



SAVONIA

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

NANOSUODATUKSEN SOVELTUVUUS SULFAATIN POISTOON KAIVOSVESISTÄ

TEKIJÄ:

Eveliina Keski-Rauska

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala			
Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma			
Työn tekijä Eveliina Keski-Rauska			
Työn nimi Nanosuodatuksen soveltuvuus sulfaatin poistoon kaivosvesistä			
Päiväys	10.02.2021	Sivumäärä/Liitteet	28
Toimeksiantaja Savonia-ammattikorkeakoulu			
Tiivistelmä Opinnäytetyössä tutkittiin nanosuodatusta, joka on suhteellisen uusi kalvosuodatustekniikka. Opinnäytetyön tavoitteena oli tutustua nanosuodatuksen ja sen mahdolliseen käyttöön sulfaatin poistoon kaivosvesistä. Opinnäytetyön tavoitteena oli myös tunnistaa sopiva nanosuodatin sulfaatin poistoon sekä kokeellisen osion avulla tarkkailla nanosuodattimen toimintaa. Opinnäytetyö toteutettiin pääasiassa kirjallisuustutkielmalla etsien tietoa internetistä ja kirjoista nanosuodattimista ja sulfaateista. Kirjallisuustutkielman perusteella kokeelliseen osioon valittiin soveltuva nanosuodatin, jonka jälkeen laboratoriossa testattiin nanosuodattimen toimintaa käytännössä ja tarkkailtiin sulfaatin poistoa erilaisilla ajoparametreilla. Kokeet suoritettiin 10 ja 20 barin käyttöpaineissa, joissa permeaattin menevä veden määrä vaihteli. Sulfaatin poiston lisäksi kokeissa tarkkailtiin nitraattitypen, ammoniumtypen ja kokonaistypen pitoisuuksia. Laboratoriossa tehtyjen kokeiden perusteella nanosuodatus soveltuu sulfaatin poistoon kaivosvedestä. Kaivosvedessä oli sulfaattia noin 1800 mg/l ja suodatuksella veden sulfaattipitoisuus saatiin parhaimmillaan 2 mg/l. Kokeet olivat kuitenkin lyhytaikaisia eikä esimerkiksi nanosuodattimen kulumisen tullut ilmi suoritetuissa suodatuskokeissa. Kaivosveden esikäsittely oli tarpeellista suorittaa, jotta veden laatu oli tarpeeksi hyvälaatuista nanosuodattimelle. Jotta nanosuodattimen toimintaa sulfaatin poistossa voisi arvioida paremmin olisi tarpeen suorittaa pitempiäaikaisempia suodatuskokeita, jotta nanosuodattimen kulumista ja käyttäytymistä voitaisiin todeta.			
Avainsanat Nanosuodatus, sulfaatti, kaivosvesi, kalvosuodatus			

Field of Study Technology, Communication and Transport	
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology	
Author Eveliina Keski-Rauska	
Title of Thesis The removal of sulphate from mine water with nanofiltration	
Date 10.02.2021	Pages/Appendices 28
Client Organisation Savonia University of Applied Sciences	
Abstract <p>The thesis was commissioned by Savonia University of Applied Sciences. The subject of the thesis is nanofiltration which is a relatively new membrane technology. The aim of the thesis was to research nanofiltration and its possible use in the removal of sulphate from mine water. Also, one of the aims of the thesis was to recognize suitable nanofiltration for the removal of sulphate and the experimental part of the thesis was conducted to observe how the chosen nanofiltration worked.</p> <p>The thesis was mainly implemented as a literature research. Based on the literature research an applicable nanofiltration was chosen for the experimental part of the thesis where the removal of sulphate was monitored in different operational parameters. The experimental part of the thesis was conducted in 10 and 20 bar pressures in which the portion of the water going to permeate was alternated. In addition to the removal of sulphate, the concentrations of nitrate nitrogen, ammonium nitrogen and total nitrogen were monitored.</p> <p>Based on the tests performed in the laboratory and literature research, nanofiltration is suitable for the removal of sulphate from mine water. At best the sulphate concentrations in the filtered water were 2 mg/l in laboratory tests. However, the tests were short term and fouling was not observed in the tests. The pre-treatment of the mine water was necessary to guarantee good quality water to the nanofiltration. Long-term tests should be carried to evaluate better the operation of nanofiltration in the removal of sulphate.</p>	
Keywords Nanofiltration, sulphate, mine water, membrane technology	

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	6
2	KALVOSUODATUKSEN PÄÄPERIAATTEET	7
2.1	Kalvosuodatusprosessi	7
2.2	Kalvosuodattimet	7
3	NANOSUODATUS.....	9
3.1	Nanosuodatuksen erotusmekanismit	9
3.2	Nanosuodattimien materiaalit	10
3.2.1	Polymeerikalvot.....	10
3.2.2	Keraamiset kalvot.....	11
3.2.3	Mixed Matrix kalvot	11
3.3	Nanosuodattimien käyttökohteet.....	12
3.4	Ongelmat nanosuodattimia käytettäessä	12
3.5	Antiskalanttien käyttö nanosuodattimien kanssa	13
4	SULFAATTI KAIVOSTEOLLISUUDESSA JA SEN VAIKUTUKSET YMPÄRISTÖÖN.....	14
4.1	Sulfaatti kaivoksissa	14
4.2	Kaivosvesien käsittely.....	14
4.3	Sulfaatin ympäristövaikutukset.....	15
4.4	Sulfaatin vaikutukset ihmisille	15
5	KAIIVOSVEDEN NANOSUODATUKSKOKEET SAVONIAN YMPÄRISTÖTEKNIIKAN LABORATORIOSSA	16
5.1	Suodatettava vesi	17
5.2	Veden esisuodatus	17
5.3	Nanosuodatin	18
5.4	Koesuunnitelma	19
5.5	Tulokset	19
5.5.1	10 barissa suoritettut kokeet.....	20
5.5.2	20 barissa suoritettut kokeet.....	22
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	24
7	POHDINTA.....	26
	LÄHTEET	27

KUVALUETTELO

KUVA 1. Kalvosuodatusprosessin toimintaperiaate (Tchobanoglous ym. 2014, 1181)	7
KUVA 2. Nanosuodattimen toimintaperiaate (Oltremare julkaisuaika tuntematon)	9
KUVA 3. Nanosuodattimien kalvomateriaalit (Yang ym. 2019)	10
KUVA 4. Thin-Film Composite nanosuodattimen kalvorakenne (Yang ym. 2019).....	11
KUVA 5. Laboratoriokokeissa käytetyt esisuodattimet (Keski-Rauska 2020, CC BY-SA).....	18
KUVA 6. Filmtechin NF270-4040 nanosuodatin (Keski-Rauska 2020, CC BY-SA)	19
KUVA 7. Yksinkertaistettu PI-kaavio laboratoriossa suoritetuista kokeista	19
KUVA 8. Sulfaattipitoisuudet suodatuksen jälkeen (10 bar)	21
KUVA 9 Sakkaa rejektinäytteen pinnalla, 10 barin kokeesta, kun vedestä 70% meni permeaattiin (Keski-Rauska 2020, CC BY-SA)	21
KUVA 10. Ammoniumtyppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (10 bar).....	22
KUVA 11. Nitraattityppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (10 bar)	22
KUVA 12. Sulfaattipitoisuudet nanosuodatuksen jälkeen (20 bar)	23
KUVA 13. Ammoniumtyppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (20 bar).....	24
KUVA 14. Nitraattityppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (20 bar)	24
KUVA 15. Sulfaatin jakautuminen permeaatin ja rejektin välillä eri paineissa	25

1 JOHDANTO

Opinnäytetyössä tarkastellaan nanosuodatuksen soveltuvuutta sulfaatin poistoon kaivosvesistä. Työ toteutetaan pääasiassa kirjallisuustutkielmana, jossa tutustutaan nanosuodattimiin ja niiden toimintaperiaatteisiin. Kirjallisuustutkielman lisäksi toteutetaan kokeellinen laboratorio-osio, jonka tarkoituksena on löytää soveltuva suodatin sulfaatin poistoon ja soveltuvat ajoparametrit. Laboratorio-osiossa tarkkaillaan sulfaatin poistumista vedestä, jonka lisäksi myös nitraattitypen, ammoniumtypen ja kokonaistypen määrää rejektissä ja permeaatissa tarkkaillaan.

Kaivosvedet käsitellään yleensä kalkilla, jolloin vedestä saadaan saostettua metalleja ja sulfaatti saostuu kipsinä 1600-2000 mg/l tasolle. Veden sisältämää sulfaattipitoisuutta ei kuitenkaan saada tarpeeksi alhaiseksi, jottei ympäristölle aiheudu vahinkoa. Kaivosteollisuuden ympäristölupaehtojen kiristyessä kaivosten on löydettävä uusia teknologioita kaivosvesien käsittelyyn, jotta välttyttäisiin sulfaatin aiheuttamista haittavaikutuksista vesistöihin ja maaperään.

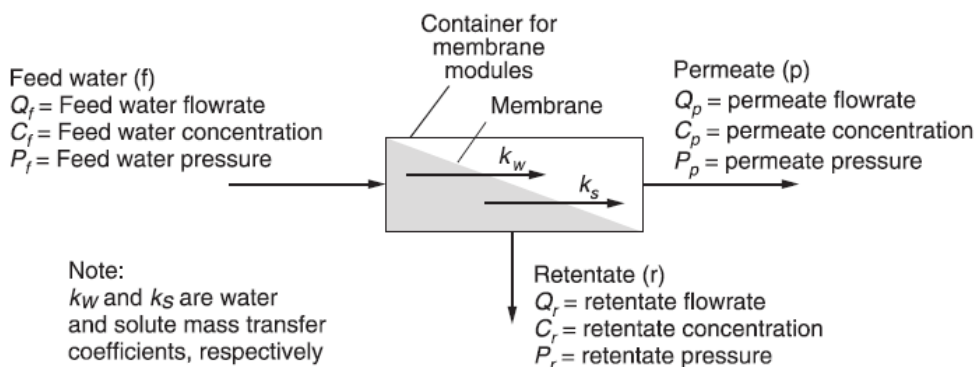
Lupaava tapa käsitellä kaivosvedet on suodattaa vedet nanosuodattimilla, jotka pystyvät poistamaan sulfaattia vedestä tehokkaasti. Nanosuodattimia käytetään erityisesti niiden ioniselektiivisyyden vuoksi, jonka lisäksi ne ovat kustannustehokkaampia käänteisosmoosin verrattuna johtuen alhaisemmasta operointipaineesta. Nanosuodattimia käytettäessä yleinen ongelma on nanosuodattimen kalvon tukkeutuminen.

