

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Membraanitekniikka happojen ja metallien  
erotuksessa**

Lappeenranta 2018

Tatu Kivistö

## **Tiivistelmä**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
LUT School of Engineering Science  
Kemiantekniikka

Kandidaatintyö 2018

Tatu Kivistö

Membraanitekniikka happojen ja metallien erotuksessa

31 sivua, 13 kuvaa ja 1 liite

Tarkastajat: Mari Kallioinen, Minna Nevalainen, Mika Mänttari

Hakusanat: kaivannaisteollisuus, membraani, nanosuodatus

Työssä oli tarkoitus erottaa rautaa ja happoa koeliuoksista nanosuodatuksella. Koeliuokset valmistettiin perustuen kaivannaisteollisuuden käyttämiin keraamisten suodattimien pesuliuoksiin. Koska happoja käytetään myös muissa prosessin vaiheissa kaivannaisteollisuudessa, voi työn tuloksia mahdollisesti hyödyntää myös niitä koskevassa tutkimuksessa. Hapot ja niiden liuottamat metallit päätyvät vielä nykyään turhan usein jätevirtoihin. Kaivannaistoiminnan ympäristökuorman pienentäminen ja kannattavuuden lisääminen ovat syitä, joiden takia metallien ja happojen erotus on tutkimuksen arvoista.

Raudan retentio oli korkea (60-90 % onnistuneissa suodatuksissa) ja hapot pääsivät suodatuksissa tarpeeksi hyvin läpi kalvosta, että nanosuodatuksen käytettävyyttä tässä tarkoituksessa voi perustella.

**Abstract**

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science

Chemical Engineering

Bachelor's thesis 2018

Tatu Kivistö

Membrane technology in the separation of acids and metals

31 pages, 13 figures, and 1 appendix

Supervisors: Mari Kallioinen, Minna Nevalainen, Mika Mänttari

Keywords: membrane, mining, nanofiltration

The purpose of this work was to research the separation of iron and acids from test solutions. The solutions prepared were made based on washing solutions used in industrial mining operations, specifically in the cleaning of ceramic filters. Acids are also used in other process stages in mining operations and the research could be applied regarding those also. The acidic and metal-containing solutions are still too often directed to effluent streams. The reason for researching this subject is the interest of reducing environmental strain of mining operations and the possible economic efficiency gain from gathering the metals and acids from the washing solutions.

The retentions of iron (60–90 % in successful filtrations) were high and the acids permeated the membrane well enough to promise adequate usability for nanofiltration in this purpose.

Sisällysluettelo.....	4
Symboli- ja lyhenneluettelo.....	5
Kirjallinen osa.....	6
1 Johdanto.....	6
2 Kaivannaisteollisuus.....	6
2.1 Rikastusmenetelmät.....	7
2.2 Vesitalous kaivannaisteollisuudessa.....	8
2.3 Kaivannaisteollisuuden ympäristövaikutukset.....	9
2.4 Kaivosprosessien keraamiset suodattimet ja niiden pesuliukset.....	10
3 Membraanitekniikka.....	11
3.1 Membraanityypit.....	11
3.2 Nanosuodatuksen erityispiirteet.....	12
3.2 Membraanien materiaalit.....	14
3.3 Likaantuminen ja käyttöiän pidentäminen.....	14
Kokeellinen osa.....	16
4 Mittauslaitteisto.....	16
4.1 Tutkimusten suoritus.....	18
4.2 Analyysit.....	20
4.3 Tulokset ja niiden käsittely.....	21
5 Johtopäätökset.....	28
6 Lähteet.....	29
Liite 1: Mittauspöytäkirja.....	32

**Symboli- ja lyhenneluettelo**

A	pinta-ala	[m <sup>2</sup> ]
AAS	atomiabsorptiospektrometri	
c <sub>f</sub>	syötön konsentraatio	[mol/dm <sup>3</sup> ]
c <sub>p</sub>	permeaatin konsentraatio	[mol/dm <sup>3</sup> ]
J	vuoto	[kg/m <sup>2</sup> h]
L <sub>p</sub>	permeabiliteetti	[kg/m <sup>2</sup> hbar]
p	paine	[bar]
R	retentio	[%]
V	tilavuus	[dm <sup>3</sup> ]
V <sub>f</sub>	syötön alkutilavuus	[dm <sup>3</sup> ]
V <sub>r</sub>	syötön lopputilavuus	[dm <sup>3</sup> ]
VRF	tilavuuden vähennyskerroin	[-]
π	osmoottinen paine	[bar]

## 1 Johdanto

Kaivannaisteollisuus on Suomessa suuri työllistäjä ja Suomella on pitkä ja menestyksekkäs osaamisen historia alalla. Euroopan mittakaavassa Suomi on teollisuusmineraalien suurin tuottaja. Alalla on tällä hetkellä voimakas kasvutrendi, vuonna 2017 malminetsintään investoitiin 50 % enemmän kuin edeltävänä vuonna. Kaivoksiin investoiminen kasvoi 25 %. (Kaleva, 2018)

Kaivostoimintaan liittyy kuitenkin aina raskas taakka ympäristölle. Huolellisesti ja parhaita ympäristökäytäntöjä noudattaenkin se jättää väistämättä jälkensä ympäristöön, olkoon sitten kyse vain esteettisestä haitasta tai ääritapauksessa lähiympäristön pilaamisesta. Talvivaaran katastrofi herätti viimeistään kansalaisten huolen teollisuuden vaikutuksesta luonnon puhtauteen ja turvallisuuteen.

Työssä on selvitetty happojen ja raudan erottamista toisistaan membraanisuodatuksen avulla. Kaivostoiminnassa happoja käytetään rikastusvaiheen keraamisten suodattimien puhdistukseen sekä metallien liuottamiseen. Näiden metallien sekä happojen kierrätys on kiinnostavaa sekä taloudellisesta että ekologisesta näkökulmasta. Itse suodatuksen ja membraanitekniikan käsitteistön lisäksi työssä on esitelty kaivostoiminnan tyypillisiä rikastusmenetelmiä, vesitaloutta ja ympäristövaikutuksia. Membraanitekniikan osiossa perehdytään tarkemmin nanosuodatuksen, sillä sitä on käytetty työn kokeellisessa osassa.

## 2 Kaivannaisteollisuus

Suomella on pitkä osaamisen historia kaivannaisteollisuudessa. Jo 1500-luvulla Suomessa louhittiin mm. rautaa, kuparia sekä lyijyä. (K. Puustinen, 2003) Kaivannaisteollisuus on vielä nykyäänkin kasvava teollisuuden ala. Eurooppalaisessa mittakaavassa Suomella on kallio- ja maaperänsä puolesta todella hyvät lähtökohdat kaivannaisteollisuuden kehittämiseksi. Kaivannaisteollisuuteen läheisesti liittyvät haarat, kuten jatkojalostus sekä tutkimus- ja kehitystoiminta ovatkin tärkeässä osassa Suomen taloutta työllistäen lähes 30 000 ihmistä. (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2013)

Kaivannaistoiminta aloitetaan esiintymien löydyttyä tyypillisesti avolouhinnalla, mikäli malmiesiintymä sijaitsee maanpinnalla tai lähellä sitä. Louhinnan edistyttyä joudutaan siirtymään syvemmälle, jolloin louhinta muuttuu maanalaiseksi toiminnaksi. Tässä

muutoksessa kiinnitetään huomiota malmi-sivukivisuhteeseen, joka ilmaisee louhimisen kannattavuutta: jos sivukiveä alkaa olla liian paljon suhteessa malmiin, rikastusprosessiin menevä syöte alkaa olla liian laimeaa, jotta toiminnasta voisi jäädä voitolle. (P. Kauppila, M.L. Räisänen, S. Myllyoja, 2011)

Louhittu malmi murskataan ensin karkeasti ja seulotaan siten, että se on sopivaa prosessin jatkoon, mahdollistaen esimerkiksi kuljetuksen. Näin malmi saadaan siirrettyä järkevästi hienomurskausvaiheeseen. Hienomurskauksessa tai jauhatuksessa tarkoitus on saada malmista tarpeeksi pienirakeista, jotta halutut mineraalit ovat tämän jakeen seassa rakeina, jotka pystytään erottamaan milläkin menetelmällä sivukivirakeesta. Tyypillisesti jauhatusta toteutetaan seulonta- ja luokituslaitteiden kanssa suljetussa piirissä. Tähän prosessin vaiheeseen voidaan myös yhdistää mineraalien ominaispainoon tai magneettisiin ominaisuuksiin perustuvia erottimia, tai mikäli kyseisessä prosessissa käytetään vaahdotusta, myös karkeavaahdotuslaitteistoa. (P. Kauppila et al. 2011)

## **2.1 Rikastusmenetelmät**

Jauhettu malmi johdetaan prosessin rikastusvaiheeseen. Käytetyimpiä rikastusmenetelmiä ovat vaahdotus, ominaispainorikastus, magneettinen rikastus sekä mineraalien liukoisuuteen perustuvat menetelmät. Näitä käytetään sekä yksittäisinä menetelminä että yhdisteltynä siten, että käsitellään esimerkiksi rikastetta toisella menetelmällä kuin välituotteita. (P. Kauppila et al. 2011)

Vaahdotusta käytetään sulfidimineraalien rikastuksessa. Sulfidimineraaleja ovat sulfidi-anionin sisältävät mineraalit, kuten esimerkiksi akantiitti eli hopeasulfidi. Vaahdotuksen toimintaperiaate perustuu mineraalirakeiden tarttumiseen ilmakupliin ja nousemiseen näiden mukana lietteen pinnalle. Mineraalirakeet saadaan tarttumaan ilmakupliin esimerkiksi lietteen sähkökemiallisia ominaisuuksia muuttamalla, mineraalikohtaisia kemikaaleja lisäämällä tai mineraalipintojen rakenteen muuttamisella. Joissain tapauksissa myös lietteen pH:ta tulee säätää, jotta saavutetaan haluttu vaahdotustulos. (P. Kauppila et al. 2011)

Malmeja, joissa talteen haluttavan mineraalin ominaispaino poikkeaa suuresti sivukiven painosta, on kannattavaa rikastaa ominaispainoerotuksella. (P. Kauppila et al. 2011)  
Etenkin kulta- ja raskasmetalliteollisuus käyttää ominaispainoon perustuvia menetelmiä.

