

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Kemiantekniikan osasto
Membraanitekniikan ja teknillisen polymeerikemian laboratorio

Kandidaatin lopputyö

Nanosuodatuskalvojen emäskestävyys

Kaisa Vaskinen
0279979

Sisällys

1	Johdanto	2
2	Nanosuodatuskalvot ja niiden emäspesu	2
2.1	Nanosuodatuskalvon rakenne ja erotusmekanismit.....	2
2.2	Foulaantuminen ja kriittinen vuo	4
2.3	Pesumekanismit.....	5
2.4	Emäspesun vaikutus kalvon huokoskokojakaumaan ja vuohon	6
2.5	Pinta-aktiivisten aineiden vaikutus.....	8
3	Materiaalit ja menetelmät	9
3.1	Koelaitteisto ja kalvo	9
3.2	Käytetyt kemikaalit.....	10
3.3	Kokeiden suoritus.....	11
3.4	Analyysit	13
3.5	Käytetyt yhtälöt	14
4	Tulosten tarkastelu.....	14
4.1	Vuon muutokset	14
4.2	Retentioiden ja pH:n muutokset.....	22
4.3	Virhearvio	27
5	Yhteenveto	28
	LÄHTEET.....	31

1 Johdanto

Työn tavoitteena oli selvittää miten emäspesu eri lämpötiloissa vaikuttaa nanosuodatuskalvon ominaisuuksiin. Tutkitut ominaisuudet olivat vuo ja retentio. Työn alussa on esitelty lyhyesti nanosuodatuskalvojen emäspesun teoriaa kirjallisuuden avulla. Kokeellisessa osassa on käytetty väkevyydeltään ja lämpötilaltaan erilaisia emäsluoksia ja ennen ja jälkeen emäspesua testattu kalvon vuot ja retentiot suodattamalla laimeaa suola-sokeriliuosta. Sokerina liuoksessa käytettiin ksyloosia ja suolana magnesiumsulfaattia. Suodatuksissa käytettiin Amicon-suodatinta ja Desal5 DL-nanosuodatuskalvoa.

Kalvojen retentioissa sekä vuossa havaittiin suuria muutoksia emäspesujen jälkeen. Näitä muutoksia on esitelty sekä pohdittu kappaleessa 4 Tulosten tarkastelu. Yhteenvedossa on mietitty saatujen tulosten vaikutusta sekä lisätutkimuksen tarvetta.

2 Nanosuodatuskalvot ja niiden emäspesu

Seuraavassa on esitelty lyhyesti nanosuodatuskalvon yleinen rakenne, foulaantumisen ja pesun mekanismit sekä näiden vaikutukset vuohon ja kalvon huokoskokojakaumaan. Myös nanosuodatuskalvojen eri erotusmekanismit vaativat esittelyn, koska niillä on suuri vaikutus nanosuodatuskalvojen ominaisuuksiin. Erotusmekanismien kautta on tuloksien käsittelyssä pohdittu kalvojen pesujen jälkeen tapahtuneita retention ja vuon muutoksia.

2.1 Nanosuodatuskalvon rakenne ja erotusmekanismit

Yleisesti nanosuodatus voidaan määritellä muun muassa suolarention (erottaa monenarvoiset yhdenarvoisista), katkaisukoon (150-100 g/mol) tai huokoskoon (noin nanometrinen huokoset omaavat kalvot) kautta. Nanosuodatuskalvon rakenne vaihtelee vähän riippuen kalvomateriaalista ja valmistustavasta. Nykyään useimmat nanosuodatuskalvot, kuten myös tässä työssä mittauksissa käytetyt Desal5 DL -nanosuodatuskalvot ovat polymeerisiä komposiittikalvoja. Komposiittikalvot koostuvat useammasta eri kerroksesta. Päälimmäiset kerrokset muodostavat niin sanotun selektiivisen kerroksen jossa erottuminen tapahtuu. Selektiivisen kerroksen paksuus nanosuodatuskalvoissa on noin 40–250 nm. Kalvon käsittelyn helpottamiseksi alemmat kerrokset ovat tukikerroksia, jotka

eivät varsinaisesti osallistu erotukseen. Tässä työssä käytetyn kalvon rakenteesta on kerrottu enemmän kappaleessa 3.2 Desal5 DL -nanosuodatuskalvon ominaisuudet. [1,2]

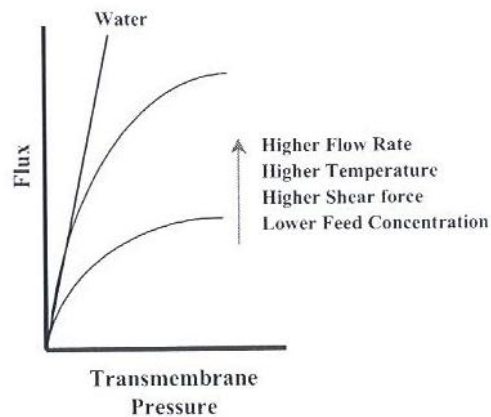
Nanosuodatuskalvojen rakenteen takia niiden retentioon ja katkaisukokoon vaikuttavat monet eri tekijät. Mikro- ja ultrasuodatuksessa erottumisen määräävät lähinnä huokosten ja suodatettavien molekyylien koko ja muoto, kun taas nanosuodatuksessa vaikuttavia tekijöitä ovat molekyylin koko ja muoto, molekyylin kulkeutuminen kalvon läpi, kalvon ja molekyylin varaus, kalvon hydrofiilisyyt, dielektrinen eksklusio sekä molekyylin liukoisuus, polaarisuus, hydrataatio eli vesivaippa ja konsentraatio. Hydrofiilisillä kalvoilla on huomattavasti hydrofobisempia parempi vuo. Tästä syystä hydrofobisia kalvoja voidaan muokata hydrofiilisempään suuntaan, mikäli niiden muut ominaisuudet sopivat kyseiseen suodatukseseen jo valmiiksi hydrofiilisiä kalvoja paremmin. [1]

Muiksi kuin varaukseen perustuvaksi erottumiseksi voidaan laskea muun muassa suolapitoisuuden vaikutus sokerin retentioon, kokonaiskonsentraation vaikutus yksittäisen yhdisteen retentioon ja suhteellisen konsentraation vaikutus sokerin retentioon. Voidaan myös todeta, että vuon kasvattaminen parantaa retentiota, mikäli konsentraatio kalvon pinnalla ei nouse liian suureksi. Lämpötilan nosto avaa diffuusion lisääntymisen kautta kalvon huokosia, jonka kautta vuo paranee ja retentio alenee. [1]