2 KALVOSUODATUKSEN PÄÄPERIAATTEET

Kalvosuodatus on yksi uusimmista vedenkäsittelyprosesseista, jota käytetään juoma- ja jätevedenkäsittelyssä sekä teollisuuden eri sovelluksissa. Membraani eli kalvo on ohut kerros puoliläpäisevää materiaalia, jonka tarkoituksena on erottaa pienhiukkasia sekä liuenneita aineita nesteestä.

2.1 Kalvosuodatusprosessi

Kalvosuodatusprosessissa vesi ohjataan kalvon läpi paineen avulla. Permeaatti eli suodos on se osa vedestä, joka läpäisee suodatintimen, kun taas retentaatti, eli rejekti, on se osa vedestä, joka ei läpäise suodatinta. Kuvassa 1 on esitetty yleisidea kalvosuodatintimen toimintaperiaatteesta. Kalvosuodatusprosesseissa molemmat, rejekti tai permeaatti, tai jompikumpi, voivat olla haluttu lopputuote riippuen sovelluksesta mihin suodatinta käytetään.



KUVA 1. Kalvosuodatusprosessin toimintaperiaate (Tchobanoglous ym. 2014, 1181)

2.2 Kalvosuodattimet

Kalvosuodattimet jaetaan neljään eri ryhmään kalvon huokoskoon mukaan: käänteisosmoosi, nanosuodatus, ultrasuodatus ja mikrosuodatus. Kalvon valintaperusteita ovat muun muassa poistettavien partikkelien koko ja poistettavat epäpuhtaudet. Taulukko 1 on esitetty erilaisten suodattimien tyypillinen toiminta-alue, huokoskoko, epäpuhtaudet, joita suodattimet poistavat sekä erotustekniikka.

Mikrosuodatus ja ultrasuodatus ovat paineohjattuja prosesseja, joiden erotuskyky perustuu seulomiseen partikkelien koon mukaan, joten ne eivät erota liuenneita aineita tai ioneja nesteestä (Tchobanoglous ym. 2014, 1183). Mikrosuodatusta voidaan käyttää esimerkiksi sameiden vesien käsittelyyn tai orgaanista ainesta sisältävien vesien käsittelyyn. Ultrasuodatuksella vedestä voidaan poistaa esimerkiksi proteiineja, väriaineita ja bakteereita. Nanosuodatuksen ja käänteisosmoosin

verrattuna mikro- ja ultrasuodatus ovat edullisempia johtuen alhaisemmasta käyttöpaineesta. Mikro- ja ultrasuodatusta voidaan käyttää veden esikäsitteilyyn ennen nanosuodatusta ja käänteisosmoosia. (Environmental and Water Resources Institute 2012, 42.)

Käänteisosmoosi ja nanosuodatus ovat myös paineohjattuja prosesseja, jossa hyödynnetään diffuusiota liuenneiden epäpuhtauksien erottamiseen. Käänteisosmoosi ja nanosuodatus poistavat myös pienhiukkasia, mutta puoliläpäisevän kalvon vuoksi ne voivat tukkeutua helposti. Nanosuodatusta käytetään yleensä veden pehmentämiseen tai desinfiointiin sivutuotteiden poistoon. Käänteisosmoosia käytetään esimerkiksi suolojen poistoon. (Environmental and Water Resources Institute, 42.)

TAULUKKO 1. Erilaiset suodatinteknologiat (Tchobanoglous ym. 2014, 1183 ; Bergman 2007, 5)

Suodatinteknologia	Toiminta-alue (μm)	Kalvon huokoskoko	Suodattimen poistamat epäpuhtaudet	Erotustekniikka
Mikrosuodatus	0,07-2,0	0,05-10 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Bakteerit - sameus, - epäorgaaniset saostumat 	seulonta
Ultrasuodatus	0,008-0,2	0,001-0,05 μm	<ul style="list-style-type: none"> - Kaikki mikrosuodatuksen poistamat epäpuhtaudet - virukset - isot makromolekyylit 	seulonta
Nanosuodatus	0,0009-0,01	< 2.0nm	<ul style="list-style-type: none"> - Divalentit ionit - veden kovuus - jotkut monovalenttiset ionit - liuennut orgaaninen hiili - väri 	diffuusio, hylkiminen, seulonta
Käänteisosmoosi	0,0001-0,002	< 1.0 nm	<ul style="list-style-type: none"> - Kaikki nanosuodatuksen puhdistamat epäpuhtaudet - monovalenttiset ionit 	Diffuusio, hylkiminen

3 NANOSUODATUS

Nanosuodatus jää suorituskyvyltään ultrasuodatuksen ja käänteisosmoosin väliin ja nanosuodatusta saatetaan kutsua löysäksi käänteisosmoosiksi tai matalapaineiseksi käänteisosmoosiksi.

Nanosuodatus on kuitenkin edullisempi vaihtoehto käänteisosmoosiin verrattuna alhaisemman energiankulutuksen vuoksi.

Nanosuodattimia käytetään yleensä 5-30 barin paineessa ja nanosuodatuksessa on mahdollista erottaa molekyylejä, joiden koko on alle 2 nm (Silva 2018).

Nanosuodattimissa on tiukemmat käyttörajoitukset, kuin mikro- ja ultrasuodatuksessa.

Nanosuodattimien SDI-luvun, eli Silt Density Index- luvun tulee olla alle 5. SDI-luku kuvaa nesteen sisältämän kiintoaineen aiheuttamaa kalvon tukkeutumispotentiaali, eli sillä ei kuvata partikkelien määrää (Lenntech, julkaisuaika tuntematon).

Nanosuodattimien kalvoilla on yleensä negatiivinen pintavarauks neutraalissa pH:ssa. Pintavarauksella on tärkeä rooli kuljettamismekanismeissa ja kalvon erotusprosesseissa (Filtration Separation 2009).

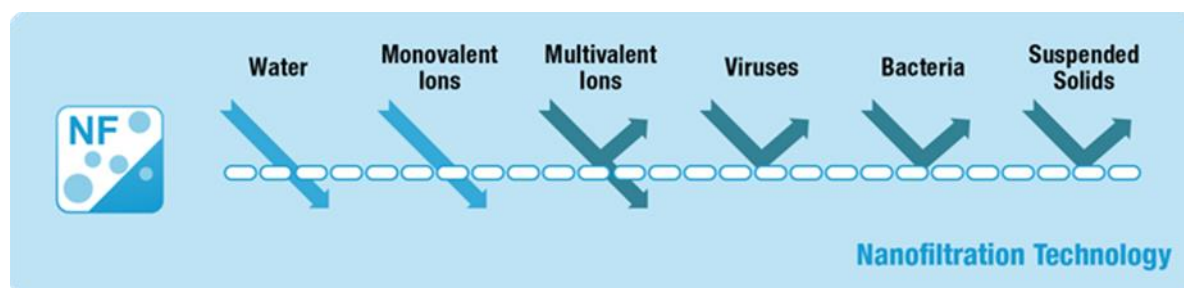
3.1 Nanosuodatuksen erotusmekanismit

Nanosuodatuksessa liuenneet ionit liikkuvat diffuusion, konvektion ja sähkömigraation avulla.

Nanosuodattimien toimintaan vaikuttavat sekä partikkelin varaus, että hiukkaskoko.

Nanosuodattimessa kolloideille ja isoille molekyyleille fysikaalinen seulonta on pääasiallinen poistomekanismi. Ioneille ja molekyylipainoltaan pienille hiukkasille diffuusio ja kalvon varaus vaikuttavat enemmän erotusprosessissa. (Shon, Phuntsho, Chaudhary, Vigneswaran & J. Cho 2013.)

Nanosuodattimien huokosten pienen koon ansiosta kalvo hylkii liuenneita aineita, joilla ei ole varausta, kun taas kalvonpinnan elektrostaattiset ominaisuudet päästävät monovalenttiset ionit, kuten Na^+ , kulkemaan kalvon läpi samalla pidättäen multivalenttiset ionit, kuten SO_4^{2-} , tehokkaasti (Kuva 2) (IIT Guwahati 2020)



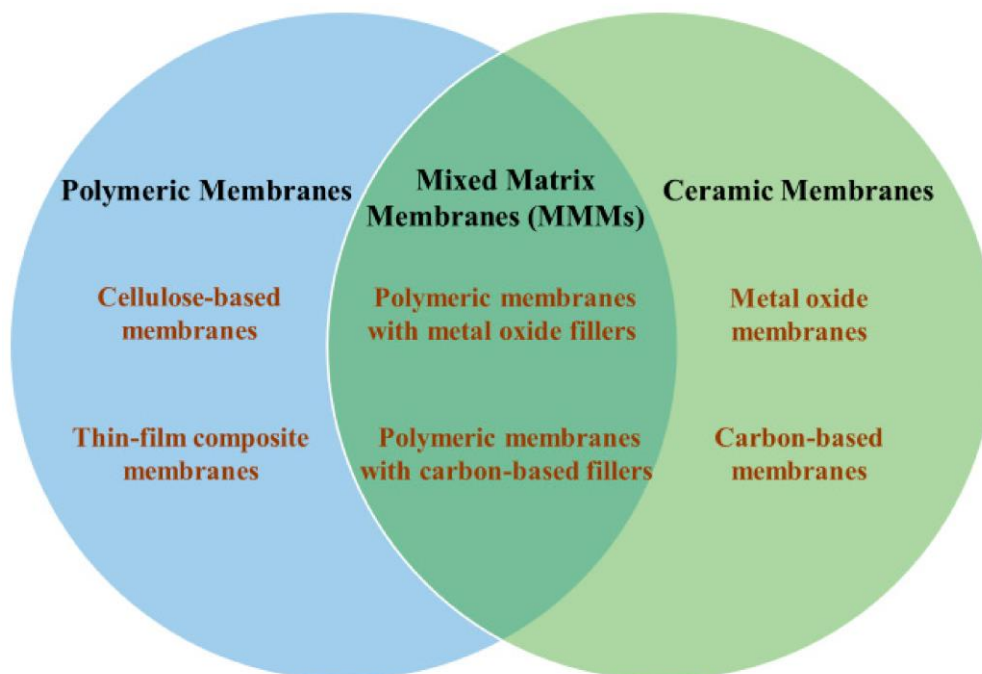
KUVA 2. Nanosuodattimen toimintaperiaate (Oltremare julkaisuaika tuntematon)

Nanosuodatuksen seulontavaikutus perustuu partikkelin ja suodattimien huokosen halkaisijan kokoeroon. Nanosuodattimen huokoskoko kuvataan cut-off- arvolla, joka kuvaa pienimmän molekyylin molekulaarista painoa, jonka kulku voidaan estää 90% kalvon päällyskalvon avulla.