Monissa ominaispainoerotuslaitteistoissa erotus tapahtuu sentrifugaalisesti. (N. Subasinghe, 2011) Raskasväliaine-erotuksessa käytetään laskeutumaton väliainetta (sivukiven ja mineraalin suspensio), jonka seassa olevat halutut, vieläkin raskaammat partikkelit painuvat laitteen pohjalle mahdollistaen kustannustehokkaan ja suhteellisen tarkan erottamisen. (N. Subasinghe, 2011)

Helposti liukenevien malmien rikastukseen käytetään usein liuotusta. Mineraalit liuotetaan malmista tyypillisesti hapoilla tai kullan tapauksessa syanidilla. Liuotusta käytetään myös rinnakkain niissä rikastuksissa, joissa on jo saavutettu vaahdotuksella tai ominaispainoerotuksella suurin mahdollinen saanto, mutta mineraalia on vielä jäljellä malmissa. Näin toimitaan mm. kullan rikastuksessa. Liuotusmenetelmiin kuuluu oleellisesti liuotuksen jälkeinen väkevöiminen ja tämän jälkeen saostaminen, jolloin mineraalit saadaan talteen liuoksesta. Saostaminen tapahtuu kemiallisesti tai sähkökemiallisesti. (P. Kauppila et al. 2011) Liuotusmenetelmät jaetaan kemiallisiin ja bioliuotusmenetelmiin. Bioliuotusmenetelmässä hapettavat bakteerit auttavat metallisia oksideja ja sulfideja muuttumaan vesiliuokoisiksi sulfaateiksi happamissa olosuhteissa. Suomessa bio(kasa)liuotusta käytetään Talvivaaran kaivosalueella. (C. Zambak, 2013)

## 2.2 Vesitalous kaivannaisteollisuudessa

Kaivostoiminta edellyttää valtaisia määriä vettä useissa prosessivaiheissa. Louhiminen vaatii porausvettä, rikastamiseen ja jauhatukseen tarvitaan vettä, prosessilaitteet, kuten pumput, tarvitsevat puhdasta vesivirtaa tiivistevedeksi. Myös laitteiden ja tilojen puhtaanapitoon sekä suodattimien pesemiseen tarvitaan vettä. Lisäksi mikäli prosessin kemikaaleja laimennetaan tai valmistetaan paikan päällä, kuluttaa sekin vettä. Vettä kierrätetään kaikissa niissä prosessin vaiheissa, jossa sitä on mahdollista järkevillä kustannuksilla kierrättää. Kaivostoiminnassa pystytään jo kattamaan suurin osa vedentarpeesta kierrätyksellä. Kierrätyksen ongelmana on kuitenkin kierrätetyn veden väkevöityminen puhdistettavien aineiden suhteen. (P. Kauppila et al. 2011)

Nykyään kaivosyhtiöiltä edellytetään vesikatselmuksen tekemistä. Siinä käydään läpi sadevesien, tuore- ja kuivanapitovesien, veden pois-laskun, puhdistus- ja kierrätysvesien määrät sekä kaivoksen kokonaisvesitase. Tämän selvityksen perusteella kaivosyhtiö muodostaa vesienhallintasuunnitelman, joka sisältää päivityksiä vesitaseeseen sekä



seurantamittauksia vesien valvontaan. Vesienhallintasuunnitelman tarkoitus on varmistaa, etteivät vesijakeet pääse sekoittumaan ja että prosessivesien kierto on suljettu. (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2013)

### **2.3 Ympäristövaikutukset**

Kaivannaisteollisuus voi olla turvallisuusseikkojen laiminlyöntien johdosta katastrofaalisen tuhoista ympäristölle. Lähivuosien yhtenä kuuluisimpana esimerkkinä tästä on Talvivaaran ympäristökatastrofi, jossa raskasmetallipitoinen vesi pääsi vuotamaan luontoon aiheuttaen mittavia vahinkoja ympäristöön. (Savon sanomat, 2012) Kyseinen tapaus kiristi asenteita yleisesti kaivostoimintaa kohtaan.

Onnettomuuksien ja näiden aiheuttamien ympäristökatastrofien lisäksi kaivostoiminta rasittaa ympäristöä monella tavalla myös toimiessaan suunnitellusti. Arkipäiväiset ympäristövaikutukset aiheutuvat siitä, että kaivosteollisuus kuluttaa paljon energiaa ja kemikaaleja suhteutettuna rikastettavan metallin saantoon. Korkea energiankulutus johtuu suurilta osin kaivostoiminnassa käytettävistä suuritehoisista jauhinlaitteista, mutta myös murskaus-, seulonta- ja vaahdotusvaiheet ovat prosesseja, jotka vaativat huomattavia määriä energiaa. Jauhatuksen osuus malmin käsittelyn energiankulutuksessa on luokkaa 30-63 %. (P. Kauppila et al. 2011)

Merkittäviä ympäristövaikutuksia ovat energiankulutuksen lisäksi ilmaan vapautuvat päästöt, kuten louhinnassa räjähdyskaasut, rikastuskemikaalien käsittelyssä vapautuvat typen oksidit, rikkivety, savukaasut ja rikkidioksidit. Mikäli rikastukseen vaadittavia kemikaaleja valmistetaan paikan päällä, aiheuttaa tämäkin kaasupäästöjä. Kaasuhaitat ovat luonteeltaan lähinnä paikallisia. (P. Kauppila et al. 2011)

Suomessa hallintotasolla pidetään kaivostoimintaa tervetulleena, mutta painotetaan vastuullista toimintaa ja panostetaan kestäväen toiminnan tärkeyttä tälläkin teollisuuden alalla. (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2013)

## 2.4 Kaivosprosessien keraamiset suodattimet ja niiden pesuedet

Keraamisia suodattimia käytetään kaivannaisteollisuudessa metallipitoisten lietteiden kuivauksessa. Tämän lietteen kiintoainepitoisuus on korkea. Käytetyt suodattimet ovat tyypillisesti levymäisiä. Toimintaperiaate näissä suodattimissa on kapillaari-ilmiön aiheuttama nesteen kulkeutuminen mikrokokoisten huokosten läpi. Verrattuna aiemmin laajasti käytettyihin tyhjiösuodattimiin keraamiset suodattimet ovat energiatehokkaampia. Tämä johtuu pääosin siitä, että ilma ei läpäise keraamilevyjä. (J. Smith, 2015)

Kangassuodattimiin verrattuna keraamiset suodattimet puolestaan ovat pitkäikäisempiä johtuen mahdollisuudesta regeneroida näitä. (R. Salmimies, 2012)

Keraamisten suodattimien puhdistukseen käytetään kohteesta riippuen erilaisia ja erivahvuisia happoja pesuliuoksissa. Esimerkiksi sulfidimineraaleja erotettaessa käytettäviä keraamisia suodattimia pestessä käytetään typpihappoa. (P. Kauppila et al. 2011) Raudan oksidien, kuten hematitiin  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja magnetiitin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , liuotukseen sopii hyvin oksaalihappo, sillä ne liukenevat siihen paremmin kuin esim. typpi- tai rikkihappoon. (R. Salmimies et al. 2011). Kaivosprosesseissa, joissa pH:ta on säädetty kalkilla, voidaan käyttää typpihappoa, sillä se liuottaa tehokkaasti kalsiumia. Kalsiumia poistetaan esimerkiksi kullan rikastuksessa prosessin aktiivihiilisuodattimista Kittilän kultakaivoksessa. Typpihappo myös irrottaa kultaa tehokkaasti aktiivihiilestä. (Pöyry, 2012; Pohjois-Suomen aluehallintovirasto, 2013).

Puhdistus voi tapahtua kemiallisen pesun lisäksi myös takaisinpesun, tai ultraäänen avulla. Takaisinpesussa virtaus käännetään lyhyiksi ajanjaksoiksi suodatukseen nähden vastakkaiseen suuntaan. Tyypillinen puhdistusväli teollisuudessa käytetyille suodattimille on päivittäisestä viikoittaiseen. (J. Smith, 2015)

Kaivosteollisuuden kannalta keraamisten suodattimien pesuliuosten metallien ja happojen talteen saamisella voitaisiin saavuttaa huomattavia säästöjä. Tämä pienentäisi myös happamien ja ympäristölle haitallisten jätevesien määrää. Tässä työssä pääpaino onkin selvittää membraanierotustekniikoiden mahdollisuuksia näiden pesuliuosten kierrätyksessä.

### 3 Membraanitekniikka

Membraanitekniikka on kasvavassa asemassa ratkaisuna teollisiin erotusongelmiin. Sillä on monipuolisuutensa vuoksi hyvin laajat käyttökohteet lukuisissa eri teollisuuden aloissa. Kaikissa membraanisuodatustekniikoissa puoliläpäisevä kalvo on prosessin ytimessä, päästäen lävitsensä jonkin kykynsä mukaan jotakin syöttöliuoksen komponenttia helpommin kuin muita komponentteja. Membraaniprosessin tehokkuus määrittyy membraanin selektiivisyyden ja läpivirtauksen kautta. Tätä virtausta kutsutaan permeaattivuoksi. Membraanisuodatustekniikat jaetaan huokoskokonsa perusteella mikro-, ultra- ja nanosuodatukseen sekä ajavan voimansa perusteella esimerkiksi käänteisosmoosiin, elektrodialyysiin tai membraanitislaukseen. Näiden lisäksi membraaneja luokitellaan mm. rakenteen homo- tai heterogeenisyyden, ajavan voiman passiivisuuden tai aktiivisuuden, biologisuuden tai synteettisyyden sekä varauksen mukaan. (M. Mulder, 1996)

#### 3.1 Membraanisuodatuksen tyypit

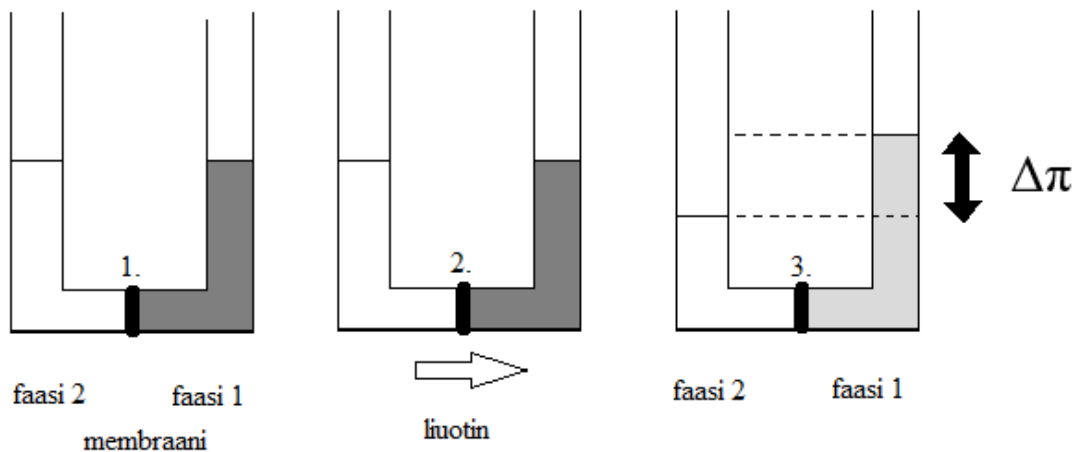
Huokoskokoon perustuvia membraanitekniikoita ovat dialyysi sekä mikro-, ultra- ja nanosuodatus. Näissä erotus perustuu huokosten kokojakaumaan kalvossa.