Donnan eksklusion mukaan kalvon kanssa samanmerkkisesti varautuneet ionit määräävät kyseisen yhdisteen retention nanosuodatuksessa. Mikäli kalvo siis on positiivisesti varautunut, pääsevät negatiivisesti varautuneet ionit helpommin kalvon pinnalle ja läpi permeaattiin. Positiivisesti varautuneet ionit taas jäävät varauksensa ansiosta positiivisesti varautuneella kalvolla retentaattiin. Negatiivisesti varautuneella kalvolla tilanne on päinvastainen, positiiviset ionit pääsevät helpommin läpi kalvosta ja negatiivisesti varautuneiden ionien retentio paranee. Monenarvoisesti varautuneilla ioneilla kalvon varauksen vaikutus on suurempi kuin yhdenarvoisilla ioneilla. Kalvon varaukseen vaikuttavat suuresti kalvon pH ja sen muutokset. [1]

2.2 Foulaantuminen ja kriittinen vuo

Kalvojen foulaantumisen mekanismin kaikkia peruseriaatteita ei vielä tunneta kovinkaan hyvin, varsinkaan tiukoilla nano- ja käänteisosmoosikalvoilla, joiden huokoskoko vaihtelee 0,2-1 nm välillä. Tiedetään, että foulantit akkumuloituvat kalvon pintaan ja siirtyvät siitä kalvon varauksen tai paineen avulla kalvon huokosiin tukkien ne. Mikäli foulantteja kertyy kalvon pinnalle tarpeeksi, vuo alkaa laskea ja kalvon retentio muuttuu. Tällöin kalvo tarvitsee kunnolla toimiakseen pesun. Puhdistuskertojen taajuus riippuu suodatettavasta aineesta yhtä paljon kuin foulanteistakin. Elintarviketeollisuuden kalvot tarvitsevat päivittäistä pesua, kun taas esimerkiksi pigmenttiteollisuudessa käytettävät kalvot vaativat yleensä vain muutaman puhdistuksen vuodessa. Pesuaineina käytetään yleensä joko happoja tai emäksiä, riippuen foulantista. Tarkkoja foulanttien tyyppejä on usein niiden pienen koon ja puutteellisten analyysimenetelmien vuoksi vaikea määrittää. Analyysimenetelmien kehittyessä saadaan kuitenkin yhä enemmän tietoa kalvon pintakerroksesta, foulanteista, sekä foulaantumismenetelmästä. [2]



Kuva 1. Vuon lineaarinen kasvu paineen funktiona [2].

Kriittisen vuon kuvaajasta voidaan määrittää paine ja vuo, jolla foulaantumista ei vielä tapahdu tai se on vain vähäistä. Esimerkki kriittisen vuon kuvaajasta löytyy kuvasta 1. Kuten kuvasta voidaan havaita, kriittisen pisteen yläpuolella vuon nousu loppuu. Jossain tapauksissa se voi jopa kääntyä laskuun. Tämä johtuu siitä, että kalvo on liian suuren paineen takia alkanut foulaantua. Kuvassa 1 suora viiva on vuon kuvaaja puhtaalle vedelle. Veden vuon kuvaaja on suora, koska vedessä ei ole foulantteja jotka tukkisivat kalvoa. [2]

Mikäli foulaantumista halutaan välttää, voidaan työskennellä kriittisen pisteen alapuolisilla paineilla. Usein tämä ei kuitenkaan ole mahdollista teollisuudessa vaaditun suuren kapasiteetin takia, joten kalvojen ajoittainen vaihtaminen tai pesu tulee kannattavammaksi kuin pienellä vuolla suodattaminen. Kalvon foulaantumiseen voidaan vaikuttaa myös esikäsittelemällä syöttöä joko mekaanisesti, kemiallisesti tai fysikaalisesti. Täysin kalvon foulaantumista ei voida kuitenkaan ainakaan teollisuusmittakaavassa estää. Tämän takia kalvojen foulaantumis- ja pesumekanismia sekä pesujen vaikutuksia kalvoon tulisikin jatkossa tutkia enemmän. [2]

2.3 Pesumekanismit

Pesumenetelmäksi voidaan kemiallisen puhdistuksen lisäksi laskea myös mekaaninen puhdistus. Mekaanisessa puhdistuksessa voidaan käyttää syöttövirtausten muuntelua, takaiskuja permeaatista tai harvemmin esimerkiksi vaahtopalloja. Mekaaninen pesu on kemiallista tehottomampi foulanttien poistossa ja sitä käytetään enemmänkin konsentraatiopolarisaation välttämiseen. Tästä syystä mekaanisen pesun mekanismit on jätetty tämän työ ulkopuolelle ja keskitytty enemmän kemiallisen pesun esittelyyn. [3]

Kemiallisessa pesussa tapahtuu heterogeeninen reaktio pesuaineen ja foulanttikerroksen välillä. Pletin [3] mukaan pesureaktio voidaan jakaa kuuteen eri osaan, joista joko kaikki tai osa tapahtuvat pestessä kalvoa kemiallisesti.

1. Pesuaineen bulkkireaktio. Jos foulaantumisen taso on korkea, paljon pesuainetta kuluu bulkkiin ja on poissa pesukäytöstä. Tämän takia on tärkeää huuhdella vedellä niin paljon foulanttia pois kalvolta kuin mahdollista ennen pesuaineen lisäämistä.
2. Pesuaineensiirto foulaantuneeseen kerrokseen. Pesuaineen siirto rajakerrokseen riippuu esimerkiksi turbulenssista.
3. Siirto foulaantuneeseen kerrokseen. Pesuaine voi siirtyä foulaantuneeseen kerrokseen kapillaarisuuden tai molekyyliidiffuusion avulla. Pienemmän

pintajännityksen ansiosta pinta-aktiiviset aineet voivat tunkeutua huokosten läpi ja johtuen adsorptio-ominaisuuksista adsorptoitua pinnan sisään heikentäen sidosta kalvon ja foulantin välillä.

4. Pesureaktiot. Prosessi, joka tapahtuu kun pesuaineen vaikuttavat aineet kohtaavat foulanttikerroksen, voidaan jakaa fysiokemiallisiin ja kemiallisiin reaktioihin. Esiintymismuotoja voivat olla muun muassa: sulaminen, mekaaninen tai terminen rasitus, kastuminen, liottaminen, turpoaminen, kutistuminen, liukeneminen, emulsifoituminen, erkaantuminen, desorptio. Kemiallisia reaktioita voi puolestaan olla muun muassa hydrolyysi.
5. Siirto puhdistusreaktion tuotteista takaisin rajapintaan.
6. Tuotteiden siirto bulkkiliuokseen. Puhdistusreaktion tuotteet siirretään rajapintaan joko konsentraatiogradientin mukaisesti tai turbulenssilla. Koska mekaaninen ja terminen rasitus, sekä fysikaaliset, kemialliset ja fysiokemialliset reaktiot ovat heikentäneet foulanttipintaa ja foulanttien välisiä keskinäisiä sidoksia, suurempi osa foulanttikerrosta voidaan irrottaa. Pesuliuoksen turbulenti virtaus aiheuttaa eroosiota foulanttikerroksessa. Tämä mekaaninen pesumuoto parantuu, mikäli foulanttien väliset sidoksia on etukäteen heikennetty kohdassa neljä mainituilla reaktioilla.