Tyypillisesti nanosuodattimen kalvon cut off- arvo on 150-500 Daltonia riippuen molekulaarisesta rakenteesta. (Emis 2010.)

3.2 Nanosuodattimien materiaalit

Nanosuodattimien materiaaleina käytetään useita eri materiaaleja, joista erilaiset polymeerit ovat yleisimpiä, johtuen niiden alhaisesta kustannuksesta ja hyvästä suorituskyvystä. Polymeeriset suodattimet voidaan jakaa kahteen eri luokkaan, selluloosapohjaisiin ja Thin Film Composite-suodattimiin. Muita nanosuodattimien materiaaleja ovat erilaiset keraamiset materiaalit sekä "Mixed Matrix kalvo", jossa yhdistyy polymeeripohjaisten ja keraamisten kalvojen ominaisuuksia (Kuva 3). (Yang ym. 2019.)



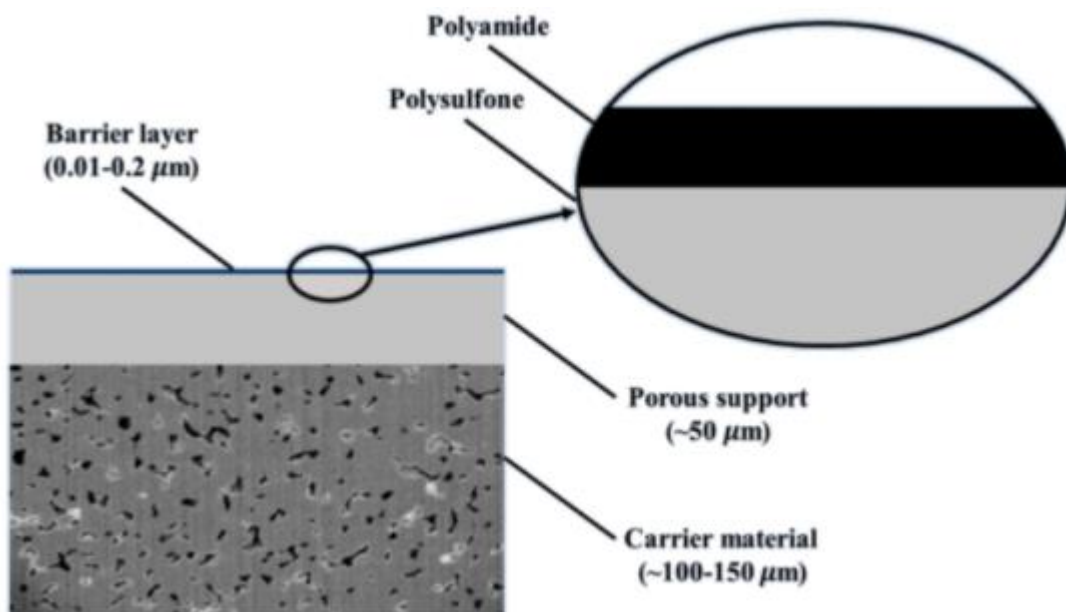
KUVA 3. Nanosuodattimien kalvomateriaalit (Yang ym. 2019)

3.2.1 Polymeerikalvot

Selluloosapohjaiset kalvot valmistetaan yleensä selluloosa-asetaatista, selluloosadiasetaatista tai selluloosatriasetaatista. Selluloosapohjaiset kalvot ovat yleensä tasomaisia tai putkimaisia suodattimia. (Yang ym. 2019.)

Thin-Film Composite-suodattimien rakenne muodostuu ohuesta valikoivasta sulkukerroksesta, jonka alla on huokoinen tukikerros, joka vahvistaa suodatinta samalla mahdollistaen suuremman vesimäärän suodattimeen (Kuva 4). Valikoivan sulkukerroksen takia ionien erottelu on mahdollista. Huokoinen tukikerros on yleensä polysulfonea ja sulkukerros on yleensä polyamidia thin-film

composite-suodattimissa. Thin Film Composite-suodattimet ovat suositumpia kuin selluloosapohjaiset, johtuen paremmasta läpäisevyydestä. (Yang ym. 2019.)



KUVA 4. Thin-Film Composite nanosuodattimen kalvorakenne (Yang ym. 2019)

3.2.2 Keraamiset kalvot

Epäorgaaniset kalvot, eli keraamiset kalvot voivat sisältää joko metallioksideja tai olla hiilipohjaisia. Yleisimmät metallioksidit kalvoissa ovat alumiini, zirkonium- ja titaanioksidi. Keraamisia suodattimia käytetään teollisuudessa koska ne kestävät korkeampia lämpötiloja ja syövyttävää jätevettä paremmin kuin polymeeriset kalvot. (Yang ym. 2019.)

3.2.3 Mixed Matrix kalvot

Mixed matrix kalvoissa yhdistetään epäorgaanisia aineita orgaanisiin matriiseihin. Mixed Matrix kalvojen etuina ovat matalat valmistuskustannukset, jonka lisäksi ne ovat todella selektiivisiä ja stabiileja. (Yang ym. 2019.)

3.3 Nanosuodattimien käyttökohteet

Nanosuodattimien käyttö on yleistynyt viimeisen 20 vuoden aikana. Yleisimmin nanosuodattimia käytetään juoma- ja jäteveden käsittelyssä, jonka lisäksi niitä käytetään myös teollisuuden eri sovelluksissa.

Juoma- ja jäteveden käsittelyssä nanosuodatusta käytetään erityisesti veden pehmennykseen, jolloin suodattimeen pidättäytyvät tehokkaasti Ca^{2+} ja Mg^{2+} ionit (Tchobanoglous ym. 2014, 1205).

Nanosuodatus poistaa vedestä myös tehokkaasti erilaisia torjunta-aineita ja liuennutta orgaanista ainetta vedestä, kuten makuja, hajuja ja värejä aiheuttavia yhdisteitä (Filtration Separation 2009).

Meijerituotteiden valmistuksessa nanosuodatusta voidaan käyttää suolojen poistamiseen herasta (Aho, Koponen, Pasto & Stalder 2020, 154).

Kemikaalisissa prosesseissa nanosuodatusta käytetään metallien ja liuottimien talteenottoon, happopuhdistukseen sekä erilaisiin erottelu- ja konsentraatioprosesseihin etenkin väriaineiden käsittelyyn tekstiiliteollisuudessa. Lääketeollisuudessa nanosuodattimia käytetään esimerkiksi antibioottien valmistuksessa. (Kucera 2019, 191-192; Synder Filtration julkaisuaika tuntematon.)

3.4 Ongelmat nanosuodattimia käytettäessä

Suurimmat ongelmat nanosuodattimia käyttäessä liittyvät nanosuodattimien kalvojen kestävyys- ja elinikään. Kalvon elinikää voivat vähentää fouling, eli kalvon vähittäinen tukkeutuminen, scaling, eli saostuminen sekä kemikaalinen-, lämpö-, tai mekaaninen rasitus kalvon rakenteelle. (Hintukainen 2015, 20-23).

Ajan kuluessa tapahtuu kalvon luonnollista kulumista, johon vaikuttavat nanosuodattimen materiaali, veden laatu sekä käyttöolosuhteet. Pesemisellä pystytään palauttamaan osa kalvon läpäisevyydestä. Pesussa voidaan käyttää erilaisia kemikaaleja paremman pesutuloksen saamiseksi. (Tchobanoglous ym. 2014, 1198.) Nanosuodattimen pesu tulisi suorittaa vähintään silloin, kun permeaatin virtaus tippuu 10-15 % normaalista, permeaatin laatu on huonontunut 10-15% tai paine tippuu 10-15% (Sterlitech 2015).

Fouling, eli kalvon vähittäisessä tukkeutumisessa epäpuhtaudet kerääntyvät kalvon pinnalle tai huokoiseen rakenteeseen, jolloin kalvon läpäisevyys kärsii. Kalvon tukkeutuminen riippuu kalvon pintaominaisuuksista, syöttöveden ominaisuuksista sekä suodattimen toimintaolosuhteista, kuten lämpötilasta, veden virtausnopeudesta sekä paineesta. Kalvon tukkeutuminen voi johtua myös veden sisältämästä orgaanisesta aineesta sekä biologisesta tukkeutumisesta, jolloin syöttövedessä esiintyy mikro-organismeja. (Hintukainen 2015, 20-23).