Mikrosuodatuksessa huokoskoko on 0.1-10  $\mu\text{m}$ , ultrasuodatuksessa 2-100 nm. Mikro-, ultra- ja nanosuodatuksessa ajava voima, eli painegradientti saadaan aikaan joko paineistamalla syöttöä tai alipaineistamalla permeaattipuolta. (M. Mulder, 1996)

Dialyysissä ajava voima on konsentraatioero membraanin syöttö- ja permeaattipuolella. Konsentraatioero aiheuttaa aineensiirtoa diffuusion kautta, jolloin komponenttien erotus toisistaan voidaan toteuttaa komponenttien molekyyliainemassojen perusteella diffuusionopeuden ollessa riippuvainen komponenttien molekyyliainemassoista. (M. Mulder, 1996)

Membraanitislauus on prosessi, jossa kaksi erillämpöistä vesiliuosta erottuvat hydrofobisen, huokoisen membraanin läpi lämpötilaerojen aiheuttamien höyrynpaine-erojen vuoksi. Liuosten herkästi haihtuvat komponentit kaasuntuvat ja kulkevat membraanin läpi. Membraanin syöttöpuoli on lämpimämpi kuin permeaattipuoli, joten membraanin läpäisevät komponentit lauhtuvat permeaattipuolella. Membraanitislauksessa on olennaista, että liuos ei kastele membraania. (M. Mulder, 1996)

Käänteisosmoosi on erotustekniikka, jossa liuotinta pakotetaan paineella kalvon läpi osmoottisesti katsottuna väärään suuntaan eli väkevämmästä laimeampaan liuokseen. Tällöin käytettävän paineen on oltava suurempi, kuin osmoottinen paine (kuva 2), joka ilmaisee osmoosin estämiseen riittävää painetta. Käänteisosmoosin lisäksi myös normaalia osmoosia voidaan käyttää erotustekniikkana. Tällöin ajavana voimana on osmoottisen paineen gradientti. Käänteisosmoosia käytetään, kun liuenneen aineen molekyylimassa on pieni. (M. Mulder, 1996)



Kuva 1: Osmoottisen paineen muutos ( $\Delta\pi$ ) faasien 1 ja 2 välillä. Faasi 2 on liuotinpitoinen, laimeampi faasi ja faasi 1 väkevempi. Membraani päästää lävitseen vain liuotinta. (M. Mulder, 1996, mukaillen)

Sähköiseen varaukseen perustuvia membraanitekniikoita on esimerkiksi elektrodialyyysi, jossa jännite-ero aiheuttaa ionien kuljettumisen haluttuun suuntaan. (M. Mulder, 1996,)

Pervaporaatio on ainoa membraaniprosessi, jossa esiintyy faasimuutos syötön ja permeaatin välillä: syöttö on nestettä ja permeaatti kaasua. (M. Mulder, 1996)

### 3.2 Nanosuodatuksen erityispiirteet

Nanosuodatus on suhteellisen uusi suodatustekniikka, jossa on vielä paljon tutkittavaa. Nano- ja käänteisosmoosisuodatus ovat käytännössä sama prosessi, koska niiden toimintaperiaate on sama: kun membraanin puolien välinen paine ylittää liuoksen osmoottisen paineen, saadaan permeaattivoima membraanin läpi. Osmoottinen paine siis

vastustaa aineensiirtoa membraanin lävitse. Ero nanosuodatuksessa ja käänteisosmoosissa on käänteisosmoosin suurempi paine, jossa toimitaan. Osmootinen paine on sitä suurempi, mitä enemmän liuenneita suoloja liuos sisältää. Tämä aiheuttaa sen, että suodattaessa membraanien avulla suolapitoisia liuoksia toimitaan varsin korkeissa paineissa, esimerkiksi meriveden käänteisosmoosisuodatukseen vaaditaan vähintään noin 25 barin paine. (M. Mulder, 1996)

Nano- ja käänteisosmoosisuodatuksella on mahdollista erottaa molekyyli­massaltaan kevyet suolat ja molekyyli­liuottimesta. Näiden suodatusten membraaneja voidaan pitää huokoisten, kuten mikro­suodatus­membraanien ja epähuokoisten, kuten esim. pervaporaatio­ssa käytettävien membraanien välimuotona. (M. Mulder, 1996) Tärkeä tekijä nanosuodatuksessa on membraanin negatiivinen varaus neutraalissa ja emäksisessä pH:ssa. Nanosuodatuksessa käytetyt membraanit kykenevät suodattamaan 95-99 % suodatettavan liuoksen moniarvoisista anioneista. Yksiarvoiset anionit pääsevät membraanista läpi helpommin. Kationien (metallit) erotus riippuu samalla periaatteella vahvasti siitä, ovatko ne liittyneet yksi- vai moniarvoisiin anioneihin. (I.W. van der Merwe, 1998). Happamissa olosuhteissa membraaneilla on usein positiivinen varaus.

pH vaikuttaa monilla tavoin nanosuodatukseseen ja johtuen monimutkaisista vaikutusmekanismeista tutkimuksissa on saatu ristiriitaisia tuloksia tämän suhteen. pH:n vaikutus ei ole yksiselitteinen ja vaikuttaa nanosuodatuksessa mm. seuraavilla mekanismeilla: membraanin ja liuoksen varaus muuttuu pH:n muuttuessa, pH vaikuttaa liuoksen funktionaalisten ryhmien dissosioitumiseen, pH vaikuttaa konsentraatiopolarisaatioon elektrostaattisen adsorption kautta. (J. Luo, Y. Wan, 2013)

Isoelektrinen piste on pH-arvo, jossa membraanilla ei ole varausta tai varaukset kumoavat toisensa. Membraanin negatiivisen varauksen kasvu voi pienentää permeaattivuota mutta samalla kasvattaa retentiota, kuten esimerkiksi NFT50-nanosuodatuskalvolla suodatettaessa erilaisia elektrolyyttiliuoksia on havaittu. (M.R. Teixeira, M.J. Rosa, M. Nyström, 2005). Isoelektrisessä pisteessä ionien rejektio on pienimmillään. J.-J. Qin et al. tutkimuksessa NaCl- ja NaNO<sub>3</sub>-liuoksia suodatettaessa Desal-5-nanosuodatuskalvolla pH permeaatissa oli korkeampi kuin syötössä isoelektrisen pisteen alapuolella ja matalampi isoelektrisen pisteen yläpuolella. (J.-J. Qin et al. 2003)

### 3.3 Membraanien materiaalit

Lajittelun biologisiksi ja synteettiseksi lisäksi membraaneja luokitellaan sen mukaan, ovatko ne orgaanisia vai epäorgaanisia. Orgaanisista membraaneista käytetään myös nimitystä polymeeriset membraanit, johtuen näiden polymeerisestä rakenteesta. Orgaaniset membraanit voivat olla luonnossa esiintyviä polymeerejä, kuten selluloosaa, tai synteettisiä polymeerejä, kuten teflonia. (Synder Filtration, 2018)

Mikrosuodatuksessa käytetään hydrofobisia polymeerisiä materiaaleja membraanina, tyypillisesti polytetrafluoroeteeniä (PTFE), isotaktista polypropyleeniä (PP) tai polyvinyylidifluoridia (PVDF). Näitä materiaaleja yhdistää hyvä lämmön- ja kemikaalien kestävyys. (M. Mulder, 1996)

Dialyysisuodatuksessa yleisesti käytetty materiaali on regeneroitu selluloosa (esim. sellofaani). (M. Mulder, 1996)

Epäorgaanisilla membraaneilla on yleisesti polymeerisiä membraaneja parempi lämmön- ja kemikaalien kestävyys. Epäorgaaniset membraanit jaetaan keraamisiin, lasisiin, metallisiin ja zeoliittisiin membraaneihin. Keraamisia membraaneja käytetään hyvin happamissa ja emäksisissä olosuhteissa. Ne ovat kuitenkin alttiita lämpötilaeroista johtuvalle rasitukselle. Zeoliittisia membraaneja käytetään yhdenmukaisen huokoskokojakaumansa takia korkeaselektiivisten kaasujen erotusprosesseissa. (Synder Filtration, 2018)

### 3.4 Likaantuminen ja käyttöiän pidentäminen

Membraanin likaantuminen (engl. fouling) aiheuttaa membraanin permeaattivuon heikentymistä suodatuksen edessä. Se aiheutuu adsorption, huokosten tukkeutumisen tai kaku- tai geelikerroksen muodostumisen kautta. Adsorptiossa membraanin pinnalle tai huokosiin adsorboituu suodatettavasta liuoksesta jotakin ainetta. Huokosten tukkeutuminen johtuu syötön partikkelien jumittumisesta huokosiin. Kakkukerros aiheutuu huokosia suurempien partikkelien kerääntymisestä membraanin pinnalle. Geelikerros puolestaan aiheutuu konsentraatiopolarisaatiosta ja muodostuu pinnan välittömään läheisyyteen. Käytännön sovelluksissa membraanisuodatuksessa on vaikea ennustaa, mikä mekanismi aiheuttaa membraanin likaantumista, sillä suodatuksen edessä tai syötön ominaisuuksien

muuttuessa mekanismi voi vaihtua toiseen. (A.W. Mohammed, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, 2015) Huokoskokoon perustuvissa membraanitekniikoissa huokosten tukkeutuminen havaitaan selkeiten. (M. Mulder, 1996)

Likaantumisen jaotellaan 4 kategoriaan: orgaaniseen, kolloidiseen likaantumiseen, epäorgaaniseen ja biologiseen likaantumiseen. Yleensä membraaniprosesseissa likaantuminen ei tapahdu ainoastaan yhden kategorian mukaisella tavalla. Esimerkiksi orgaaninen likaantuminen aiheuttaa biologista likaantumista orgaanisen materian toimiessa ravinteena mikro-organismeille, jotka voivat kasvaa membraanin pinnalle. Toisaalta tietynlainen likaantuminen voi myös rajoittaa likaantumisalttiutta toisen kategorian mukaisella tavalla. (A. W. Mohammed et al. 2015)

Konsentraatiopolarisaatio on likaantumisen mekanismi jossa membraanin syöttöpuolelle pidätyvät molekyylit konsentroituvat niin suureksi pitoisuudeksi, että ne muodostavat aineensiirtoa vastustavan kerroksen membraanin välittömään läheisyyteen.

Konsentraatiopolarisaatio voi muodostaa edetessään geelikerroksen membraanin pinnalle. (M. Mulder, 1996) Korkea osmoottinen paine, esim. korkean suolapitoisuuden aiheuttamana edistää konsentraatiopolarisaatiota ja kasvattaa sen roolia likaantumisessa. (L. G. Peewa, E. Gibbins, S. S. Luthra, L. S. White, R. P. Stateva, A. G. Livingston, 2004,)

Konsentraatiopolarisaatio ja likaantuminen ja näiden aiheuttama permeaattivuon heikkeneminen ovat suuria esteitä nanosuodatuksen käytössä teollisuudessa. (B. Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, 2008)

Tapoja pidentää membraanin käyttöikää rajoittamalla likaantumista on mm. takaisinpesu ja kemiallinen pesu. Takaisinpesussa virtauksen suunta käännetään lyhyiksi ajanjaksoiksi. Tämä väärään suuntaan kulkeva virtaus irrottaa membraanin pintaan kertyneitä partikkeleita. Käänteisosmoosi- ja nanomembraaneille takaisinpesu ei sovi, sillä niissä ei ole huokosia. Takaisinpesun käytettävyyttä rajoittaa myös sen sopimattomuus spiraaliksi kiedottujen membraanielementtien kanssa. Näiden membraanien tapauksessa foulaantumisen rajoittamiseen käytetään kemiallista pesua. Kemiallisessa pesussa epäorgaanisten aineiden liuottamiseen käytetään esim. typpi- tai sitruunahappoa ja orgaanisten aineiden liuottamiseen voidaan käyttää vahvoja emäksiä. Bioperäiseen likaantumiseen voidaan käyttää esimerkiksi klooriliuosta sen desinfioivien ominaisuuksien vuoksi. (MRWA, 1999)