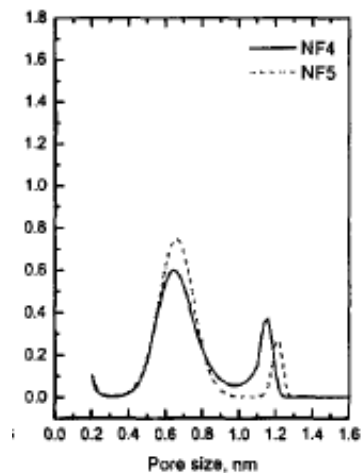
Pesun voidaan tiivistetysti sanoa sisältävän yleensä seuraavat osat [3]:

- tuotteen poiston systeemistä
- vedellä huuhtelun
- pesun yhdessä tai useammassa vaiheessa
- huuhtelun vedellä
- ja desinfioinnin.

2.4 Emäspesun vaikutus kalvon huokoskokojakaumaan ja vuohon

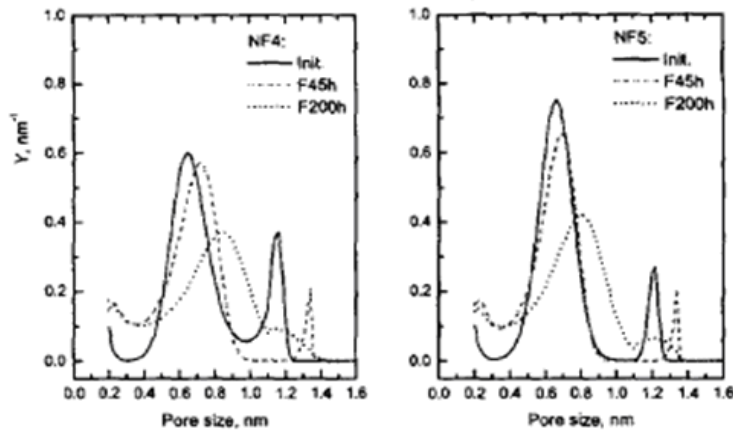
Tutkimuksissa on voitu osoittaa, että emäspesulla voi olla pieni vaikutus kalvon huokoskokojakaumaan sekä vuohon. Kogutid ja Kunst [4] ovat tutkineet kolmella

eri käänteisosmoosikalvolla ja kahdella eri nanosuodatuskalvolla huokoskokojakauman muutosta emäspesun jälkeen. Käytetty kalvopinta-ala oli $13,2 \text{ cm}^2$, joka vastaa kohtuullisen hyvin tässä työssä käytettyjen kalvojen kokoa. Syöttönä on käytetty natriumkloridia ja foulanttina humushappoa. Pesuaineena käytettyä emästä ei ole määritelty tarkemmin, mainittu vain sen olevan sopiva tämän kaltaiselle foulantille. Huokosanalyysissä on käytetty PSD-laitteistoa (Pore Size Distribution) ja vuon muutoksen arvioimiseksi mitattu permeaattivuota. Tutkittujen membraanien käyttäytymisen selittämiseksi on niiden huokoisuutta mitattu edellä mainitulla PSD-laitteistolla, sekä aktiivisten huokosten määrää membraanien pintakerroksessa on määritetty ja laskettu käyttäen eri menetelmiä. Kuvassa 2 on esitetty huokoskokojakauma ennen emäspesua. Kuvasta voidaan havaita että kalvojen huokoskokojakaumassa on selvät piikit kahdessa eri kohdassa. Tämä on hyvin tyypillistä nanosuodatuskalvoille. [4]



Kuva 2. PSD käytetyistä nanosuodatuskalvoista NF4 ja NF5 ennen foulaantumista. [4]

Kuvassa 3 on foulaantuneista nanosuodatuskalvoista otetut PSD:t ja PSD käytetyistä nanosuodatuskalvoista NF4 ja NF5, joille on suoritettu emäspesu välittömästi foulaantumisen jälkeen. Pieni muutos huokoskokojakaumassa havaittiin tukkeutuneiden huokosten takia.. Kogutid ja Kunst tutkivat myös miten kalvoon vaikuttaa, jos se jätetään pidemmäksi aikaa foulaantuneeksi ja pestään vasta sen jälkeen.



Kuva 3. PSD käytetyistä nanosuodatuskalvoista NF4 ja NF5 foulattuina. [4]

Kemiallisen pesun seurauksena foulaantuneiden membraanien rakenteessa on tapahtunut irreversiibejä muutoksia molemmissa tutkituissa kalvotyypeissä. Muutos on kiistämätön, mutta membraaneissa joissa pesu suoritettiin välittömästi foulaantumisen jälkeen, huokosten muutokset ovat hyvin pieniä eivätkö näin ollen juurikaan vaikuta retentioon tai vuohon. Niiden membraanien, joiden annettiin ennen pesua olla likaisina, huokoskokojakaumassa havaitaan suurempia muutoksia. Nämä muutokset selittyvät todennäköisesti kuitenkin enemmän mikrobien toiminnan kautta steriloimattomassa kalvossa kuin itse emäspesun vaikutuksella. Muutoksia voidaan havaita muun muassa vähentyneenä tiukkojen huokosten osuutena ja suurten huokosten määrän sekä koon entisestään kasvamisena. [4]

2.5 Pinta-aktiivisten aineiden vaikutus

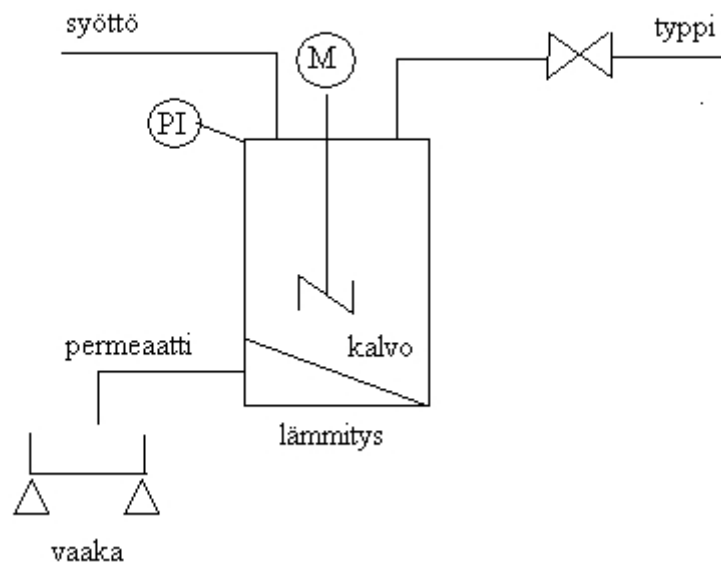
Pesuaineen pinta-aktiiviset aineet vaikuttavat kalvon retentioon kalvon hydrofobisuuden ja hydrofiilisyyden kautta. Edullisemman vuon vuoksi hydrofobisia kalvoja voidaan yrittää modifioida hydrofiilisimmiksi. Tarkkaa mekanismia, jolla pinta-aktiivisen aineet kalvoon vaikuttavat, ei ole vielä toistaiseksi löydetty. Tässä työssä pinta-aktiivisten aineiden vaikutusta on tutkittu ottamalla Ultrasil 110 –pesunesteen rinnalle toiseksi tutkittavaksi pesuaineeksi puhdas natriumhydroksidiliuos. Näin voidaan vertailla pinta-aktiivisten aineiden lisäksi myös muiden Ultrasil 110 –pesuaineen natriumhydroksidista eroavien komponenttien eroavaisuuksia suhteessa NaOH-liuoksella pestyihin kalvoihin. [1,2]

3 Materiaalit ja menetelmät

Seuraavissa kappaleissa on esitelty työn kokeellisessa osassa käytetty koelaitteista, kalvo ja kemikaalit, sekä kokeiden suoritus, analyysimenetelmät ja laskuissa käytetyt yhtälöt.