Scaling, eli saostuminen, on foulingin alakategoria. Saostuminen on yleinen ongelma nanosuodatuksessa, etenkin metallisulfaattikaivoksilla. Saostuminen tapahtuu nanosuodatuksessa, kun liuos on saavuttanut kyllästymispisteen. (Hintukainen 2015, 20-23). Saostuminen voi tapahtua

joko nanosuodattimen pinnalla tai suodatettavassa liuoksessa. Paljon sulfaattia sisältävä kaivosvesi, joka on käsitelty kalkilla voi saostua kipsiä kalvon pinnalle. (Kyllönen, H., Grönroos, A., Järvelä, E., Heikkinen, J., & Tang, C. 2017).

Kalvon tukkeutuessa läpäisevyys huononee ja painehäviö kasvaa, jolloin tarvitaan korkeampi syöttöpaine, mikä lisää energiankulutusta. Kalvon saostumisen ja tukkeutumisen takia kalvoja täytyy puhdistaa useammin, jolloin kalvon elinkaari lyhenee.

Nanosuodattimien tukkeutumista ja saostumista pystytään estämään esikäsittelemällä lähtövesi, tarkkailemalla veden parametreja sekä kemiallisilla pesuilla. Valittava veden esikäsitteily riippuu siitä, mikä aiheuttaa nanosuodattimen kalvon tukkeutumisen. Taulukossa 2 on esitetty erilaisia tapoja miten tukoksia voidaan hallita riippuen tukoksen aiheuttajasta.

Nanosuodattimien tukkeutumista ja saostumista voidaan vähentää tietyin rajoituksin tarkkailemalla veden pH:ta, lämpötilaa sekä käyttämällä antiskalantteja eli saostumisen estoaineita. pH:n tarkkaileminen on hyvä keino saostumista estettäessä, mutta kipsin saostumista on vaikeampi estää, koska pH:lla on heikko riippuvuus kipsin liukoisuuteen. (Rahardianto, Shih, Lee, Cohen 2006)

TAULUKKO 2. Nanosuodattimien tukoksien hallinta (Silva 2018)

Tukosta aiheuttava	Tukoksien hallinta
Epäorgaaninen (saostuminen)	Antiskalanttien käyttö, pH 4-6, suodattimen käyttö liukoisuusrajan alapuolella, veden esikäsitteily
Orgaaninen	Aktiivihili, ioninvaihto, otsoni, koagulaatio
Kolloidit (<0,5 µm)	Koagulaatio, suodatus, mikro-suodatus, ultrasuodatus
Biologiset solidit	Veden desinfiointi, suodatus, koagulaatio, mikro-suodatus, ultrasuodatus

3.5 Antiskalanttien käyttö nanosuodattimien kanssa

Antiskalantteja voidaan käyttää estämään saostumista. Antiskalantit voivat nostaa konsentraatiota, jossa yhdisteet saostuvat. Liian suuri annostus antiskalantteja voi aiheuttaa orgaanista tukkeutumista ja nostaa käyttökustannuksia. Antiskalantteja käytettäessä nanosuodatin tulee huuhdella pikaisesti alasajon yhteydessä, koska antiskalantit eivät estä saostumista vaan hidastavat saostumisreaktiota. (Bergman 2006, 174.)

Suurin osa antiskalanteista on orgaanisia polymeerejä, kuten polyakryylihappoja, karboksyylihappoja, organofosfaatteja, polyfosfaatteja tai anionisia polymeerejä. Suurin osa markkinoilla olevista antiskalanteista aiheuttaa luontoon päästessään ympäristöhaittoja, jolloin oikea annostelu on tärkeää. (Hintukainen 2015, 27.)

4 SULFAATTI KAIVOSTEOLLISUUDESSA JA SEN VAIKUTUKSET YMPÄRISTÖÖN

Sulfaatti (SO_4^{2-}) on rikkihapon (H_2SO_4) anioni. Useimmat sulfaattiyhdisteet ovat vesiliukoisia ja sulfaattia esiintyykin vesistöissä luonnollisesti, suomalaissa järvissä keskimääräinen sulfaattipitoisuus on 15 mg/l. (SYKE 2020.)

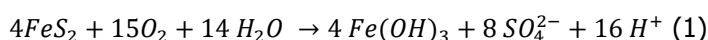
Suurin osa sulfaattikuormasta, noin 66%, tulee hajakuormituksena esimerkiksi happamilta pelloilta sulfaattimailta, metsäkivennäismailta sekä maatalousmailta. Pistekuormitus vastaa noin 34% sulfaattikuormasta, josta sellu- ja paperiteollisuus ja muu teollisuus ovat suurimmat pistekuormittajat. Kaivos ja malmintuotanto vastaavat noin 6,4 % vesiin päätyvistä sulfaattikuormista. (SYKE 2020.)

4.1 Sulfaatti kaivoksissa

Malmi voidaan jaotella eri tyyppeihin, oksidimalmeihin, jolloin metalli on sitoutunut hapen kanssa ja sulfidimalmeihin, jolloin malmi esiintyy yhdessä rikin kanssa. (KAIVA.fi julkaisuaika tuntematon). Sulfidimalmeissa esiintyy usein esimerkiksi rautaa, kuparia, sinkkiä, lyijyä, hopeaa tai kultaa.

Sulfidimalmien reagoiessa ilmakehän kosteuden ja hapen kanssa muodostuu hapetusreaktion ja mikrobitoiminnan yhteydessä happamia vesiä, jolloin malmista liukenee puolimetalleja, raskasmetalleja ja rikkiyhdisteitä. Kaivosvesissä on korkeasulfaattipitoisuus, jonka lisäksi ne ovat happamia ja sisältävät erilaisia haitta-aineita. (Niskanen 2014, 8.) Etenkin sulfidimineraaleja sisältävät rikastushiekka-alueet kaivoksilla aiheuttavat happamia kaivosvesiä. (Mroueh & Vestola 2008, 11.) Sulfidimineraalit voivat hapettua myös kaivosjätteessä tai sivukivissä.

Pyriitin, eli yleisimmän sulfidimineraalin kokonaishapettumisreaktio on kaavassa 1 (Niskanen 2014, 8).



Kaivoksissa voidaan myös käyttää rikkihappoa ja muita rikkiyhdisteitä erilaisissa malmiprosesseissa. Rikkihappoa käytettäessä happo neutralisoidaan käyttämällä kalkkia tai ammoniakkia, jolloin metallit saadaan saostettua, mutta sulfaatti-ionit pysyvät vedessä.

4.2 Kaivosvesien käsittely

Veden käsittely on usein yksi tärkeimmistä prosesseista kaivostoiminnassa, koska kaivokset käyttävät keskimäärin 0,4-1,0 m³ vettä jokaista malmitonnia kohden (Kyllönen ym. 2017). Kaivosvesien vaikutukset luonnossa ovat pitkäaikaisia ja huonosti hallitut kaivosvedet voivat aiheuttaa vesien suolaantumista, maaperän pilaantumista, vesistöjen ekologisen tilan huonontumista sekä maaperän saastumista.

Kaivosten korkean veden kulutuksen vuoksi on tärkeää pyrkiä kierrättämään vettä mahdollisimman paljon, suurimmillaan kierrätetyn veden osuus voi olla 90 %. Kaivosalueelta poisjohdettava vesi koostuu louhoksen kuivatusvesistä, malmin rikastuksessa käytetystä vedestä, rakennetun kaivosalueen ja kaivannaisjätealueiden valumavesistä (Kløve & Räisänen 2014, 5-7).

Ennen vesien poisjohtamista kaivosalueelta veden pH nostetaan yleensä emäksiseksi, jolloin liuenneita metalleja voidaan saostaa kalkilla tai kalkkikivellä. Kalkin ja kalkkikiven käyttö on kaivoksilla tällä hetkellä paras saatavilla oleva tekniikka kaivosvesien käsittelyyn. Saostuneet partikkelit, kuten metallihydroksidit ja osa kalsiumsulfaateista saostuu ja voidaan erottaa vedestä. Pyrittäessä puhtaampiin poistovesiin puhdistukseen voidaan käyttää esimerkiksi nanosuodatusta, joka on uudempi veden käsittely tekniikka. Kaivosvedet sisältävät yleensä pienhiukkasia ja orgaanista ainesta, jolloin vesien käsittely esimerkiksi ultra- tai mikrosuodattimella ennen nanosuodattimeen johtamista on tarpeellista, jotta suodattimen suorituskyky ja elinkaaren pituus pystytään säilyttämään. (Kyllönen ym. 2017.)

4.3 Sulfaatin ympäristövaikutukset

Sulfaatit voivat rehevöittää vesistöjä, koska sulfaattipitoisuuden kasvaminen sedimentissä lisää fosforin vapautumista, jolloin pintavedet voivat rehevöityä. Tarkkaa tietoa ei ole kuitenkaan kuinka korkea sulfaattipitoisuuden tulee olla, jotta rehevöityminen kiihtyisi. (Opasnet julkaisuaika tuntematon; SYKE 2020.)

Sulfaattipäästöillä on ekotoksikologisia riskejä vesistöjen laatuun. Kohonneet sulfaattipitoisuudet voivat lisätä sedimentissä olevan elohopean muuntumista metyylielohopeaksi, joka voi aiheuttaa elohopean rikastumista ravintoketjussa ja aiheuttaa vakavia terveyshaittoja. (Opasnet julkaisuaika tuntematon).

Sulfaattipäästöt vesistöihin voivat aiheuttaa veden kerrostumista, koska runsaasti sulfaatti-ioneja sisältävä suolainen vesi on makeaa vettä tiheämpää, joten raskas suolainen vesi kerrostuu veistöjen pohjalle. Kerrostumien voi aiheuttaa happikatoa järven syvänteissä, jolloin on myös vaarana sulfaatin pelkistyminen hapettomissa olosuhteissa myrkylliseksi rikkivetykaasuksi. (Niskanen 2014, 11.)

4.4 Sulfaatin vaikutukset ihmisille

Sulfaatti ei ole myrkyllinen, mutta liiallinen sulfaatti juomavedessä voi aiheuttaa ihmisille ripulia ja kuivumista. Lisäksi sulfaatti voi aiheuttaa ihoärsytystä. Sulfaatti on enimmäkseen esteettinen haitta pahan hajun vuoksi (Opasnet julkaisuaika tuntematon).