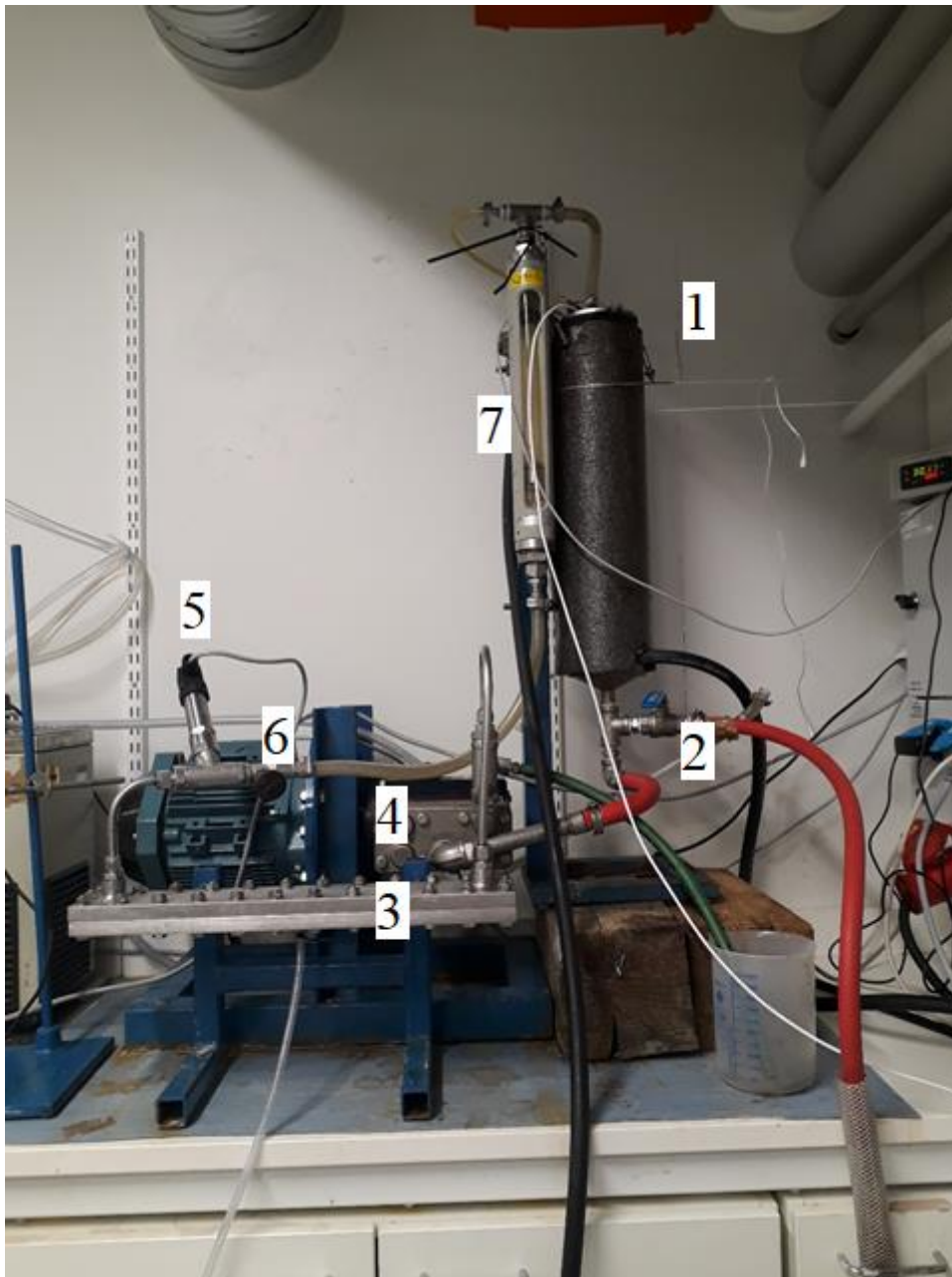
## **Kokeellinen osa**

### **4 Mittauslaitteisto**

Suodatukset tehtiin käyttäen AMS Technologiesin Nanopro-tuoteperheen AMS A-3014 membraania. Se on rakenteeltaan komposiittinen polymeerimembraani. (AMS Technologies, 2018) Tämä membraani valittiin sen haponkestävyyden perusteella.

Mittaukset suoritettiin LUT:n pilottihalli 2:ssa olevalla ”pikkunano”-laitteistolla. Membraanille käytettiin moduulia, jonka suodatuspinta-ala on 0,01 m<sup>2</sup>. Hydra-Cell-merkkisen pumpun pyörimisnopeutta säädettiin Vacon-merkkisellä taajuusmuuttajalla. Lämpötilan säätö tapahtui Lauda-vesikiertolaitteistolla ja lämpötila-anturi oli sijoitettu syöttösäiliöön. Virtauksen mittaukseen käytetty rotametri ilmoitti virtausnopeuden prosenttiosuutena 21,4 l/min:sta. Virtausnopeus membraanin pinnalla laskettiin rotametrin lukemia vastaavan virtausten taulukosta (Liite 1). Paineanturi oli sijoitettu paineensäätöventtiilin yhteyteen.





Kuva 2: ”Pikkunano”-suodatinlaitteisto ja sen osat numeroituna, 1: syöttösäiliö, 2: tyhjennysventtiili, 3: moduuli membraanille, 4: pumppu, 5: paineanturi, 6: paineensäätöventtiili, 7: rotametri



Kuva 3: Membraani ensimmäisen suodatuksen jälkeen.

#### 4.1 Tutkimusten suoritus

Kaikissa suodatuksissa käytettiin 30 bar painetta ja virtaus asetettiin lisäämällä pumpun pyörimisnopeutta siten, että rotametri oli arvossa 15 %. Tämä prosenttiosuus virtausnopeuden maksimiarvosta tarkoittaa, että kalvon pinnalla neste liikkui nopeudella

2,5 m/s. Ensimmäistä suodatusta varten valmistettiin liuos, johon sekoitettiin 2 m-% rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 3 m-% oksaalihappoa ( $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ), 1 g/l kaivoslaatuista magnetiittia (pääosin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 1,4 mg/l kalsiumsulfaattia ( $\text{CaSO}_4$ ), 1,4 mg/l magnesiumoksidia ( $\text{MgO}_2$ ) ja 0,1 mg/l alumiinioksidia ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Liukenemisen nopeuttamiseksi jokainen valmistettu liuos jätettiin 40 °C lämmitykseen yön yli. Vettä tässä liuoksessa oli 5,267 l, sillä laitteiston sisältämä ja laskettu ”kuollut tilavuus”, eli vesimäärä, jota sieltä ei saada ulos, laskettiin mukaan liuoksen kokonaistilavuuteen 6 l. Magnetiitti (kokonaismäärä 6,0 g) ei ollut silminnähden liennut kokonaan.

Toisessa suodatuksessa tutkittava liuos sisälsi 2 m-% rikkihappoa ja 3 m-% typpihappoa, sekä siihen pyrittiin liuottamaan 6,0 g magnetiittia. Magnetiitti ei kuitenkaan liennut täydellisesti liuokseen ja jätti selkeän sakan ämpäriin, jossa liuosta oli sekoitettu. Magnetiitin lisäksi toiseen ja kolmanteen tutkittavaan liuokseen ei liuotettu muita kiintoaineita.

Kolmannen suodatuksen liuos sisälsi 3 m-% oksaalihappoa ja siihen pyrittiin liuottamaan 6,0 g magnetiittia. Tähänkään liuokseen magnetiitti ei täysin liennut ja sekoitusämpäriin jäi sakkaa.

Membraanit esikäsiteltiin jättämällä ne likoamaan puhtaaseen veteen yön yli. Esikäsitelyyn kuului liotuksen lisäksi paineistaa niitä 30 bar paineessa 30 min ajan ennen suodatusta edeltävän vesivuon mittausta.

Suodatuksissa lämpötila, virtausnopeus ja paine pyrittiin pitämään vakiona koko suodatuksen ajan. Permeaattivuon laskentaa varten mitattiin punnitsemalla minuutin ajanjaksoissa permeaatin kertymää. Toisessa suodatuksessa permeaattiletku oli hieman väljä, joka aiheutti ilmakuplien pääsyn letkuun ja täten silminnähden epätarkkoja permeaattivuomittauksia. Väljyys huomattiin liian myöhäisessä vaiheessa suodatusta tiukemman letkun asentamiseksi. Tätä epätarkkuutta pyrittiin minimoimaan laskemalla keskiarvoja viiden permeaattivuon arvon välillä. Permeaatti- ja syöttönäytteitä otettiin mahdollisimman samanaikaisesti toisiinsa nähden ja niiden ottokohta määräytyi permeaatin kertymän mukaan. Permeaatinäyte otettiin ensin suoraan permeaattiletkusta näytenpurkkiin, jonka jälkeen välittömästi syöttönäyte pipetoimalla syöttösäiliöstä.

## 4.2 Analyysit

Syöttö- ja permeaattinäytteistä mitattiin pH, sähkönjohtokyky ja rautapitoisuus. pH-mittaus suoritettiin 2 desimaalin tarkkuudella Metrohm 744 pH-mittarilla ja johtokykymittaus Knick Konduktometer 703 -johtokykymittarilla. Rautapitoisuus analysoitiin Thermo Scientific iCE 3000-sarjan atomiabsorptiospektrometrillä (AAS).

Ensimmäisen suodatuksen permeaattinäytteet laimennettiin suhteessa 1:25, toisen suodatuksen permeaattinäytteet suhteessa 1:10 ja kaikki syöttönäytteet suhteessa 1:100. AAS-laitteen kalibrointiin tarvittavat kalibrointiliuokset valmistettiin 1000 µg/mL standardiliuoksesta. Kalibrointiliuokset tehtiin konsentraatioille 0,5; 1; 2; 3,5; 4 ja 5 ppm.

Laskelmissa käytettiin seuraavia kaavoja:

Darcyn lain mukainen tilavuusvuon kaava, jota käytettiin permeabiliteetin laskemiseen:

$$J = -L_p \frac{dP}{dx} \quad (\text{Mulder, 1996})$$

jossa J= permeaatin tilavuusvuo

$L_p$ = permeabiliteettikerroin

$\frac{dP}{dx}$ = painegradientti suhteessa aineensiirtoraajaan

Retentiot laskettiin kaavalla

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (\text{M. Mulder, 1996})$$

jossa R=retentio

$c_p$ =liuotettavan aineen konsentraatio permeaatissa

$c_f$ =liuotettavan aineen konsentraatio syötössä

Tilavuuden vähennyskerroin, VRF, lasketaan panoskokeen tapauksessa kaavalla

$$VRF = \frac{V_f}{V_r} \quad (\text{M. Mulder, 1996, s. 487})$$

jossa  $V_f$ = syötön alkutilavuus

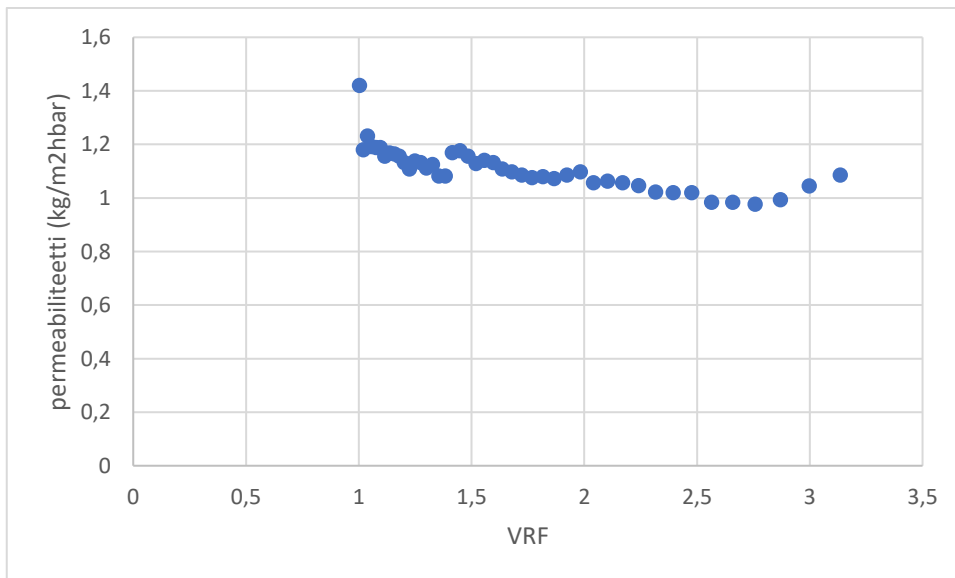
$V_r$ = syötön lopputilavuus, eli konsentraatin tilavuus

Laskelmissa  $V_f$  on syötön alkuperäinen punnittu määrä.  $V_r$  on syötön alkuperäinen punnittu määrä miinus suodatuksen permeaattikertymä suodatuksen edetessä.