3.1 Koelaitteisto ja kalvo

Kaikki suodatukset tehtiin Amicon-suodattimella, josta yksinkertaistettu virtauskaavio kuvassa 4.



Kuva 4. Yksinkertainen kuva mittauksissa käytetystä Amicon-suodatuslaitteistosta.

Mittauksissa käytetyn kalvon pinta-ala oli $0,004 \text{ m}^2$. Desal5 DL-nanosuodatuskalvo koostuu neljästä kerroksesta. Kalvoa valmistaa GE Osmonics. Kerroksista kaksi on patentoituja, joten niiden koostumuksesta ei ole mahdollista saada tietoa valmistajalta. Alimmaisheet kaksi kerrosta ovat polyesteriä ja polysulfonia. Desal5 5 DL-nanosuodatuskalvon katkaisukoko on välillä 150-300 g/mol, permeabiliteetti $25 \text{ }^\circ\text{C}$:een lämpötilassa on $7,6 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h bar})$. Desal5 DL-kalvolle on 5 -prosenttisen magnesiumsulfaattiliuoksen retentioksi annettu 96 %.

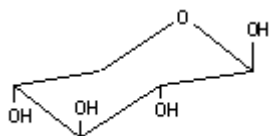
[4]

3.2 Käytetyt kemikaalit

Kalvojen pesuissa käytetty Ultrasil 110 -pesuaine sopii valmistajan mukaan hyvin mikro- ultra ja nanosuodatuskalvojen ja käänteisosmoosikalvojen pesuun. Sitä käytetään yleisesti elintarviketeollisuudessa ja vedenkäsittelyssä. [5] Ultrasil 110 -pesuneste on emäksinen, kirkas, ruskea nestemäinen pesuaine. Huoneenlämpötilassa se liukenee helposti veteen kaikissa suhteissa. Laimentamattoman Ultrasil 110-pesuaineen tiheys on välillä 1,05-1,29 g/cm³. Valmistajan mukaan Ultrasil 110 -pesuliuosta käytetään yleensä noin 1-prosenttisenä laimennoksena. Käänteisosmoosipuhdistettuun veteen tehdyn 1-prosenttisen käyttöliuoksen pH on välillä 11,9-12,5 ja johtokyky 4,0 mS/cm. [5]

Mittauksia varten valmistettiin suola-sokeriliuosta, joka sisälsi 100 ppm ksyloosia ja 100 ppm magnesiumsulfaattia. Vetenä käytettiin käänteisosmoosipuhdistettua vettä. Suola-sokeriliuoksen pitoisuus pidettiin samana kaikissa suodatuksissa, jotta tuloksia voitiin vertailla keskenään. Vertailtavuuden parantamiseksi saman sarjan ennen ja jälkeen emäspesun suola-sokerisuodatusten syötöt otettiin samasta mittapullosta.

Syöttöliuoksen sokeri ksyloosi (C₅H₁₀O₅) on useisiin muihin sokereihin, kuten esimerkiksi maitosokeriin (laktoosi) verrattuna pieni molekyyli. sen moolimassa on vain 150,1 g/mol. Pienen kokonsa ansiosta ksyloosimolekyyli pääsee suuria sokerimolekyyliä helpommin läpi kalvosta permeaattiin. Ksyloosi on varaukseton molekyyli, joten sen retentio ei riipu kalvon varauksesta. Kuvassa 5 on esitetty ksyloosin rakennekaava sekä sen reaktiiviset ryhmät



Kuva 5. Ksyloosin rakenne. [5]

Syöttöliuoksen suola magnesiumsulfaatti (MgSO₄ * 7H₂O) on valkoinen kiteinen aine. Sen moolimassa on 120,4 g/mol. Toisin kuin ksyloosin, magnesiumsulfaatin retentio riippuu huokoskoon lisäksi kalvon varauksesta, kappaleessa 2.1 esitetyn teorian mukaisesti. Kalvon kanssa samanmerkkisesti varautunut ioni siis määrää

retention. Tämä pätee monenarvoisiin ioneihin enemmän kuin yhdenarvoisiin. Tässä työssä käytetyllä magnesiumsulfaatilla on sekä negatiivisessa että positiivisessa mielessä kahdenarvoinen varaus, eli kalvon varauksella on suuri vaikutus sen retention.

3.3 Kokeiden suoritus

Ennen suodatusten aloittamista Ultrasil 110 –pesuliuoksesta määritettiin NaOH-pitoisuus titraamalla käänteisosmoosipuhdistetulla vedellä 10-prosenttiseksi laimennettu pesuliuos 0,5-molaarisella (0,5 mol/l) suolahapolla. Ekvivalenttikohdan havaitsemiseksi laimennokseen lisättiin indikaattoriksi emäksisessä liuoksessa helposti havaittavan punertavan värin antavaa fenoliftaleiinia. Liuos titrattiin hennon vaaleanpunertavaksi ja suolahapon kulutus kirjattiin ylös laskuja varten. Titraus toistettiin kolmeen kertaan ja suolahapon kulutusten keskiarvosta laskettiin laimentamattoman Ultrasil 110- pesuliuoksen sisältävän 70 g/l natriumhydroksidia, eli sen NaOH-pitoisuus on 7,0 %. Tarkempi laskujen suoritus on liitteenä I. Valmistajan antamien tietojen mukaan Ultrasil 110 -pesuliuoksen koostumus on lähellä seuraavaa; NaOH 1-5 %, EDTA 5-15 % ja pinta-aktiiviset aineet 1-5 % [6]. Näiden tietojen perusteella voidaan hyväksyä laskettu NaOH-pitoisuus 7,0 %.

