	98 %	98 %	100 %	100 %	95 %	99 %
F2 30min	100 %	100 %	0 %	100 %	100 %	100 %	100 %	97 %	100 %
F1 1h	100 %	100 %	0 %	94 %	96 %	100 %	100 %	94 %	99 %
F2 1h	100 %	100 %	0 %	100 %	100 %	100 %	100 %	97 %	100 %

Talteenotto %:

- 1 h, 50 litraa/h
- 1 tavallinen WAC 4D suodatin (F1)
- 1 "Polishing" WAC 4D suodatin (F2)

→ WAC on tehokkaampi kuin SAC

→ Selektiivinen: Na 0%!

Eluointi:

- 2 litraa 2M HCL

→ yli 95% metalleista eluoitui

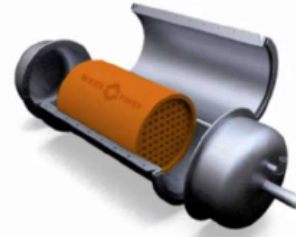
Regenerointi:

→ Uudelleenkäytettävyys pysyy korkeana

Yhteenveto: RSRAKH-vesi: SAC vs WAC

Molemmat

- Täydellinen kadmiumin talteenotto
 - 4D siepparin koko täytyy sovitaa syötteesen (vaihtuma/kapasiteetti)
- Pesu ja regenerointi onnistuu pienellä määrällä happoa
- Sietää pieniä määriä kiintoainetta
 - Uusi "kiintoainesieppari" seuraaviin testeihin



SAC

- Matala suhteellinen kapasiteetti
 - 0,34 kg Cd / 10 dm³ 4DS
 - Sieppaa natriumia
- Veden pH:lla ei merkitystä

WAC

- Korkea suhteellinen kapasiteetti
 - 1 kg Cd / 10 dm³ 4DS
 - Ei sieppaa natriumia
- Vaatii pH säädön
 - pH säädetty vesi helpompi hävittää



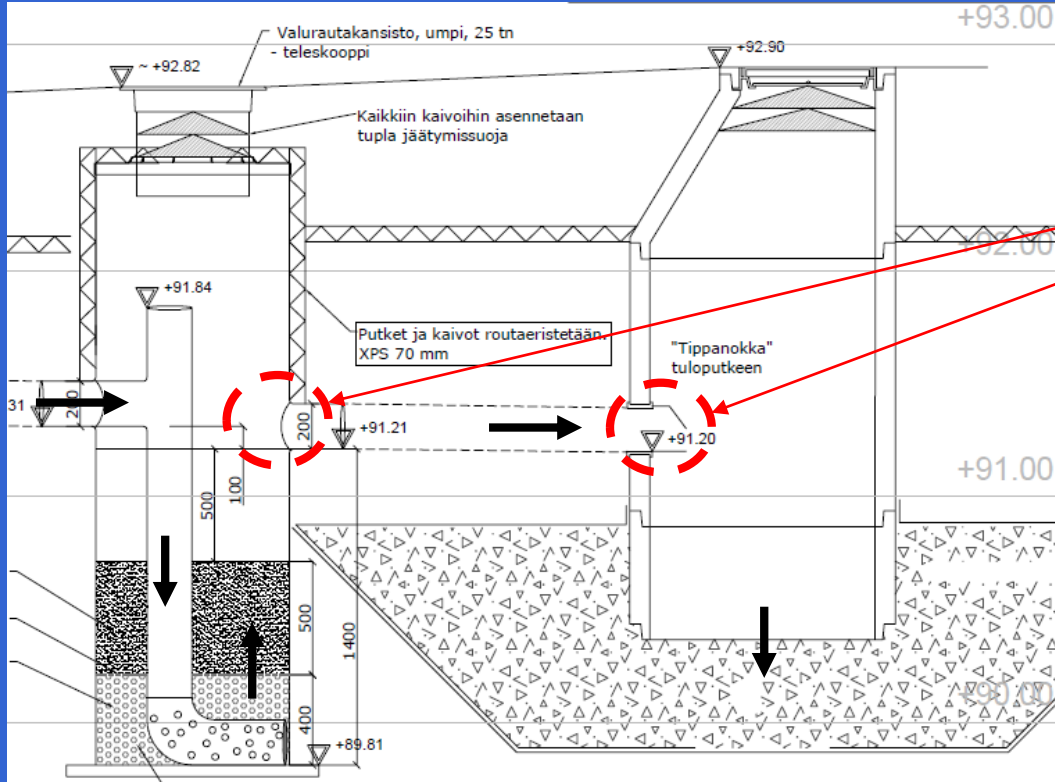
3. Ampumaradalla



Ampumarata-pilotti, syksy 2021:

Käsittely-
kaivo

Imeytys-
kaivo





PUOLUSTUSKIINTEISTÖT
Senaatti

Kiitos!

Kari Koponen
kari.koponen@puolustuskiinteistot.fi