### 4.3 Tulokset ja niiden käsittely

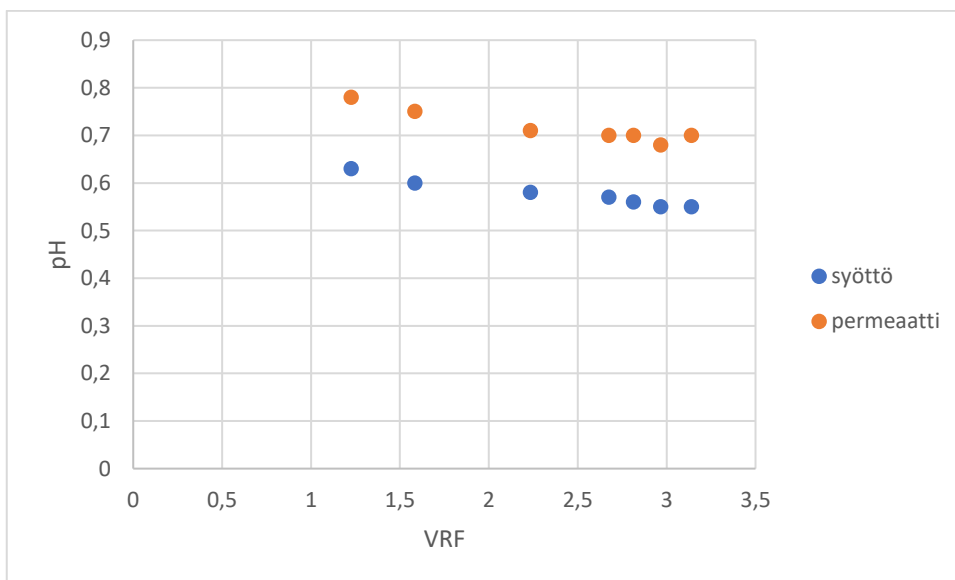
Ennen ja jälkeen jokaista suodatusta mitattiin membraanin permeaattivuota 20 bar paineessa, 2,5 m/s virtausnopeudella membraanin pinnalla ja 25 °C lämpötilassa. Mittaus tehtiin 10 min välein tunnin ajan. Huomion arvoista on, että toisin kuin muissa suodatuksissa, ensimmäisen suodatuksen vesivuon mittauksessa ei ole mitattu vuota hetkellä 0 min paineen nostamisesta 20 bar. Tulosten laskennassa permeaatin ja syötön tiheys on oletettu 1 g/mL.

Varsinainen suodatus oli alun perin tarkoitus suorittaa 20 bar paineessa, mutta liuoksen osmoottinen paine oli oletettua suurempi, joten suodatuspaine nostettiin 30 bar:iin vuon aikaansaamiseksi.



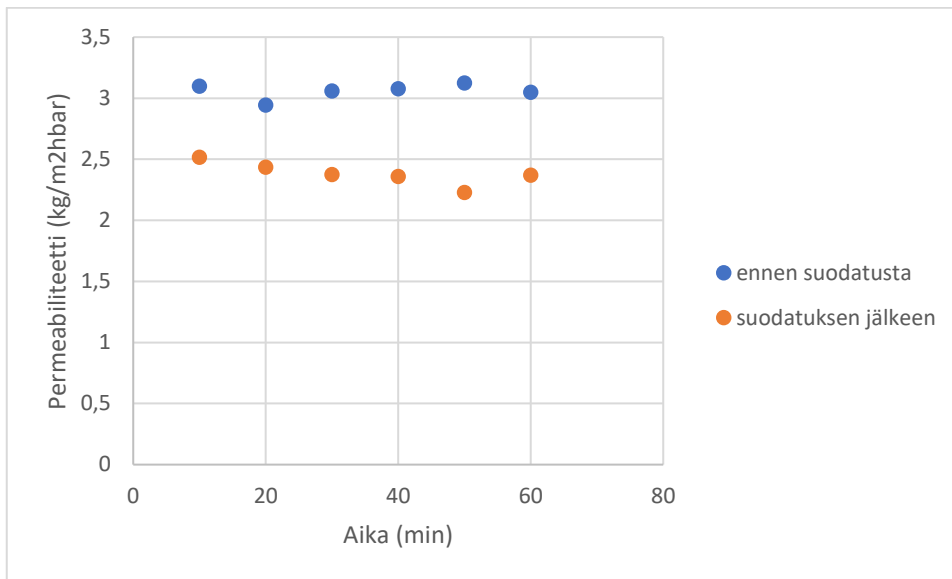
Kuva 4: Permeabiliteetti ensimmäisessä suodatuksessa tilavuuden vähennyskertoimen funktiona.  $T=25$  °C,  $p=30$  bar.

Kuvasta 4 nähdään laskeva trendi vuossa suodatuksen edetessä (tilavuuden vähennyskertoimen kasvaessa), joka johtuu membraanin foulaantumisen tai osmoottisen paine-eron kasvusta syötön ja permeaatin välillä. Heilahtelut mittauspisteissä johtuvat luultavasti paineen heittelemisestä, joka oli vaikeasti minimoitavissa laitteiston käsisäätöisellä paineensäätöventtiilillä paineen ollessa niin korkea. Kohdassa 272 min suodatuslaitteisto jätettiin kierrolle johtuen työajan loppumisesta mittauspäivänä. Mittausta jatkettiin aikataulusyistä kahden päivän kuluttua. Tauko aiheutti sen, että permeaattivuo kohosi uuden mittauspäivän alussa hieman. Kun mittausta oli tehty 10 h 40 minuuttia, alkoi syötön lämpötila karata. Lämpötilaa ei saatu kuriin ja suodatus lopetettiin, sillä kohonnut lämpötila aiheutti epäedustavia tuloksia mittaustuloksiin.



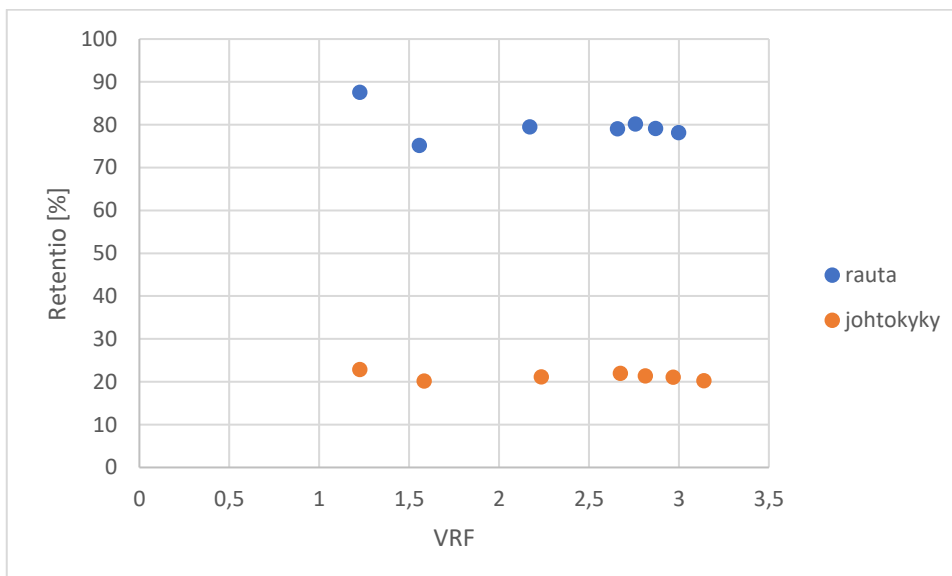
Kuva 5: Oksaali- ja rikkihappoliuoksen suodatuksen pH:t. T=25 °C, p=30 bar.

Membraanin foulaantumisen arvioimista varten mitattiin puhtaalla vedellä permeaattivuota suodatuksen jälkeen samoissa olosuhteissa kuin sitä oli mitattu ennen suodatusta. Kuvasta 6 voidaan päätellä, että membraani on foulaantunut hieman, mutta olisi vielä ollut käyttökelpoinen.



Kuva 6: Oksaali- ja rikkihappoliuoksen suodatuksen membraanin permeabiliteetti puhtaalle vedelle.  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=20\text{ bar}$ .

Retentiota arvioitiin sekä näytteiden johtokyvyn että rautapitoisuuden kautta.

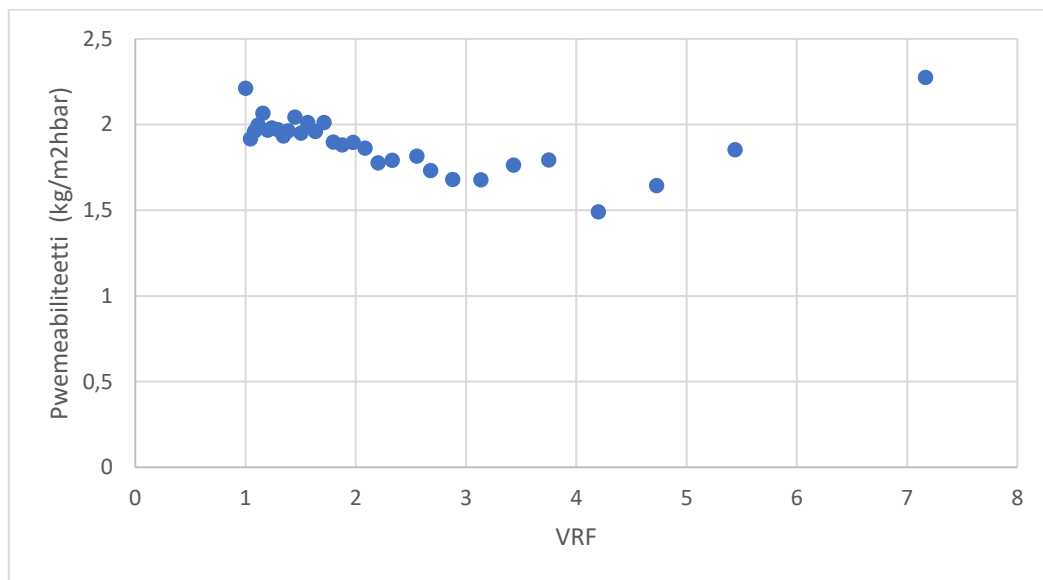


Kuva 7: Oksaali- ja rikkihappoliuoksen suodatuksen retentiot.  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=30\text{ bar}$ .