Ultrasil 110 –pesuliuoksen NaOH-pitoisuus määritettiin, jotta rinnakkaisissa mittauksissa voitiin Ultrasil 110 -pesuliuoksen ja puhtaan NaOH-liuoksen natriumhydroksidin määrä pitää samana. Näin ollen voitiin vertailla miten Ultrasil 110 -pesuliuoksen muut ainesosat, kuten pinta-aktiiviset aineet vaikuttavat pesutulokseen ja kalvon ominaisuuksiin. Esimerkiksi pesuissa 1-4 NaOH-määrä 0,7 g/l vastaa pesujen 11-14 1 %:n Ultrasil 110- pesuliuoksen NaOH-määrää. Saman vertailun voi tehdä myös pesujen 5-7 ja 15–17 NaOH-määrien välillä. Oheisessa taulukossa I on pesuaineiden pitoisuuksien lisäksi esitelty myös koeolosuhteet, eli pesuaineen suodatuksen paine sekä pesuaika, ja pesulämpötila. Kaikissa suola-sokeriliuoksen suodatuksissa paine pidettiin vakiona 5,5 bar:ssa, joten tätä tietoa ei ole kyseiseen taulukkoon lisätty. Pesuissa 4 ja 14 on pesuaineen suodatuksissa käytetty paineena nollaa bar:a, jolloin permeaattivuo jää käytännössä nolllaksi.

Taulukko I. Kalvojen pesuissa käytetyt pesuaineet sekä koeolosuhteet.

Pesut	Lämpötila	Pesuaine	Pesuaika	Pitoisuus	Paine
Pesu1	40 °C	NaOH	25 min	0,7 g/l	5,5 bar
Pesu2	50 °C	NaOH	25 min	0,7 g/l	5,5 bar
Pesu3	60 °C	NaOH	25 min	0,7 g/l	5,5 bar
Pesu4	40 °C	NaOH	25 min	0,7 g/l	0 bar
Pesu5	40 °C	NaOH	25 min	1,4 g/l	5,5 bar
Pesu6	50 °C	NaOH	25 min	1,4 g/l	5,5 bar
Pesu7	60 °C	NaOH	25 min	1,4 g/l	5,5 bar
Pesu11	40 °C	Ultrasil 110	25 min	1 %	5,5 bar
Pesu12	50 °C	Ultrasil 110	25 min	1 %	5,5 bar
Pesu13	60 °C	Ultrasil 110	25 min	1 %	5,5 bar
Pesu14	40°C	Ultrasil 110	25 min	1 %	0 bar
Pesu15	40 °C	Ultrasil 110	25 min	2 %	5,5 bar
Pesu16	50 °C	Ultrasil 110	25 min	2 %	5,5 bar
Pesu17	60 °C	Ultrasil 110	25 min	2 %	5,5 bar
Pesu18	40 °C	Ultrasil 110	25 min	1%	5,5 bar
Pesu19	40 °C	Ultrasil 110	25 min	1%	5,5 bar

Taulukon pesut 18 ja 19 eroavat muista suoritetuista. Pesussa 18 tutkittiin lämpötilan vaikutusta suorittamalla huuhtelu 60 °C:lla vedellä. Pesussa 19 kalvo jätettiin emäspesun ja toisen suola-sokerisuodatuksen jälkeen yöksi ionivaihdettuun veteen likoamaan. Seuraavana päivänä toistettiin suola-sokeriliuoksen suodatus lionneella kalvolla. Sekä pesussa 18 että 19 pesuaineen lämpötila suodatuksessa oli 40 °C. Nämä pesut siis vastasivat pesuaineen (1-prosenttinen Ultrasil 110 -pesuaine) lämpötilan ja paineen suhteen pesua 1.

Käytetystä Desal5 DL –kalvosta leikattiin tarvittava määrä Amicon-suodattimeen sopivia ympyränmuotoisia palasia, joiden suodatuspinta-ala oli 0,004 m². Näin saadut suodatuskalvot kostutettiin ensin 50 % teknillisellä etanolilla ja huuhdeltiin tämän jälkeen hyvin hanavedellä. Etanolikostutusta käytettiin, koska pienihuokosellista nanosuodatuskalvoa on vaikea saada kasteltua kunnolla pelkällä vedellä. Vajaasti kasteltu kalvo taas ei toimi kunnolla suodatuksessa.

Kasteltu kalvo asetettiin suodattimeen permeaattipuoli alaspäin ja laitteisto koottiin kuvan 4 mukaisesti. Edellä valmistettua suola-sokerisyöttöliuosta lisättiin suodattimeen 250 ml, syöttölämpötila mitattiin ja laitteisto suljettiin. Sekoitus asetettiin sopivalle nopeudelle, alussa sekoitusnopeus oli noin 280 1/min ja liuoksen vähentyessä sitä muutettiin pienemmäksi niin että sekoituspatsaan korkeus oli koko ajan noin 1/3 nestepatsaan korkeudesta. Pyörimisnopeuden arvo

muuttui alun sekoitusnopeuden arvosta 280 l/min lopun sekoitusnopeus arvoon 250 l/min. Suola-sokeriliuokset suodatettiin kaikki ilman lämmitystä huoneenlämpöisinä.

Suodatus käynnistettiin avaamalla paineventtiili ja säätämällä paine haluttuun suodatuspaineeseen 5,5 bar. Paine pidettiin koko suodatuksen ajan samana. Epäpuhtauksien välttämiseksi liuosta suodatettiin ensin pois 20 ml ja vasta tämän jälkeen alettiin kerätä näytettä ja kirjaamaan permeaatin massoja vuon laskemista varten. Massoja kirjattiin ylös noin viiden minuutin välein käyttäen apuna vaakaa. Permeaattinäytettä kerättiin 80 ml, jonka jälkeen suodatus pysäytettiin, laitteisto avattiin ja jäljelle jäänyt retentaatti otettiin talteen myöhempiä mittauksia varten

Tämän jälkeen laitteisto huuhdeltiin hyvin käänteisosmoosipuhdistetulla vedellä ja lisättiin pesuliuos. Pesuliuoksen vahvuus ja lämpötila riippuivat pesukokeen numerosta, kaikki eri pesut ja pesuolosuhteet löytyvät eriteltynä taulukosta I. Emäsluos pidettiin sopivan lämpöisenä käyttämällä lämpölevyä. Paineeksi säädettiin sama 5,5 bar kuin suola-sokeriliuoksen suodatuksessakin. Poikkeuksen tästä muodostivat pesut 4 ja 14, joissa käytetty paine oli 0 bar. Ilman paine-eroa permeaattivuo jäi näissä suodatuksissa nollassi.

Emäsluosta suodatettiin 25 minuuttia ja tänä aikana syntynyt kokonaisvuo kirjattiin ylös. Emäspesun jälkeen laitteisto huuhdeltiin hyvin ensin lämmitetyllä ja sitten huoneenlämpöisellä käänteisosmoosipuhdistetulla vedellä, jotta kaikki pesuliuoksen jäämät saatiin pois kalvolta. Lämmitettyä vettä käytettiin, jottei liian suuri lämpötilan muutos vaurioittaisi kalvoa. Tämän jälkeen toistettiin suola-sokeriliuoksen suodatus samalla tavalla kuin edellä. Saatuja vuon ja retention arvoja verrattiin ennen emäspesua suoritettuun suodatukseen.