Suomessa sulfaatin enimmäispitoisuudelle ei ole terveysperusteista raja-arvoa pintavesissä eikä talousvesissä, talousveden laatusuosituksena sulfaatille kuitenkin pidetään 250 mg/l, joka on asetettu veden syövyttävän ominaisuuden takkia. (Opasnet julkaisuaika tuntematon.)

5 KAIVOSVEDEN NANOSUODATUKSKOKEET SAVONIAN YMPÄRISTÖTEKNIIKAN LABORATORIOSSA

Laboratoriokokeiden tavoitteena oli löytää optimaaliset ajoparametrit nanosuodattimen käyttöön. Laboratoriokokeissa käytettiin Filmtechin NF270-4040 nanosuodatinta. Nanosuodatinta ajettiin 10 ja 20 barin paineessa kolmella eri permeaattiin menevällä osuudella. Vedestä määritettiin ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen sähkönjohtavuus, pH, ammoniumtyppipitoisuus (NH₄-N), nitraattityppipitoisuus (NO₃-N), kokonaistyyppi (TN) sekä veden sulfaattipitoisuus (SO₄²⁻). Taulukossa 3 on esitetty laboratoriokokeissa käytettyjä analyyseja, käytetyt mittalaitteet ja menetelmät.

TAULUKKO 3. Laboratoriokokeissa käytetyt analyytit, mittalaitteet ja menetelmät

Analyysi	Yksikkö	Mittalaite	Menetelmä
pH		Hach HQ11D ja Hach MTC101	
Lämpötila	°C	Hach HQ40D ja Hach CDC401	
Sähkönjohtokyky	mS/cm	Hach HQ40D ja Hach CDC401	
Sulfaatti (SO₄²⁻)	mg/l	Hach DR6000	Hach LCK 153 Hach LCK 353
Nitraattityppi (NO₃-N)	mg/l	Hach DR6000	Hach LCK 339 Hach LCK 340
Ammoniumtyppi (NH₄-N)	mg/l	Hach DR6000	Hach LCK 303 Hach LCK 302
Kokonaistyyppi (TN)	mg/l	Hach HT200S Hach DR6000	Hach LCK 238

5.1 Suodatettava vesi

Suodatettava vesi oli tyypillistä kaivosvettä. Veden laatuominaisuudet ovat esitettynä taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Suodatettavan veden ominaisuudet

Analyysi	Suodatettava vesi
Sähkönjohtavuus	3,2 mS/cm
pH	7,5
NH₄-N	17 mg/l
NO₃-N	7 mg/l
Kokonaistyyppi (TN)	22 mg/l
SO₄²⁻	1800 mg/l

5.2 Veden esisuodatus

Vesi esisuodatettiin ennen nanosuodattimeen ohjaamista. Esisuodatuksella kiintoainetta poistettiin vedestä, jotta veden SDI täyttää nanosuodattimen vaatimukset. Esisuodattimena käytettiin 10 micronin ja 0,5 micronin mikrokuitusuodatinpatruunoita (Kuva 5). Kuvat on otettu kaikkien suodatuskokeiden jälkeen.



KUVA 5. Laboratoriokokeissa käytetyt esisuodattimet (Keski-Rauska 2020, CC BY-SA)

5.3 Nanosuodatin

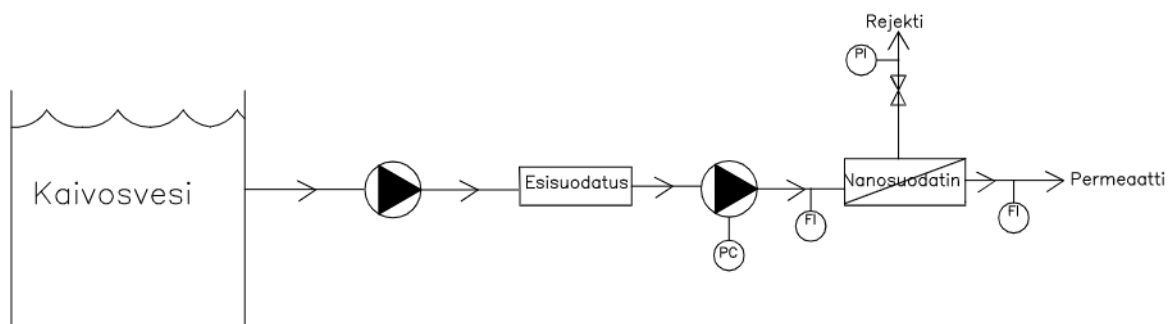
Nanosuodattimena kokeissa käytettiin Filmtechin NF270-4040 suodatinta (Kuva 6). Suodatin on polyamidi thin-film composite -kalvo, jota voidaan käyttää 2-11 pH:ssa. Suodatin kestää 41 barin painetta. Nanosuodattimelle tulevan veden SDI:n tulee olla alle 5. Suodatin valikoitui suodatuskokeeseen, koska sen toimivuus samankaltaisissa kokeissa on todistettu aiemminkin.



KUVA 6. Filmtechin NF270-4040 nanosuodatin (Keski-Rauska 2020, CC BY-SA)

5.4 Koesuunnitelma

Laboratoriossa toteutettiin yhteensä kahdeksan koetta, joissa permeaattiin menevät määrät vaihtelivat. Permeaattiin menevät määrät lähtövedestä olivat 30%, 50%, 70%, jonka lisäksi 30% permeaattiin koe toistettiin uudestaan. Kuvassa 7 on esitetty yksinkertaistettu PI-kaavio laboratoriossa suoritetuista kokeista.



KUVA 7. Yksinkertaistettu PI-kaavio laboratoriossa suoritetuista kokeista.

5.5 Tulokset

Sulfaattia poistui jokaisessa suoritetussa kokeessa yli 96,74%. (Taulukko 5). Pienimpään sulfaattipitoisuuteen päästiin 20 barin kokeessa 30% lähtövedestä mennessä permeaattiin, jolloin permeaatissa oli vettä 2 mg/l. Paineen nosto 10 barista 20 barin nosti kokonaisvirtauksen suurimmissa osissa kokeita kaksinkertaiseksi, mutta paineennosto kolminkertaisti kokonaisvirtauksen kokeessa, jossa vedestä 70% meni permeaattiin. Sulfaattia poistui eniten kun vedestä 30% meni

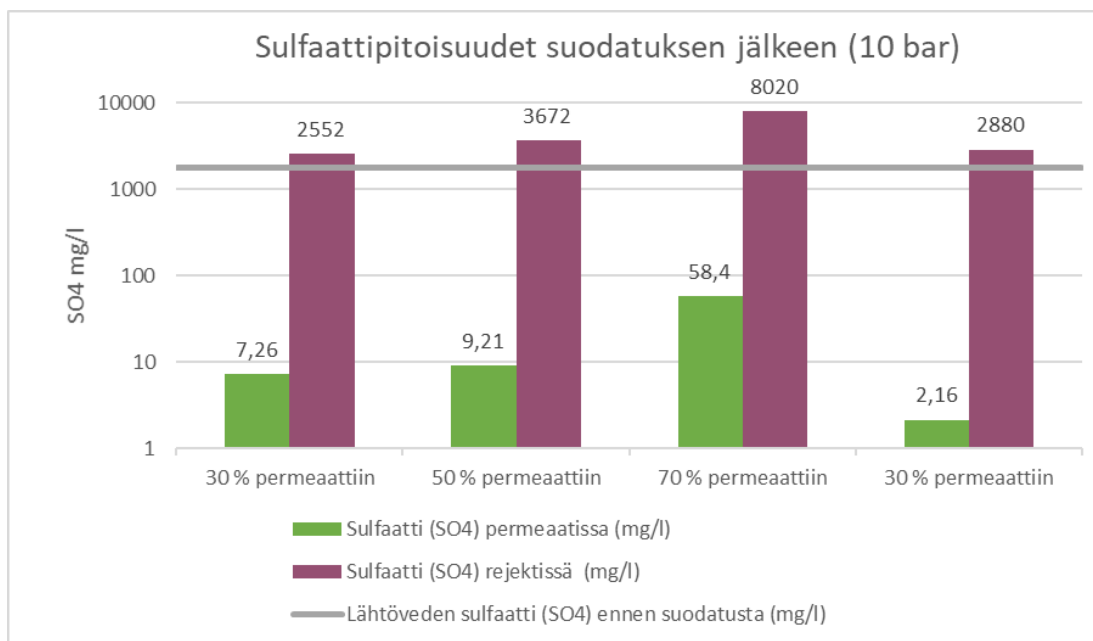
permeaattiin 20 barissa. Erot sulfaatin poistumisessa eri permeaattiin menevillä osuuksilla ovat pieniä.

TAULUKKO 5. Sulfaatin poisto nanosuodatinta käytettäessä erilaisilla käyttöparametreilla

Paine (bar)	Kokonaisvirtaus (l/min)	Permeaattiin menevä osuus %	Sulfaatin poisto %
10	28	30	99,59
10	18,5	50	99,49
10	8,0	70	96,74
10	30,5	30	99,88
20	59,5	30	99,77
20	40	50	99,71
20	24,5	70	99,55
20	59,5	30	99,89

5.5.1 10 barissa suoritettut kokeet

Nanosuodatinta ajettaessa 10 barin painessa sulfaattia poistui kaikista eniten kun 30 % syötetystä vedestä meni permeaattiin ja sulfaatin osuus rejektissä kasvoi mitä suurempi määrä vettä meni permeaattiin (Kuva 8).