Johtokyvyn mukaan laskettuun retentioon vaikutti liuoksessa raudan lisäksi esiintyvät muut ionit. Näitä oli suodatuksissa sekä yksi- että monenarvoisia, joten niiden erottuminen lieni vaihtelevaa, eikä täten johtokyvyn retentio ollut varteenotettava mittari suodatusten

erotuskyvyille. Tähän ensimmäiseen koeliuokseen oli kuitenkin varta vasten liuotettu raudan lisäksi muita monenarvoisia ioneja, toisin kuin toiseen ja kolmanteen liuokseen, josta voi osittain johtua tämän suodatuksen korkeampi retentio johtokyvyn suhteen kuin toisessa liuoksessa (kuva 12).

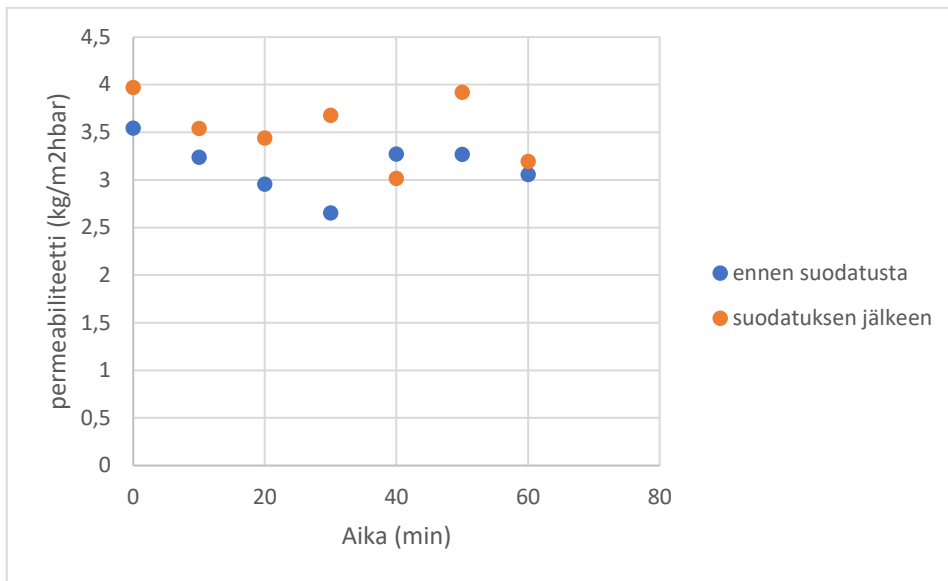
Toinen suodatus (rikki- ja typpihappoliuos) suoritettiin koejärjestelyjen mukaiseen loppuun asti eli siten, että konsentroitua syöttöliuosta olisi noin kilon verran jäljellä ja permeaattia kertynyt 4,5 kg.



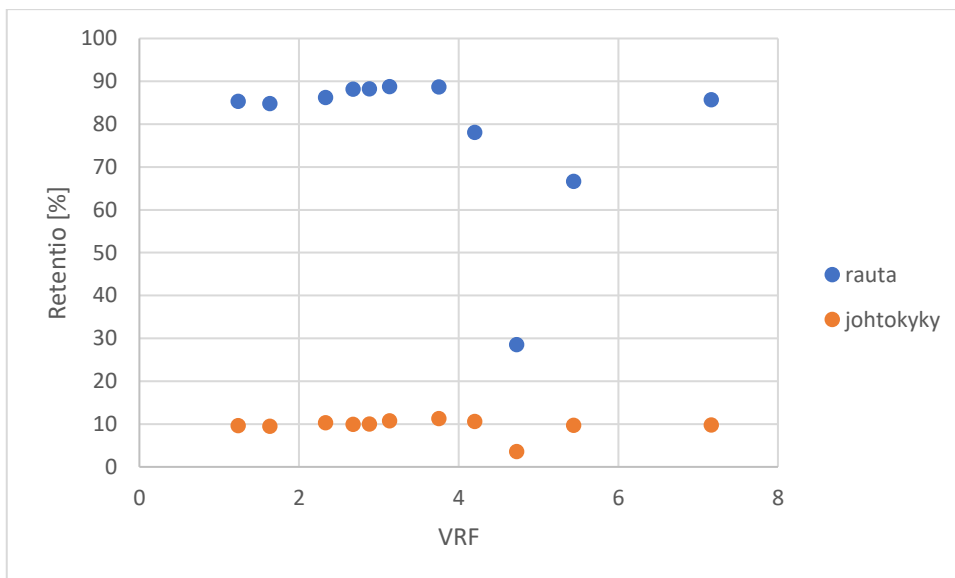
Kuva 8: Toisen suodatuksen permeabiliteetti tilavuuden vähennyskertoimen funktiona.

$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=30\text{ bar}$ ..



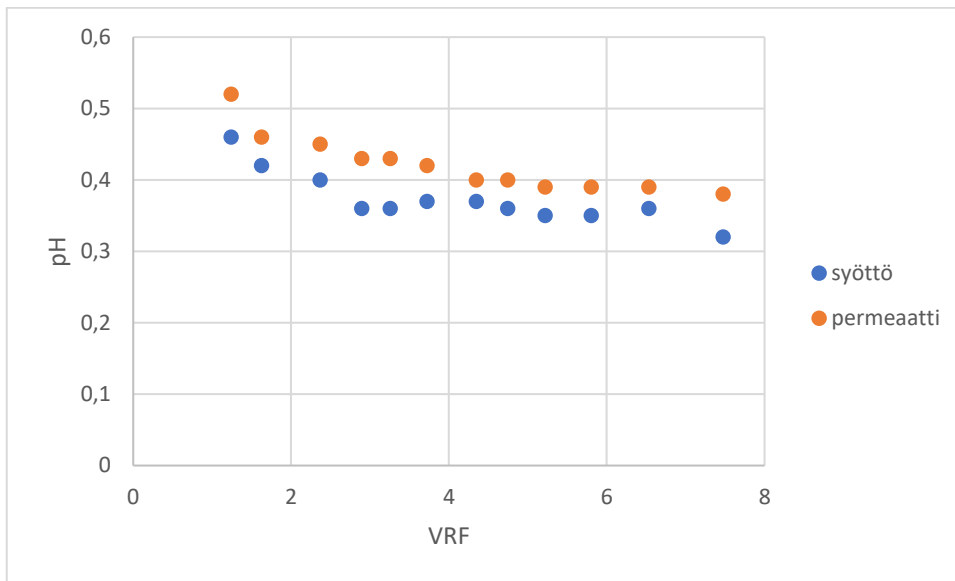


Kuva 9: Toisen suodatuksen membraanin permeabiliteetti puhtaalle vedelle ennen ja jälkeen suodatuksen.  $T=25\text{ °C}$ ,  $p=20\text{ bar}$ .



Kuva 10: Toisen suodatuksen retentiot.  $T=25\text{ °C}$ ,  $p=30\text{ bar}$ .

Johtokykyjen kautta laskettujen retentioiden heittelemisen kuvassa 12 johtuu luultavasti virheellisestä näytteiden otosta tai kontaminaatioista näytteissä, koska sama heittely toistuu kyseisille mittauspisteille retentiossa rautapitoisuuden suhteen.

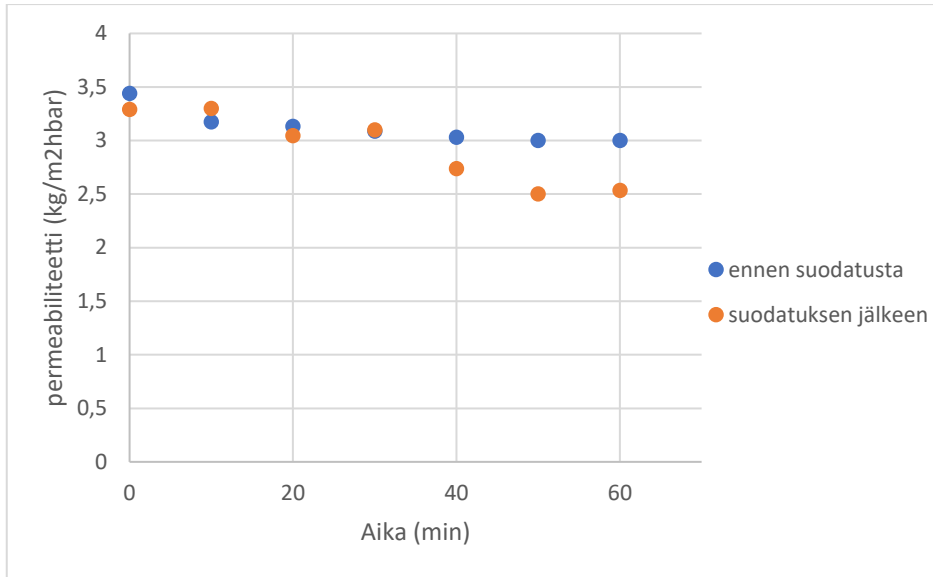


Kuva 11: Toisen suodatuksen pH:t.  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=30\text{ bar}$ .

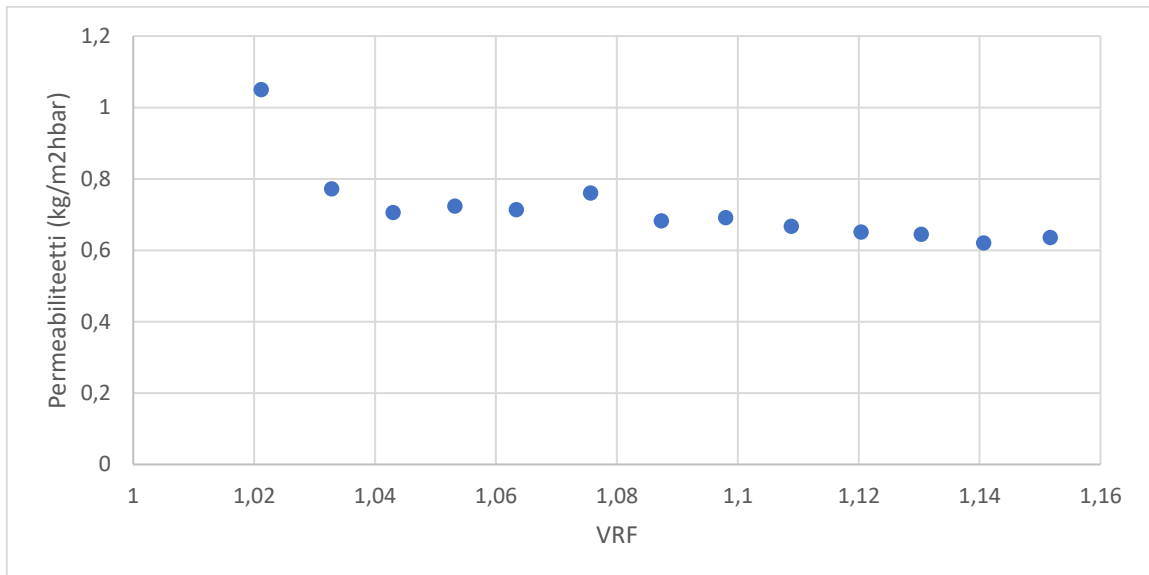
Toisessa suodatuksessa puhtaan veden permeaattivuot olivat kasvaneet suodatuksen jälkeen. Membraanin vaurioitumisesta tuskin oli kyse, sillä vuon kasvu oli suhteellisen pientä (useimmissa mittauspisteissä 5-10 %) sekä raudan retentio oli suhteellisen korkea, luotettavissa mittauspisteissä 60-90 %.