3.4 Analyysit

Kerätyistä permeaatti- ja retentaattinäytteistä mitattiin suola- eli magnesiumsulfaattipitoisuus johtokyvyn (Konduktometer 703, Knick) avulla. Koska johtokyky riippuu suuresti mitattavan liuoksen lämpötilasta, kaikkien näytteiden johtokyvyt on vertailtavuuden vuoksi mitattu lämpötilassa 25 °C. Sokeri- eli ksyloosipitoisuus saatiin puolestaan hiilianalysointorilla (TOC –

5050A, Shimadzu) mittaamalla näytteistä kokonaishiili TOC (total organic carbon) TOC saadaan laskettua vähentämällä kokonaishiilestä TC (total carbon) epäorgaaninen hiili IC (inorganic carbon).

Kaikista näytteistä mitattiin myös pH. pH:n mittaamisella voitiin havaita muun muassa kuinka hyvin emäksinen pesuaine on saatu huuhdeltua kalvolta. Saatuja tuloksia on käsitelty seuraavassa kappaleessa ja kaikki eri näytteistä mitatut johtokyvyn, TOC:n ja pH:n arvot löytyvät liitteestä III.

3.5 Käytetyt yhtälöt

Suodatusten vuo laskettiin yhtälöllä

$$J = \frac{m}{A\Delta t} \quad (1)$$

jossa m on ajassa Δt kertyneen permeaatin massa ja A kalvon pinta-ala. Johtokyvyn retentio laskettiin käyttäen kaavaa

$$r = \left(1 - \frac{P}{R}\right) * 100 \quad (2)$$

jossa P on permeaatin johtokyky ja R retentaatin johtokyky. TOC:n retentio voidaan laskea vastaavasti käyttäen permeaatin ja retentaatin TOC:n arvoja.

4 Tulosten tarkastelu

Seuraavissa kappaleissa on esitelty mittauksista saadut ja lasketut tulokset sekä pohdittu niihin johtaneita tekijöitä. Kappaleessa 4.1 on esitelty vuon muutokset ja kappaleessa 4.2 retentioiden ja pH:n muutokset. Kappaleet 4.3 ja 5 keskittyvät pohtimaan mittauksien aikana tapahtuneita virheitä sekä kokonaiskuvaa. Kaikkien suoritettujen mittausten tulokset löytyvät taulukoituina liitteistä II ja III.

4.1 Vuon muutokset

Laskentaperiaatteen esimerkkinä on tässä käytetty pesua 13. Esimerkin mukaiset laskutoimitukset on suoritettu myös kaikille muille pesuille. Kaikkien pesujen

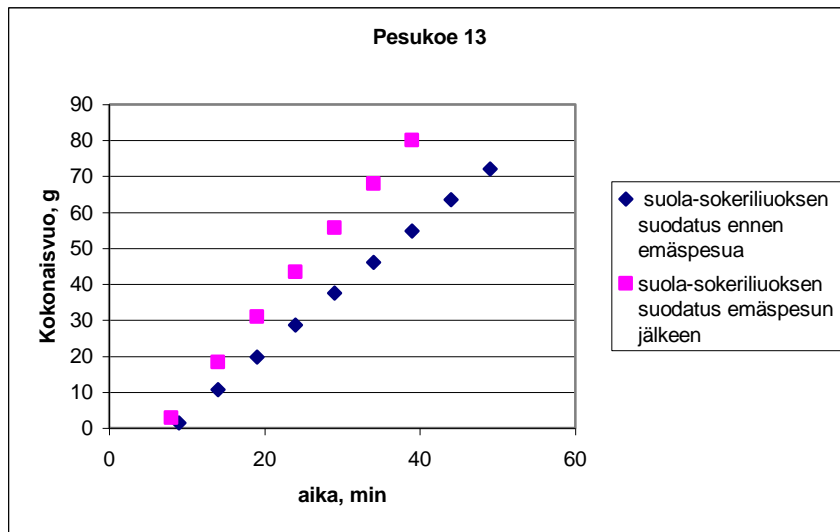
vuon muutokset on esitetty kuvaajina tässä kappaleessa, sekä taulukoituna liitteessä II.

Taulukossa II on ennen Ultrasil 110 –pesua 13 ja sen jälkeen tehtyjen suola-sokerisuodatusten mittaustulokset taulukoituna. Vaa’alta ylös kirjatusta massoista sekä sekuntikellolla katsotuista ajoista on laskettu suodatusten vuot yksikössä kg/m²h. Vuot on laskettu yksikköön kg/(m²h), koska se on yleisimmin teollisuudessa käytetty yksikkö.

Taulukko II. Pesun 13 vuot. Suola-sokerisuodatuksissa. Amicon-suodatin, kalvo Desal5 5 DL, esikäsitteilynä alkoholi-vesi-seoksessa liotus (50/50), suodatuspaine 5,5 bar ja suodatuslämpötila 21 °C. Pesu Ultrasil 1 % 25 min ja 60 °C, suodatuspaine 5,5 bar.

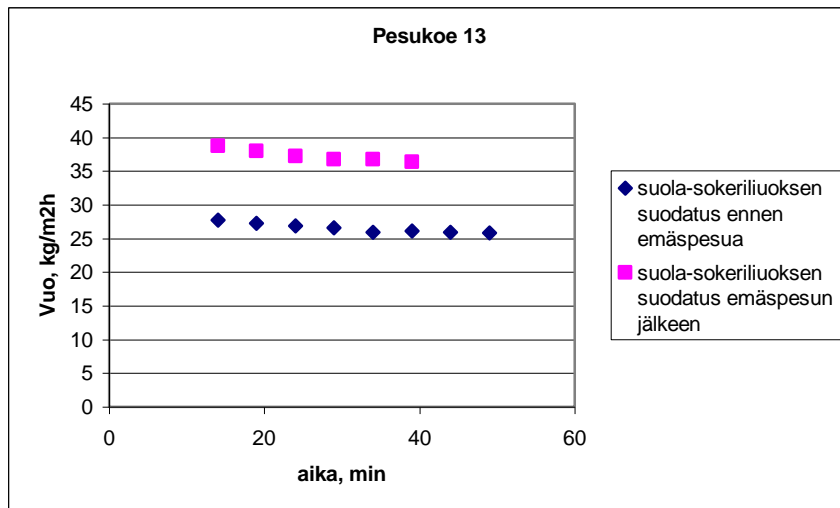
Aika, min	Massa, g	Vuo, kg/m ² h
9	1,4	-
14	10,6	27,7
19	19,7	27,2
24	28,7	26,9
29	37,5	26,6
34	46,1	25,9
39	54,8	26,1
44	63,5	25,9
49	72,1	25,9

Kuvaajassa 6 on esitetty suola-sokeriliuoksen suodatusten kokonaisvuot ajan funktiona sekä ennen että jälkeen emäspesun. Emäspesun jälkeen kokonaisvuon kuvaaja nousee selvästi jyrkemmin verrattuna emäspesua edeltävään suodatukseen. Kokonaisvuon muutoksesta voidaan päätellä että kalvossa on emäspesun aikana tapahtunut muutoksia, joiden ansiosta syöttö pääsee helpommin kalvon läpi.