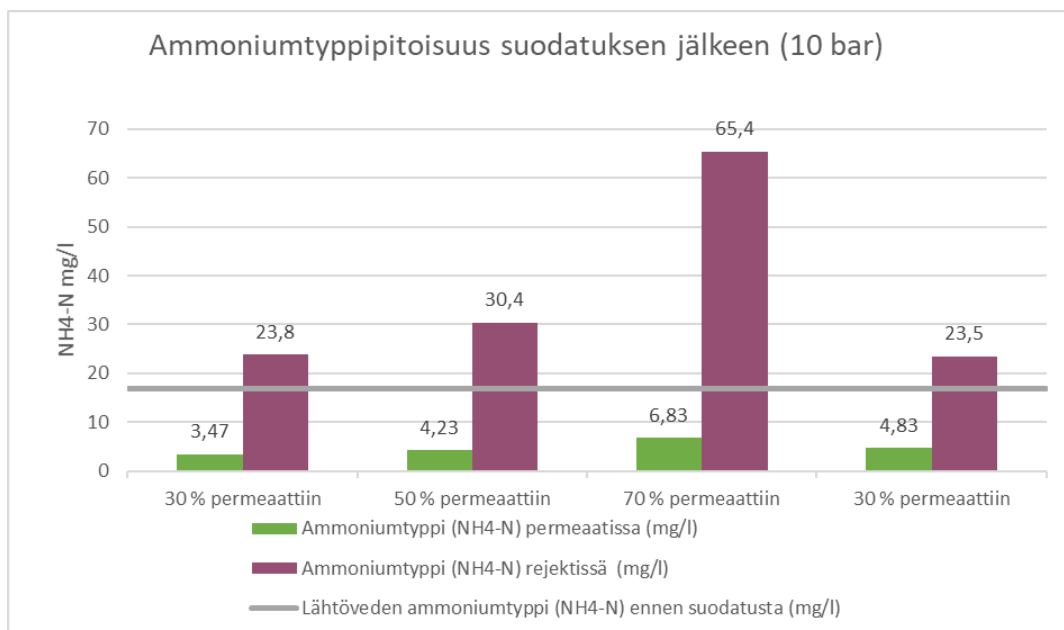
KUVA 8. Sulfaattipitoisuudet suodatuksen jälkeen (10 bar)

Kun syöttövedestä 70% meni permeaattiin rejektin sulfaattipitoisuus oli kaikista korkein (8020 mg/l), jonka lisäksi rejektinäytteen pinnalla oli selkeästi nähtävissä sakkaa (Kuva 9). Rejektinäytteen korkea sulfaattipitoisuus ja sakka voivat olla seurausta spontaanista kalkkisaostumisesta.



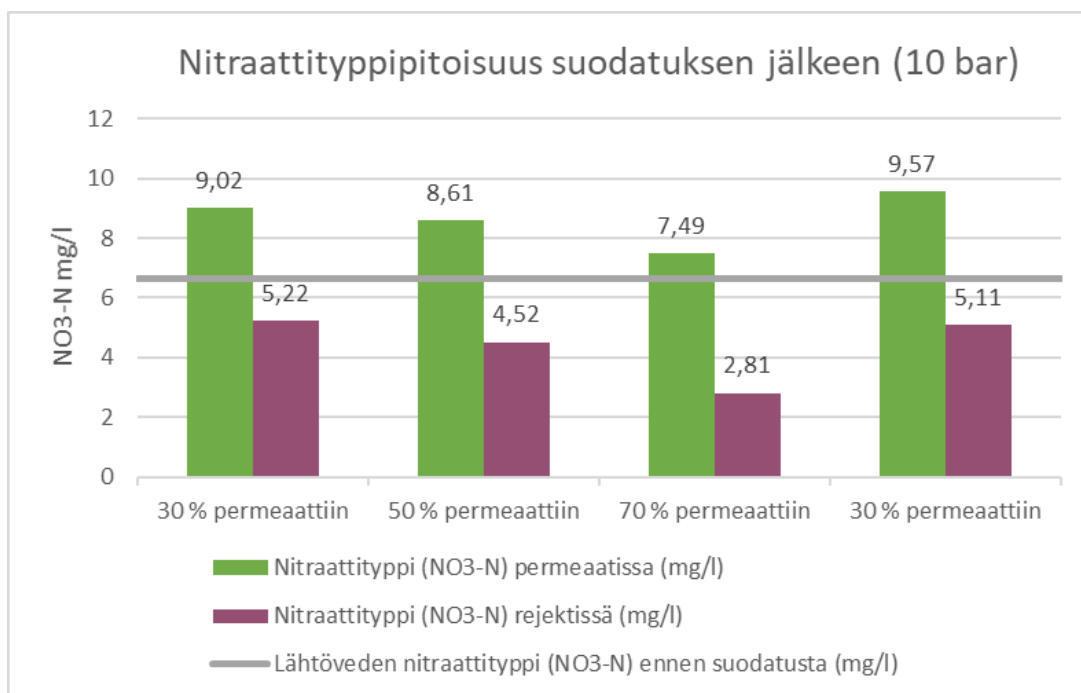
KUVA 9 Sakkaa rejektinäytteen pinnalla, 10 barin kokeesta, kun vedestä 70% meni permeaattiin (Keski-Rauska 2020, CC BY-SA)

Ammoniumtyyppipitoisuudet suodatuksen jälkeen kasvoivat rejektissä ja pienenivät permeaatissa (Kuva 10). Ammoniumtyyppipitoisuudet noudattelevat samanlaista käyttäytymistä kuin sulfaattipitoisuudet laboratoriossa suoritetuissa kokeissa.



KUVA 10. Ammoniumtyyppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (10 bar)

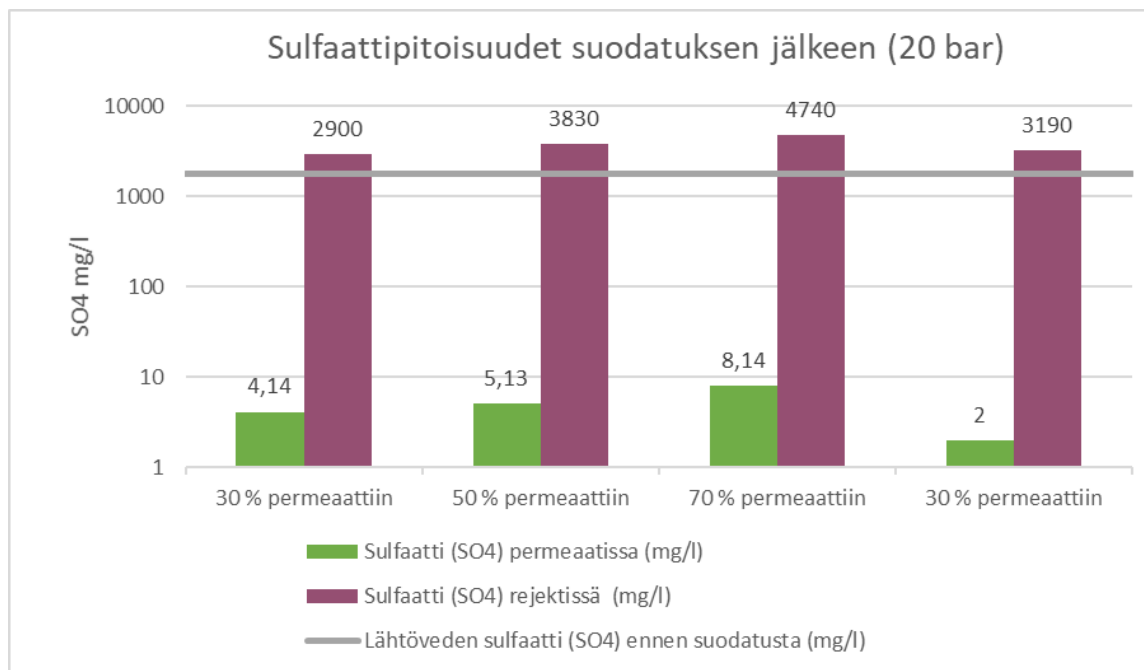
Nitraatin määrä kasvoi permeaatissa ja laski rejektissä (Kuva 11). Suurimmat nitraattityyppipitoisuudet niin permeaatissa, kuin myös rejektissä, olivat kokeissa, jolloin 30% vedestä meni permeaattiin.



KUVA 11. Nitraattityyppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (10 bar)

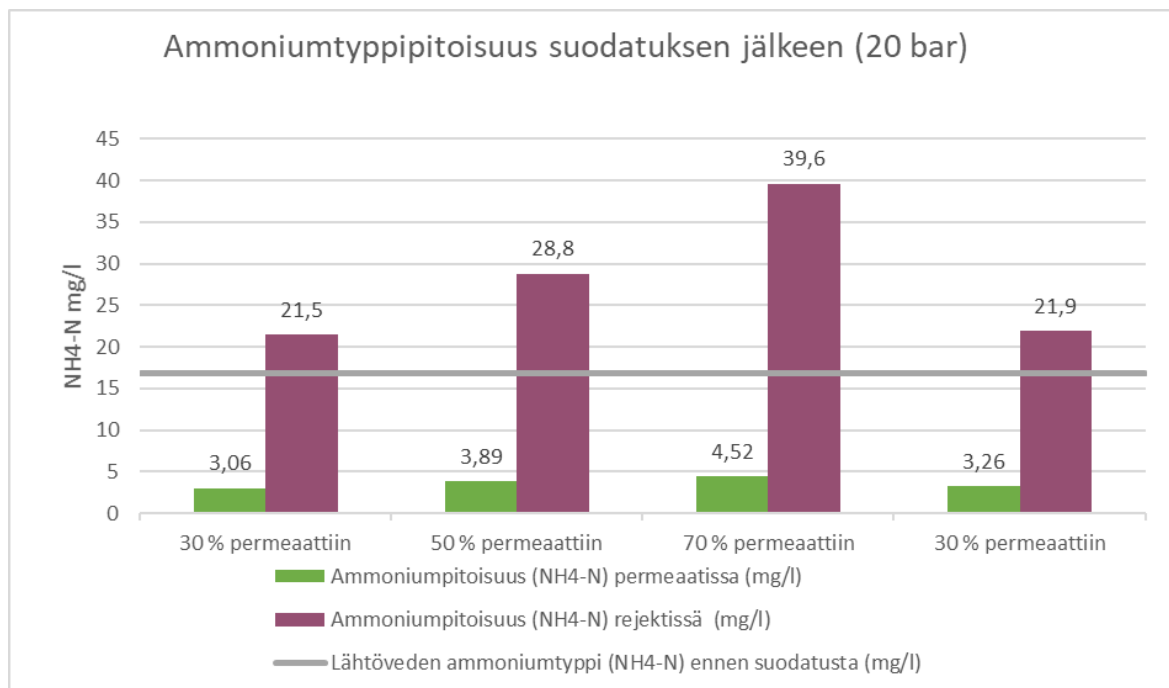
5.5.2 20 barissa suoritettut kokeet

20 barissa tehdyissä kokeissa sulfaattia poistui eniten kun vettä meni permeaattiin 30 % (Kuva 12). Sulfaattipitoisuudet permeaatissa olivat matalat myös muissa suoritetuissa ajoissa. Kun vedestä 70% meni permeaattiin 20 barissa ei ollut nähtävissä samanlaista sulfaattiipikkiä rejektissä ja permeaatissa kuin 10 barissa suoritetuissa kokeissa.