Kolmatta suodatusta (oksaalihappoliuos) edelsi ongelmia laitteiston kanssa. Membraanin kiinnitykseen tarkoitetun moduulin sisempi tiiviste oli niin kulunut, että moduulin kiristäminen aiheutti membraanin repeämisen kerta toisensa jälkeen. Kun tiiviste oli vaihdettu, oli määrä suorittaa tämä viimeinen suodatus. Suodatus sujui normaalisti ensimmäiset noin kolme tuntia paineessa 30 bar. Alhaisen vuon vuoksi kokeiltiin paineen nostamista 35 bar, jolloin membraani antoi periksi ja suodatus jouduttiin lopettamaan. Membraanin pettäminen havaittiin permeaattivuon kasvamisella huomattavan suureksi. On epäselvää, miksi membraani petti tässä paineessa, vaikka sille on ilmoitettu paineenkestoksi 40 bar. (AMS Technologies, 2018) Tästä suodatuksesta ei otettu näytteitä, koska permeaattia ei ollut vielä kertynyt membraanin periksiantamiseen mennessä suunniteltua ensimmäistä näytteenottohetkeä vastaavaa määrää (1 kg). Rautapitoisuus permeaatista ja syötöstä analysoitiin kuitenkin membraanin pettämisen jälkeen. Nämä tulokset ovat epäolennaisia, eikä niitä käsitellä tässä työssä, sillä membraanin pettäessä permeaattiasiaan pääsi sekoittumaan suodattamatonta syöttöliuosta. Kolmatta suodatusta

ei epäonnistumisesta huolimatta uusittu, koska jäljellä oli liian vähän aikaa suodattamiseen ja näytteiden analysoimiseen.



Kuva 12: Kolmannen suodatuksen puhtaan veden permeabiliteetti.  $T=25\text{ °C}$ ,  $p=20\text{ bar}$ .



Kuva 13: Kolmannen suodatuksen permeabiliteetti.  $T=25\text{ °C}$ ,  $p=30\text{ bar}$ .

## 5 Johtopäätökset

Työn tavoitteena oli tutkia rautaionin erotusta happamasta liuoksesta suodattamalla rautaa ja happoja nanosuodatuksella. Liuoksissa käytettiin samoja happoja kuin kaivannaisteollisuudessa tyypillisesti käytettävissä pesuliuoksissa: rikki-, typpi- ja oksaalihappoa. Rauta oli koeliuoksissa monenarvoisessa ionimuodossa, joten se oletettavasti pidättyisi hyvin konsentraattiin koetilanteen happamissa oloissa membraanin varauksen ollessa positiivinen.

Johtokyvyistä laskettu alhainen retentio (kuvat 7 ja 10) selittyy happojen kulkeutumisella permeaattiin. Liuokset olivat erilaisia ja ensimmäiseen liuokseen lisätyt monenarvoiset suolat selittävät osan tämän suodatuksen paremmasta retentiosta (20-22 % vrt. 2. suodatuksen 7-11%) johtokyvyn suhteen.

Onnistuneiden suodatusten tulosten perusteella voidaan päätellä, että toimivalla kokoonpanolla nanosuodatus voisi hyvinkin olla varteenotettava keino happojen ja metallionien talteen saamiseksi teollisessa tarkoituksessa.

Suodatuksissa käytetty membraani erotti rautaa liuoksista konsentraattiin korkealla retentiolla (60-90%) hapon mennessä kalvon läpi. Työn tarkoitus, raudan ja hapon erottaminen toisistaan, toteutui.

Tutkimusta tarvittaisiin pidempikestoisessa suodatuksessa membraanin likaantumisen selvittämiseksi. Pitkäkestoisemmat suodatukset antaisivat tietoa myös membraanin kestävydestä. Likaantumista arvioitiin tässä työssä ainoastaan puhtaan veden permeabiliteetin muutoksen kautta. Likaantumista havaittiin jonkin verran sen vaikuttaessa permeabiliteettiin 1. ja 3. suodatuksessa. Esimerkiksi mikroskooppisin menetelmin membraania tutkittaessa olisi saatu tietoa suodatuksissa tapahtuneen likaantumisen tyypeistä. Suodatuksen energiankulutuksesta tarvittaisiin tutkimusta, jotta selviäisi, saataisiinko haluttuja komponentteja konsentroitua tarpeeksi verrattuna suodatuksen kustannuksiin.

## 6 Lähteet

AMS Technologies, 2018. Data sheets [verkkodokumentti]. [Viitattu 10.2.2018] saatavilla:  
<http://www.amsmembrane.com/index.php/en/products/data-sheets>

Van der Bruggen B., Mänttari M., Nyström M., 2008. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation and Purification Technology*, 63. 251-263

Kaleva, 2018. Malminetsintä kasvaa Suomessa: investointi kasvoi 50 prosenttia vuonna 2017 [verkkodokumentti]. [Viitattu 30.3.2018] saatavilla:  
<http://www.kaleva.fi/uutiset/kotimaa/malminetsinta-kasvaa-suomessa-investointi-kasvoi-50-prosenttia-vuonna-2017/788572/>

Kauppila P., Räisänen M. L., Myllyoja S., 2011. Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. *Suomen ympäristö*, 29. 17, 19, 24, 29-31, 34, 37, 73

Luo J., Wan Y., 2013. Effects of pH and salt on nanofiltration – a critical review. *Journal of Membrane Science*, 438. 20

Van der Merwe I.W., 1998. Application of nanofiltration in metal recovery. *The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, November/December 1998. 339

Minnesota Rural Water Association (MRWA), 2005. Membrane Filtration.[verkkodokumentti]. [Viitattu 8.2.2018] 10-11 saatavilla:  
<https://www.mrwa.com/WaterWorksMnl/Chapter%2019%20Membrane%20Filtration.pdf>

Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N., 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination* 356. 245

Mulder M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Kluwer Academic Publishers. Alankomaat. 7, 12-13, 17, 23, 53, 264, 282, 297, 261, 416-417, 553

Pohjois-Suomen aluehallintovirasto, 2013. Lupapäätös nro 72/20013/1. Kittilän kaivoksen toiminnan laajentaminen ja ympäristö- ja vesitalousluvan tarkistaminen. 25 saatavilla:  
[http://www.avi.fi/documents/10191/56958/psavi\\_paatos\\_72\\_2013\\_1-2013-06-26.pdf/68dd28c2-8036-4107-9b17-01c0c5c87b76](http://www.avi.fi/documents/10191/56958/psavi_paatos_72_2013_1-2013-06-26.pdf/68dd28c2-8036-4107-9b17-01c0c5c87b76)

Puustinen K., 2003. Suomen kaivosteollisuus ja mineraalisten raaka-aineiden tuotanto vuosina 1530-2001. 30

Pöyry, 2012. Kittilän kaivoksen laajennuksen YVA-selostus. Agnico Eagle Finland, 2012. 30-32 [verkkodokumentti] [Viitattu 15.2.2018] saatavilla: [http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi\\_luvat\\_ja\\_ymparistovaikutusten\\_arviointi/Ymparistovaikutusten\\_arviointi/YVA\\_hankkeet/AgnicoEagle\\_Finland\\_Oy\\_Kittilan\\_kaivoksen\\_laajennus\\_Kittila](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Ymparistovaikutusten_arviointi/YVA_hankkeet/AgnicoEagle_Finland_Oy_Kittilan_kaivoksen_laajennus_Kittila)

Peeva L.G., Gibbins E., Luthra S.S., White L.S., Stateva R.P., Livingston A.G., 2004, Effect of concentration polarisation and osmotic pressure on flux in organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 236, 2004. 133

Qin J.-J., Oo M.H., Lee H., Coniglio B., 2004. Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process. *Journal of Membrane Science*, 232, 2004. 153-159

Richards, L.A., Vuachere M., Schäfer A.I., 2010. Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis. *Desalination* 261, 2010. s. 331-337

Salmimies R., Mannila M., Kallas J., Häkkinen A., 2011. Acidic dissolution of magnetite: Experimental study on the effects of acid concentration and temperature. *Clays and Clay Minerals*, 59. 2011. 139-141

Salmimies R., 2012. Acidic Dissolution of Iron Oxides and Regeneration of a Ceramic Filter Medium. 1, 5

Savon Sanomat, 2012. Ympäristöjohtaja huolissaan veden uraanipitoisuudesta [verkkodokumentti]. [Viitattu 12.2.2018] saatavilla: <https://www.savonsanomat.fi/kotimaa/Ymp%C3%A4rist%C3%B6johtaja-huolissaan-veden-uraanipitoisuudesta/406094>

Smith J., 2015, Johannesburg. An Assessment of Ceramic Filtration for a Metallurgical Process. School of Chemical and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering and the Built Environment, University of Witwaterstrand 35, 40, 35

Subasinghe N., 2011. Gravity Concentration and Heavy Medium Separation. Kirjasta: Darling, Peter, 2011. *Mining Engineering Handbook*, 3. painos. 1507, 1512-1513

Synder Filtration, 2018. Membrane Materials: Organic V. Inorganic [verkkodokumentti]. [viitattu: 15.2.2018] saatavilla: <http://synderfiltration.com/learning-center/articles/introduction-to-membranes/membrane-materials-organic-inorganic/>

Teixeira M.R., Rosa M.J., Nyström M., 2005. The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science* 265, 160-166

Työ- ja elinkeinoministeriö. 2013. Suomi kestävän kaivannaisteollisuuden edelläkävijäksi – toimintaohjelma. 9, 10, 17

Zanbak C., 2013. Heap Leaching Technique in Mining Within the Context of Best Available Techniques (BAT). 11-12 saatavilla: <http://www.euromines.org/files/mining-europe/mining-techniques/batforheappleaching-feb2013-c.zanbak-euromines.pdf>

## Liite 1: Mittauspöytäkirja

Vesivuo ennen ensimmäistä suodatusta:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	vuo (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
10	10,3	19,95	24,1	61,8	3,10
20	9,9	20,18	23,9	59,4	2,94
30	10,4	20,4	24,2	62,4	3,06
40	10,3	20,09	24,4	61,8	3,08
50	10,5	20,17	24,2	63	3,12
60	10,3	20,28	24,1	61,8	3,05

Ensimmäinen suodatus:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	kertymä (kg)	teoreettinen kertymä	VRF	vuo (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
2,00	7,1	30	26,5		0,01	3,27	42,6	1,42
17,00	5,9	30	23,7		0,10	3,22	35,4	1,18
32,00	6,3	30,7	25		0,20	3,16	37,8	1,23
47,00	6,1	30,7	25,1		0,29	3,11	36,6	1,19
62,00	6,2	31,3	24,9		0,38	3,05	37,2	1,19
77,00	6	30,3	24,8		0,47	3,00	36	1,19
92,00	5,8	30,1	25,2		0,56	2,95	34,8	1,16
107,00	5,9	30,3	25,1		0,65	2,89	35,4	1,17
122,00	5,9	30,4	24,9		0,74	2,84	35,4	1,16
137,00	5,8	30,1	24,8		0,82	2,79	34,8	1,16
152,00	5,7	30,2	24,8		0,91	2,73	34,2	1,13
167,00	5,6	30,3	25,1	1	0,99	2,68	33,6	1,11
182,00	5,9	31,1	24,9		1,08	2,63	35,4	1,14
197,00	5,7	30,2	24,9		1,17	2,58	34,2	1,13
212,00	5,6	30,2	24,8		1,25	2,53	33,6	1,11
227,00	5,7	30,4	24,8		1,34	2,48	34,2	1,13
242,00	5,5	30,5	24,7		1,42	2,43	33	1,08