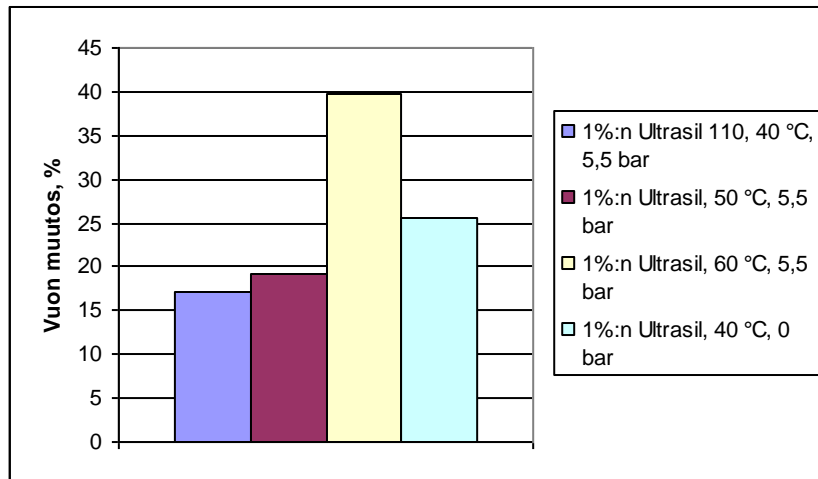
Kuva 6. Pesun 13 suola-sokerisuodatusten ennen ja jälkeen emäspesun kokonaisvuot ajan funktiona. Suola-sokerisuodatuksissa Amicon-suodatin, kalvo Desal5 5 DL, esikäsitteilynä alkoholi-vesi-seoksessa liotus (50/50), suodatuspaine 5,5 bar ja suodatuslämpötila 21 °C. Pesu Ultrasil 1 % 25 min ja 60 °C, suodatuspaine 5,5 bar.

Taulukosta II ja kuvaajasta 7 voidaan helposti havaita, että sekä ennen että jälkeen emäspesun suola-sokerisuodatusten vuo on alussa suurempi, mutta tasaantuu selvästi loppua kohti. Tasaantuneesta vuosta on laskettu keskiarvovuo, jota käytetään myöhemmissä laskuissa. Pesun 13 suola-sokerisuodatuksen keskiarvovuo ennen Ultrasil 110 –pesua oli 26,2 kg/m²h ja pesun jälkeen 36,63 kg/m²h. Vuo on siis tämän pesun seurauksena parantunut 39,8 prosenttia. Muiden suodatusten samankaltaisesti lasketut keskiarvovuot sekä vuon muutokset prosentteina on taulukoitu kokoomataulukoon III.



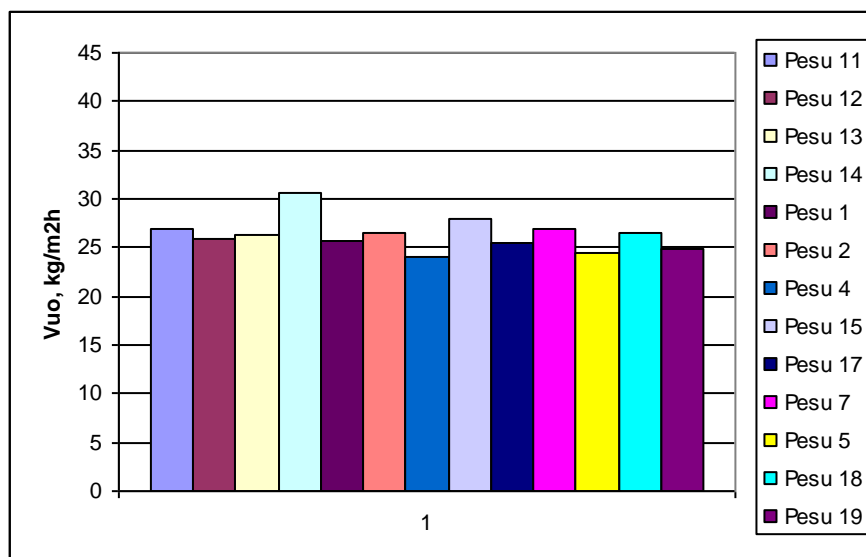
Kuva 7. Pesun 13 suola-sokerisuodatusten ennen ja jälkeen emäspesun vuot suhteessa aikaan. Suola-sokerisuodatuksissa Amicon-suodatin, kalvo Desal5 5 DL, esikäsiteltyinä alkoholi-vesi-seoksessa liotus (50/50), suodatuspaine 5,5 bar ja suodatuslämpötila 21 °C. Pesu Ultrasil 1 % 25 min ja 60 °C, suodatuspaine 5,5 bar.

Kuvaan 8 on esimerkkinä koottu kaikkien 1-prosentin vahvuisella Ultrasil 110 – pesuliuoksella pestyjen kalvojen vuon muutokset. Suoran vuon muutoksen yksikössä $\text{kg/m}^2\text{h}$ sijaan on laskettu kaikille suodatuksille kuinka paljon vuo on parantunut emäspesun jälkeen prosentteina verrattuna alkuperäiseen. Tämä on tehty siitä syystä, että ennen emäspesua suodatusten vuon arvot vaihtelevat suuresti, vaikka niiden pitäisi samoista olosuhteista ja syötöstä johtuen olla yhteneviä. Syitä tähän vaihteluun ja havainnollinen kuva suodatusten vuosta ennen emäspesua on esitetty kappaleessa 4.4 Virhearvio. Kuvassa 9 on havainnollistettu tätä vaihtelua. Vuon muutoksen ilmoittaminen prosenteissa on selkeämpää kuin sen sijasta kaikista suodatussarjoista piirtää vuo ennen emäspesua ja emäspesun jälkeen pylväinä ja verrata näitä molempia toisen suodatussarjan vastaaviin. Nämä arvot löytyvät liitteestä II.



Kuva 8. 1-prosenttisellä Ultrasil 110 –pesuliuoksella käsiteltyjen kalvojen vuon muutokset verrattuna alkuperäiseen vuohon. Kalvojen esikäsitteily 50-prosenttisellä etanolilla, syötön lämpötila 22 °C.