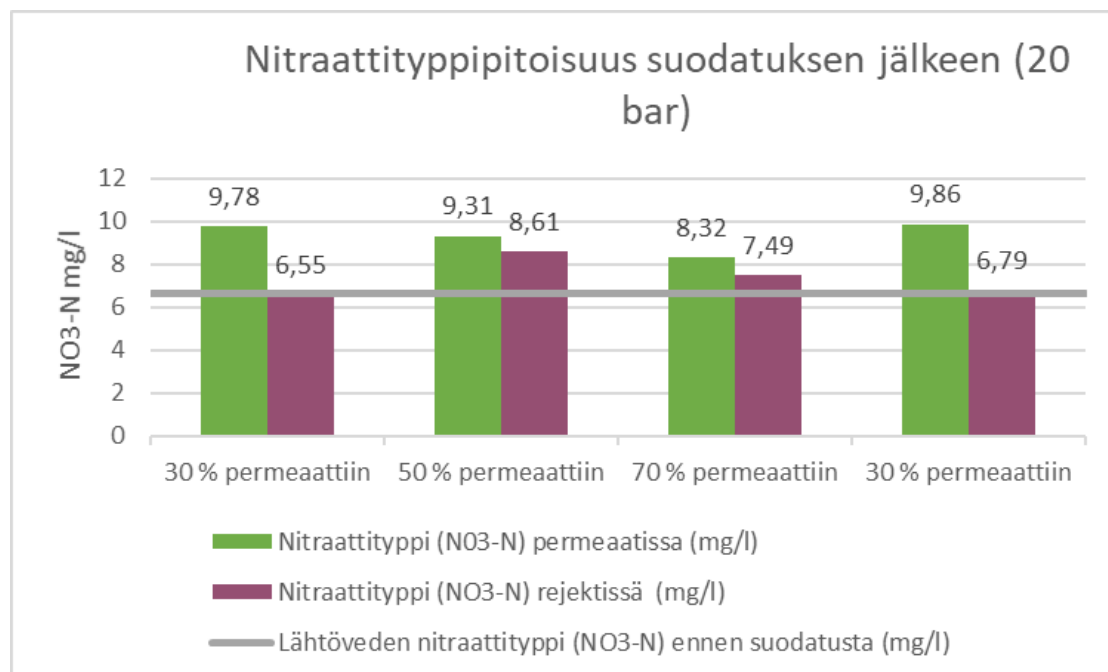
KUVA 12. Sulfaattipitoisuudet nanosuodatuksen jälkeen (20 bar)

Ammoniumtyyppien määrä kasvoi sitä mukaan, mitä enemmän vettä meni permeaattiin (Kuva 13). Eniten ammoniumia poistui permeaatista, kun 30 % vedestä ajettiin permeaattiin. Erot permeaatin ammoniumtyyppipitoisuuksissa ovat kuitenkin vähäisiä ja ammoniumtyyppipitoisuuden nousu näkyy selkeämmin rejektissä. Ammoniumtyyppipitoisuudet permeaatissa ja rejektissä ovat pienempiä 20 barissa suoritetuissa kokeissa kuin 10 barissa, jolloin mahdollisesti osa ammoniumista on hapettunut nitraatiksi.



KUVA 13. Ammoniumtyppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (20 bar)

Kuten 10 barin kokeissa myös 20 barin kokeissa nitraatin pitoisuus oli suurempi permeaatissa kuin rejektissä (Kuva 14). 10 barin kokeisiin verrattuna rejektissä oleva nitraattipitoisuus on kuitenkin suurempi ja permeaatin nitraattityppipitoisuus on samaa luokkaa lähtöveden nitraattitypen kanssa. Rejektin nitraattityppipitoisuudet voivat olla seurausta ammoniumin hapettumisesta nitraatiksi nanosuodatuksen aikana.



KUVA 14. Nitraattityppipitoisuudet suodatuksen jälkeen (20 bar)

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tarkastella nanosuodattimien soveltuvuutta sulfaatin poistoon kaivosvesistä. Lisäksi kokeellisella osiolla pyrittiin löytämään kaivosvesien käsittelyyn soveltuva suodatin ja löytämään suodattimelle soveltuvat ajoparametrit.

Kirjallisuustutkielman mukaan nanosuodatus soveltuu kaivosvesien sulfaatin poistoon kaivosvesistä. Nanosuodattimia valmistetaan eri materiaaleista ja nanosuodattimia sovelletaan laajasti eri teollisuuden aloilla. Nanosuodatuksessa yleisiä ongelmia kaivosvesiä puhdistettaessa ovat etenkin saostuminen ja tukkeutuminen. Nanosuodattimien toimintaan vaikuttavat veden laatu ja sen esikäsittely, suodatin, huuhtelu- ja pesusykli sekä suodatusparametrit.

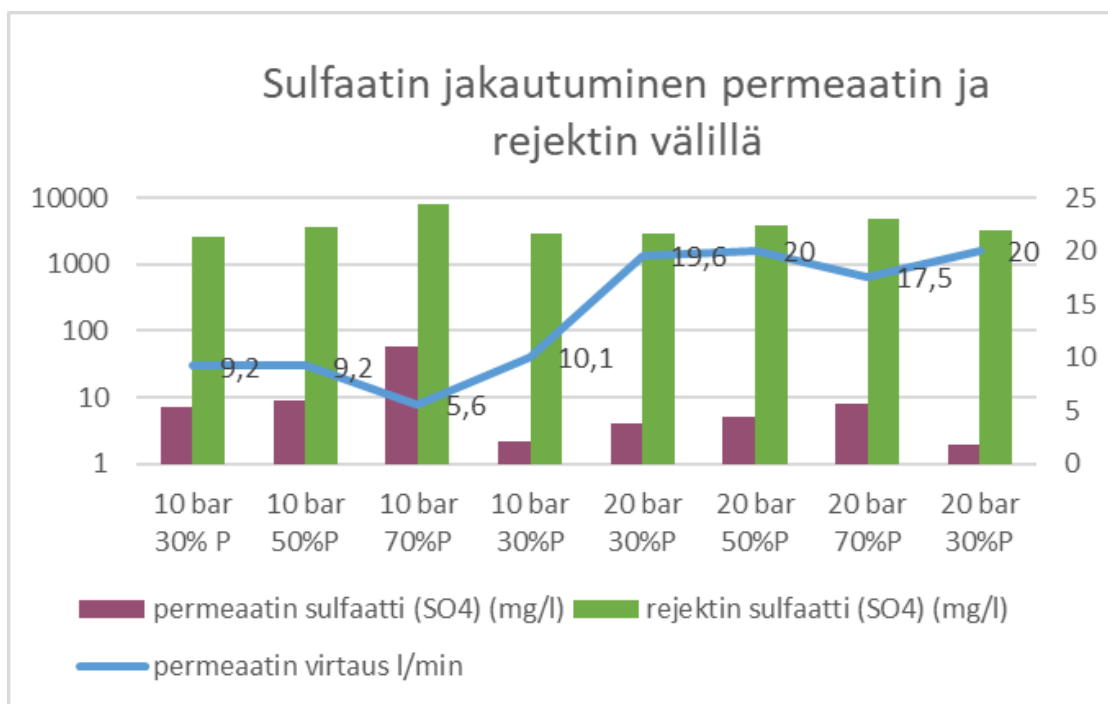
Sulfaattia poistui yli 96 % kaikissa suoritetuissa laboratorikokeissa, joten laboratorikokeiden perusteella Filmtechin nanosuodatin soveltuisi sulfaatin poistoon kaivosvesistä. Kokeet olivat kuitenkin lyhytaikaisia, joten pidempiaikaisempia suodatuksia tulisi suorittaa, jotta voitaisiin paremmin arvioida suodattimen toimintaa sekä tukkeutumispotentiaalia. Paineen kaksinkertaistaminen nosti virtausta kaksin- ja kolminkertaisiksi.

Ammoniumtyyppipitoisuudet noudattelivat sulfaatin kanssa samankaltaista poistumista, kun taas nitraattityyppipitoisuudet kasvoivat permeaatissa ja vähenivät rejektissä. 20 barissa suoritetuissa kokeissa nitraattityyppipitoisuudet olivat rejektissä suuremmat ja lähempänä alkuperäistä nitraattityypin pitoisuutta. Kohonneet nitraattityypin pitoisuudet rejektissä voivat johtua ammoniumin hapettumisesta nitraatiksi.

Veden esisuodatus oli tarpeellista, jotta veden SDI olisi tarpeeksi alhainen. Viimeisimmässä kokeessa veden SDI oli yli 5, mutta se ei näytä vaikuttaneen sulfaatin poistoon tai suodattimen toimintaan. Pidemmällä suodattimen käytöllä korkeammalla SDI arvolla olisi todennäköisesti ollut heikentävä vaikutus suodattimen suorituskykyyn.