257,00	5,5	30,5	25,3	1,53	1,50	2,38	33	1,08
272,00	6	30,8	25	1,61	1,59	2,32	36	1,17
287,00	6	30,6	25		1,68	2,27	36	1,18
302,00	5,8	30,1	25		1,77	2,21	34,8	1,16
317,00	5,7	30,3	24,8		1,85	2,16	34,2	1,13
332,00	5,8	30,5	25	2	1,94	2,11	34,8	1,14
347,00	5,7	30,2	24,8		2,03	2,06	34,2	1,13
362,00	5,6	30,3	24,7		2,11	2,01	33,6	1,11
377,00	5,6	30,6	24,7		2,19	1,96	33,6	1,10
392,00	5,5	30,4	24,7		2,28	1,91	33	1,09
407,00	5,4	30,1	24,6		2,36	1,86	32,4	1,08
422,00	5,4	30	25,1		2,44	1,81	32,4	1,08
437,00	5,4	30,2	25		2,52	1,76	32,4	1,07
452,00	5,7	31,5	24,8		2,60	1,71	34,2	1,09
467,00	5,6	30,6	24,9		2,69	1,66	33,6	1,10
482,00	5,2	29,5	25		2,78	1,61	31,2	1,06
497,00	5,3	29,9	24,9		2,85	1,56	31,8	1,06
512,00	5,3	30,1	25	3	2,93	1,51	31,8	1,06
527,00	5,3	30,4	25		3,01	1,47	31,8	1,05
542,00	5,2	30,5	24,9		3,08	1,42	31,2	1,02
557,00	5,1	30	24,9		3,16	1,37	30,6	1,02
572,00	5,1	30	24,7		3,24	1,33	30,6	1,02
587,00	5	30,5	24,7		3,31	1,28	30	0,98
602,00	5	30,5	24,7		3,39	1,24	30	0,98
617,00	4,9	30,1	24,7		3,46	1,19	29,4	0,98

632,0 0	5,1	30,8	24,9		3,54	1,145	30,6	0,99
647,0 0	5,4	31	27,6		3,62	1,10	32,4	1,05
662,0 0	5,3	29,3	28,2		3,70	1,05	31,8	1,09
647,0 0	5,4	31	27,6		3,62	1,10	32,4	1,05

Vesivuo ensimmäisen suodatuksen jälkeen:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	vuokerto (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
10	8,6	20,5	25,3	51,6	2,52
20	8,6	21,2	24,5	51,6	2,43
30	8	20,2	24,4	48	2,38
40	8,1	20,6	24,4	48,6	2,36
50	7,8	21	24,4	46,8	2,23
60	7,7	19,5	24,5	46,2	2,37

Vesivuo ennen toista suodatusta:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	kertymä (g)	vuokerto (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
0	11,5	19,47	25,1	14	69	3,54
10	10,5	19,45	24,2	122	63	3,24
20	9,6	19,48	24,1	218	57,6	2,96
30	8,6	19,45	23,8	323	51,6	2,65
40	10,6	19,44	23,8	410	63,6	3,27
50	10,6	19,46	23,8	516	63,6	3,27
60	9,9	19,44	23,8	597	59,4	3,06

Vesivuo toisen suodatuksen jälkeen:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	kertymä (g)	vuokerto (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
0	13,3	20,1	22,3	0	79,8	3,97
10	11,8	20	24	100	70,8	3,54
20	11,7	20,4	24	213	70,2	3,44
30	12,2	19,9	24	325	73,2	3,68
40	10	19,9	24	435	60	3,02

50	13	19,9	23,7	550	78	3,92
60	10,7	20,1	23,6	650	64,2	3,19

Toisen suodatuksen mittausdata:

aika (min)	kertymät ahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	kertymä (g)	kertymätahdin keskiarvot	VRF	vuokeskivuo (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
0	18,5	30,7	24,2	11	11,32	7,15	67,92	2,21
15	9,4	30,05	23,7	219	9,6	6,86	57,6	1,92
30	8,4	29,8	23,5	388	9,74	6,63	58,44	1,96
45	9,4	30,3	23,6	531	10,08	6,43	60,48	2,00
60	10,9	30,2	24	707	10,4	6,19	62,4	2,07
75	9,9	29,9	23,8	867	9,8	5,97	58,8	1,97
90	10,1	30,3	24,2	1002	10	5,78	60	1,98
105	10,1	30,5	24	1167	10,02	5,56	60,12	1,97
120	11	31,1	24	1325	10,02	5,34	60,12	1,93
135	7,9	30,5	23,6	1452	9,98	5,16	59,88	1,96
150	10,9	30,6	24	1604	10,42	4,95	62,52	2,04
165	10,2	30,9	24	1740	10,04	4,77	60,24	1,95
180	10,1	30	23,7	1874	10,06	4,58	60,36	2,01
195	10,8	30,8	24	2013	10,06	4,39	60,36	1,96
210	10,1	29,7	24	2160	9,96	4,19	59,76	2,01
225	9	29,9	23,8	2302	9,46	3,99	56,76	1,90
240	10,3	30,3	23,6	2427	9,5	3,82	57	1,88
255	10,1	29,5	23,8	2567	9,32	3,62	55,92	1,90
270	10,3	29,9	23,8	2700	9,28	3,44	55,68	1,86
285	7,6	30,6	23,8	2837	9,06	3,25	54,36	1,78
300	9,2	30,6	23,4	2966	9,14	3,07	54,84	1,79
315	9,4	30,4	23,4	3160	9,2	2,81	55,2	1,82
330	9,9	31,6	23,7	3255	9,12	2,68	54,72	1,73
345	9,2	30,8	23,7	3391	8,62	2,49	51,72	1,68
360	8	30,2	24,1	3537	8,44	2,29	50,64	1,68
375	9,5	29,6	24,1	3681	8,7	2,09	52,2	1,76
390	9	30,3	23,9	3810	9,06	1,91	54,36	1,79
405	7,4	29,8	22,9	3958		1,71	44,4	1,49
420	8,3	30,3	18,4	4096		1,52	49,8	1,64
435	9,3	30,1		4240		1,32	55,8	1,85
450	11,3	29,8		4470		1	67,8	2,28

Vesivuo ennen kolmatta suodatusta:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	kertymä (g)	vuokerto (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
0	11,7	20,4	23,7	10	70,2	3,44
10	10,9	20,6	23,7	118	65,4	3,17
20	10,6	20,3	23,8	223	63,6	3,13
30	10,5	20,4	23,8	327	63	3,09
40	10,3	20,4	23,6	429	61,8	3,03
50	10,2	20,4	23,7	530	61,2	3
60	10,1	20,2	23,8	630	60,6	3

Kolmannen suodatuksen mittausdata:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	kertymä (g)	VRF	vuokerto (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
0	5,3	30,3	23,2	116	1,13	31,8	1,05
15	4	31,1	23,5	178	1,12	24	0,77
30	3,6	30,6	23,4	231	1,10	21,6	0,71
45	3,7	30,7	23,4	283	1,09	22,2	0,72
60	3,7	31,1	23,4	334	1,08	22,2	0,71
75	3,8	30	23,4	394	1,07	22,8	0,76
90	3,5	30,8	23,5	450	1,06	21	0,68
105	3,5	30,4	23,5	500	1,05	21	0,69
120	3,4	30,6	23,3	550	1,04	20,4	0,67
135	3,2	29,5	23,4	602	1,03	19,2	0,65
150	3,2	29,8	23,4	646	1,02	19,2	0,64
165	3,1	30	23,4	691	1,01	18,6	0,62
180	3,2	30,2	23,5	738	1	19,2	0,64

Kolmannen suodatuksen jälkeinen vesivuo:

aika (min)	kertymätahti (g/min)	paine (bar)	lämpötila (°C)	kertymä (g)	vuokerto (kg/m <sup>2</sup> h)	permeabiliteetti (kg/m <sup>2</sup> hbar)
0	10,8	19,7	27	0	64,8	3,29
10	11	20	23,9	90	66	3,3
20	10,2	20,1	24	194	61,2	3,04
30	10,9	21,1	23,7	294	65,4	3,10

40	9,4	20,6	23,6	392	56,4	2,74
50	8,3	19,9	23,7	482	49,8	2,50
60	8,4	19,9	23,7	565	50,4	2,53

Johtokyvyt ja pH:t 1. suodatuksen permeaatissa:

Näyte (kg)	Johtokyky (mS/cm)	pH
1	90,64	0,78
2	99,9	0,75
3	104,6	0,71
3,4	107,3	0,7
3,5	108,8	0,7
3,6	110,4	0,68
3,7	114,3	0,7

Johtokyvyt ja pH:t 1. suodatuksen syötössä:

Näyte (kg)	Johtokyky (mS/cm)	pH
1	117,5	0,63
2	125,1	0,6
3	132,6	0,58
3,4	137,5	0,57
3,5	138,4	0,56
3,6	139,9	0,55
3,7	143,3	0,55

Johtokyvyt ja pH:t 2. suodatuksen permeaatissa:

Näyte (kg)	Johtokyky (mS/cm)	pH
1	180	0,52
2	188,3	0,46
3	195,2	0,45
3,4	197,9	0,43
3,6	201,7	0,43
3,8	202,4	0,42
4	201,6	0,4
4,1	207,7	0,4
4,2	220,8	0,39
4,3	211,1	0,39
4,4	212,2	0,39
4,5	216,7	0,38

Johtokyvyt ja pH:t 2. suodatuksen syötössä:

Näyte (kg)	Johtokyky (mS/cm)	pH
1	199,2	0,46
2	208	0,42
3	217,6	0,4
3,4	219,7	0,36
3,6	224,1	0,36
3,8	226,8	0,37
4	227,2	0,37
4,1	232,2	0,36
4,2	228,9	0,35
4,3	233,8	0,35
4,4	235,2	0,36
4,5	231,7	0,32

Raudan konsentraatio 1. suodatuksessa:

Näyte (kg)	Permeaatti	Konsentraatti	Raudan retentio
1	12,03	96,69	0,88
2	31,18	125,43	0,75
3	30,91	150,91	0,780
3,4	32,81	156,45	0,79
3,5	33,30	167,61	0,80
3,6	34,78	166,58	0,79
3,7	37,98	173,55	0,78

Raudan konsentraatio 2. suodatuksessa:

Näyte (kg)	Permeaatti	Konsentraatti	Raudan retentio
1	7,33	49,78	0,85
2	9,34	61,30	0,85
3	11,45	82,95	0,86
3,4	13,55	114,24	0,88
3,6	13,94	118,42	0,88
3,8	15,20	134,98	0,89
4	16,29	143,27	0,89
4,1	34,01	154,80	0,78
4,2	119,18	166,76	0,29
4,3	58,58	175,54	0,67
4,4	27,72	193,47	0,86
4,5	26,89	207,71	0,87

Rotametrin massavirtaustaulukko virtausnopeuden laskentaa varten:

<b>Pikkunano rotametritaulukko massavirralle</b>			
<b>Virtauskanavan poikkimitat: 1mm*26mm</b>			
Rotameter %	mass	time	
-	g	s	
0	0	0	0
10	3418,5	60	
20	4884,575	60	
30	7172,4	60	
40	9391,8	60	