Tehdyissä kokeissa eri paineilla nanosuodatuksen toiminnassa ei huomattu merkittäviä eroja. Kaivosteollisuudessa käytetään runsaasti vettä, tällöin 20 bar paine antaa parhaat tulokset, koska vettä pystytään käsittelemään suurempia määriä ilman laadun heikkenemistä. Korkeampi käyttöpaine aiheuttaa suuremmat kustannukset, mutta suodatettavaa kaivosvettä pystytään käsittelemään huomattavasti nopeampaa. Kokeiden perusteella permeaatin sulfaattipitoisuudet olivat pienimpiä kun 30% vedestä ohjattiin permeaattiin (Kuva 15).

Kokeessa, jossa suodatinta käytettiin 10 barin paineessa 70% vedestä mennessä permeaatin veden laatu permeaatissa oli heikompaa ja rejektinäytteen pinnalla oli nähtävissä saostumaa, jonka lisäksi rejektissä oli huomattavasti enemmän sulfaattia. Sulfaatti saattoi spontaanisesti alkaa saostumaan rejektissä. Sulfaatin konsentraation nousu rejektissä todennäköisesti aloitti sulfaatin saostumisen kipsiksi, koska suodatettavassa vedessä oli kalsiumia. Kokonaisvirtaus 10 barissa 70% vedestä mennessä permeaattiin oli 8,0 l/min, jolla on mahdollisesti voinut olla vaikutusta veden saostumiseen.



KUVA 15. Sulfaatin jakautuminen permeaatin ja rejektin välillä eri paineissa

7 POHDINTA

Opinnäytetyössä pystyttiin tunnistamaan nanosuodatuksen pääperiaatteet, ongelmat, joita nanosuodatusta käytettäessä ilmenee sekä sulfaatin aiheuttamat ongelmat luonnossa. Lähteitä nanosuodatuksen löytyy paljon, mutta suomenkielistä tietoa nanosuodattimista on vähän. Nanosuodatuksen erotusmekanismien ymmärtäminen oli ajoittain vaikeaa, koska nanosuodatuksen erotusmekanismit ovat niin monitahoisia.

Opinnäytetyössä pystyttiin tunnistamaan soveltuva nanosuodatin, jota voitaisiin käyttää kaivosvesien käsittelyyn. Vertailevan tutkimuksen suorittaminen eri nanosuodattimien välillä olisi voinut auttaa tunnistamaan soveltuvamman suodattimen sulfaatin poistoon.

Laboratoriossa suoritettussa kokeellisessa osiossa nanosuodattimen toimintaa kokeiltiin käytännössä. Sulfaattia poistui jokaisessa suoritettussa kokeissa hyvin. Kokeita olisi ollut mielenkiintoista jatkaa ja toistaa, jotta tulokset olisivat olleet luotettavimpia ja suodattimen kulumista olisi voinut tutkia paremmin. Kokeet olivat lyhytaikaisia, jolloin suodattimen tukkeutumista tai kulumista ei kerennyt esiintymään. Laboratoriaoanalyseja tehtäessä on myös voinut tapahtua pieniä virheitä.

Koe, joka toteutettiin 10 barin paineessa ja 70% vedestä mennessä permeaattiin olisi ollut mielenkiintoista toistaa ja katsoa, tapahtuuko samanlainen reaktio kuin toteutetussa kokeessa. Jos kokeita jatkettaisiin, veden esisuodatusta voisi pyrkiä parantamaan, jotta veden SDI olisi tarpeeksi alhainen kaikissa suoritetuissa kokeissa.

Koin opinnäytetyön aiheen mielenkiintoisena, mutta ajoittain haastavana. Kokeellisessa osiossa nanosuodattimen toimintaa pääsi testaamaan, jolloin nanosuodattimen toimintaperiaatteet konkretisoituivat.

LÄHTEET

- Anditya, Rahardianto, Wen-Yi, Shih, Ron-Wai, Lee & Yoram, Cohen. 2006. Diagnostic characterization of gypsum scale formation and control in RO membrane desalination of brackish water. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738806000251>. Viitattu 25.8.2020.
- Aho, Johanna, Koponen, Mari, Pasto, Matti-Pekka & Stalder, Sari 2020. Monipuolinen elintarvikeala : elintarvikkeiden valmistus ja tuotanto. 2. painos. Opetushallitus.
- Basile, Angelo, Alfredo Cassano, Navin K. Rastogi & W. L. Ang 2015. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment : Materials, Processes and Applications*. Amsterdam: Woodhead Publishing.
- Bergman, Robert 2007. *Reverse Osmosis and Nanofiltration*. 2. painos. Denver, Colo.: American Water Works Association.
- Emis 2010. Nanofiltration. Verkkajulkaisu. Päivitetty 2010. <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/nanofiltration>. Viitattu 22.12.2020.
- Environmental and Water Resources Institute (U.S.). Membrane Technology Task Committee, American Society of Civil Engineers & Tian C. Zhang. 2012. *Membrane Technology and Environmental Applications*. Reston, VA: American Society of Civil Engineers.
- Filtration Separation 2009. What is nanofiltration? Verkkajulkaisu. Päivitetty 18.3.2009. <https://www.filtsep.com/water-and-wastewater/features/what-is-nanofiltration>. Viitattu 15.01.2021.
- Hintukainen, Martti 2015. Maximizing of Water Recovery in Nanofiltration of Mine Process Waters by Using Antiscalants. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. <https://www.semanticscholar.org/paper/Maximizing-of-water-recovery-in-nanofiltration-of-Hintukainen/e239e7716870897ed9d3e2869d452157584ec1ad?p2df>. Viitattu 28.08.2020.
- IIT Guwahati 2020. Lec 18: Nanofiltration basics, transport mechanism, fouling model and applications. Video. Youtube-videopalvelu, julkaistu 11.3.2020. <https://www.youtube.com/watch?v=RMxbC1IitGg&t=727s>. Viitattu 22.12.2020.
- KAIVA.fi julkaisuaika tuntematon. Suomen malmityypit. Verkkajulkaisu. <https://kaiva.fi/geologia/kivilajit-ja-malmien-synty/suomen-malmityypit/#Ni-Cu%20malmit>. Viitattu 24.11.2020.
- Kløve, Bjørn & Räisänen Marja-Liisa. 2014. Vesitalous (5), 5-7. https://www.vesitalous.fi/wp-content/uploads/2014/10/VT1405_netti.pdf. Viitattu 2.11.2020.
- Kucera, Jane. 2019. *Desalination : Water from Water*. 2.painos. Beverly, MA : Hoboken, NJ: Scriver Publishing.
- Kyllönen, H., Grönroos, A., Järvelä, E., Heikkinen, J., & Tang, C. 2017. Experimental aspects of scaling control in membrane filtration of mine water. *Mine Water and the Environment*, 36(2), 193-198. <http://dx.doi.org.ezproxy.savonia.fi/10.1007/s10230-016-0415-3>. Viitattu 10.10.2020.
- Lenntech julkaisuaika tuntematon. Silt Density Index. Verkkajulkaisu. <https://www.lenntech.com/sdi.htm>. Viitattu 22.12.2020
- Niskanen, Mikko 2014. Hybridimenetelmän käyttö kaivosvesien sulfaatin poistossa. Pro Gradututkielma. Kemian koulutusohjelma. Oulun yliopisto. <http://jultika.oulu.fi/Record/nbnfioulu-201411041958>. Viitattu 24.11.2020.
- Oltremare julkaisuaika tuntematon. Nanofiltration. Verkkajulkaisu. <http://www.oltremaremembrane.com/en/category/nanofiltration/>. Viitattu 25.01.2020.

Opasnet julkaisuaika tuntematon. Sulfaatin terveysriskiarvion taustatiedot ja ohjeet. Verkkojulkaisu. http://fi.opasnet.org/fi/Sulfaatin_terveysriskiarvion_tautatiedot_ja_ohjeet#Sulfaatin_terveysriskin_arvion_peruste. Viitattu 10.08.2020.

Shon, H.K, Phuntsho, S., Chaudhary, D.S., Vigneswaran, S. & Cho, J. 2013. Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review. Verkkojulkaisu. https://www.researchgate.net/publication/307838739_Nanofiltration_for_water_and_wastewater_treatment_-_a_mini_review. Viitattu 15.01.2021.

Silva, Flávio Caldeira. Julkaistu 11.7.2018. Fouling of Nanofiltration Membranes. Verkkojulkaisu. <https://www.intechopen.com/books/nanofiltration/fouling-of-nanofiltration-membranes>. Viitattu 10.10.2020.

Sterlitech 2015. RO/NF Cleaning Guidelines. Verkkojulkaisu. Päivitetty 10.11.2015. <https://www.sterlitech.com/blog/post/ro-nf-cleaning-guidelines>. Viitattu 20.01.2021.

SYKE 2020. Sulfaattikuormitus voi vaarantaa vesistöjen tilan. Verkkojulkaisu. Julkaistu 3.9.2020. [https://www.syke.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Sulfaattikuormitus_voi_vaarantaa_vesisto\(58407\)](https://www.syke.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Sulfaattikuormitus_voi_vaarantaa_vesisto(58407)). Viitattu 24.11.2020.

Synder Filtration julkaisuaika tuntematon. Application of Nanofiltration membranes. Verkkojulkaisu. <https://synderfiltration.com/nanofiltration/applications-case-studies/>. Viitattu 21.12.2020

Tchobanoglous, George, Stensel, H.David, Tsuchihashi, Ryujiro, Burton, Frankiln, Abu-Orf, Muhammed, Bowden, Gregory & Pfrang, William 2014. Wastewater engineering: Treatment and resource recovery. 5. painos. New York: McGraw-Hill Education.

Vestola, Elina & Mroueh, Ulla-Maija 2008. Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. VTT. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2008/T2422.pdf>. Viitattu 07.01.2021

Yang, Zi, Zhou, Yi, Feng, Zhiyuan, Rui, Xiabo, Zhang, Tong & Zhang, Zhien 2019. A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification. Verkkojulkaisu. <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/8/1252/htm>. Viitattu 20.12.2020.