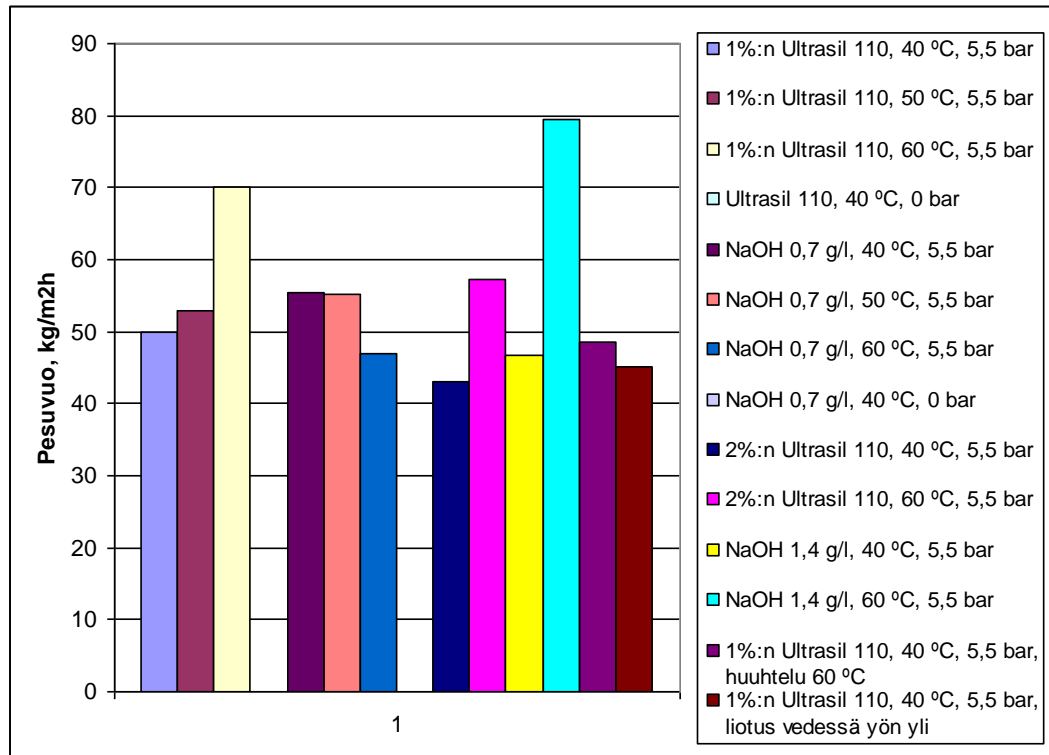
Yleisesti voidaan todeta, että kaikissa suodatuksissa emäspesu paransi vuota selvästi. Seuraavassa on eritelty, miten erivahvuisten ja erilämpöisten Ultrasil 110 –pesuliuoksien käyttö on vuota parantanut.



Kuva 9. Suodatuksista ennen emäspesua mitatut vuot suoritusjärjestyksessä. Kaikissa suodatuksissa paine 5,5 bar, syötön lämpötila noin 21-22 °C:tta ja syöttönä 100 ppm ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ja 100 ppm ksyloosi.

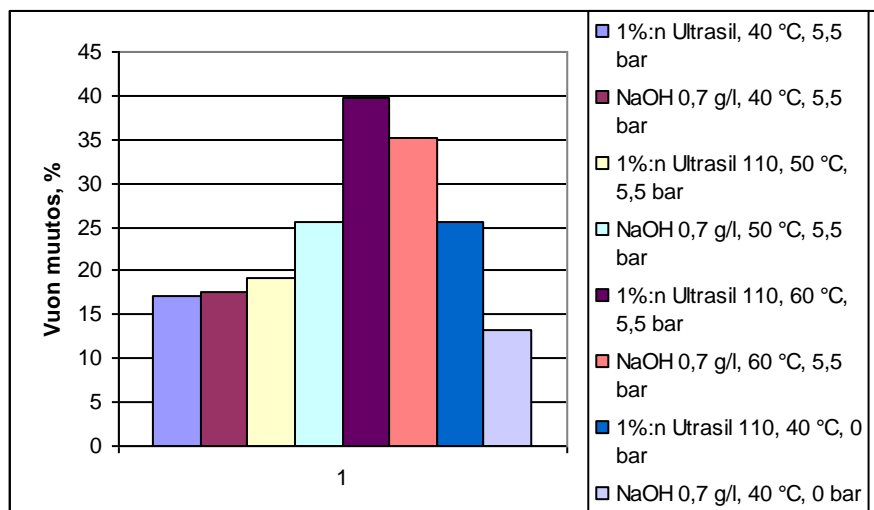
Kuvassa 10 on esitetty 25 minuutin aikana kertyneet pesuliuoksien permeaattivuot. Muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta suurin pesuvuo on saavutettu 60 °C:een lämpöisellä pesuliuoksella. Tämä johtuu siitä, että lämpö avaa kalvon huokosia, jolloin vuo kasvaa. Pelkkä kertyneen permeaatin massa ei

kuitenkaan kerro kaikkea, tarkemman tuloksen saamiseksi massoissa pitäisi ottaa huomioon kalvojen erilaiset ominaisuudet esimerkiksi ennen pesua mitatun suodatuksen keskiarvovuon avulla.



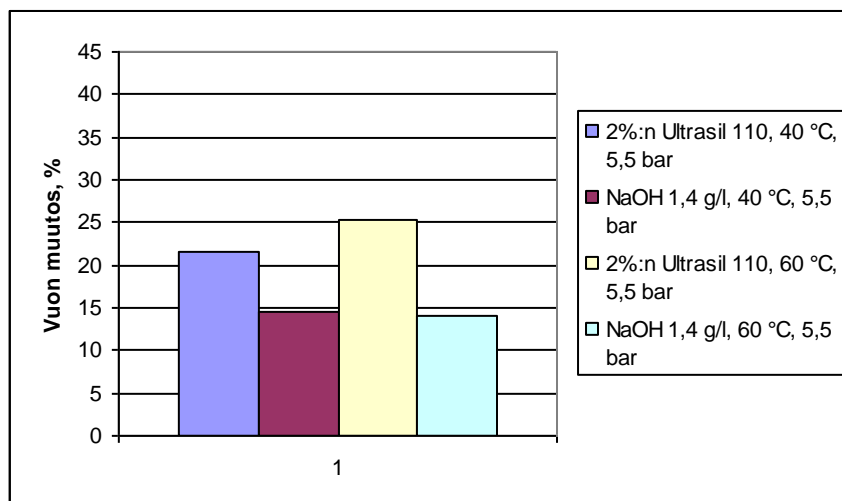
Kuva 10. Pesujen vuot suoritusjärjestyksessä eri lämpötiloissa. Pesuaika 25 minuuttia.

Kuvassa 11 on verrattu keskenään 0,7 g/l NaOH-liuoksen ja vastaavan määrän NaOH:a sisältävän 1-prosenttisen Ultrasil 110 –pesuliuoksen vuon muutosta. Vierekkäiset pylväät vastaavat eri pesuaineilla samaa pesulämpötilaa vastaavia vuon muutoksia. Kuten kuvasta voidaan havaita, neljä ensimmäistä, eli 40 °C:een ja 50 °C:een pesuja vastaavat pylväät ovat suunnilleen samankorkuisia. Vasta 60 °C:een pesuissa vuon muutos on selvästi muita suodatuksia suurempia. Ultrasil 110 –pesu on muuttanut vuota tässä tapauksessa vähän NaOH-pesua enemmän. 40 °C:een ja nollan bar:n pesun tuloksena Ultrasil 110 –pesun pylväs on NaOH-pesun pylvästä korkeampi, ero on jopa suurempi kuin 60 °C:een 5,5 bar pesujen välillä.



Kuva 11. Saman NaOH-määrän 0,7 g/l sisältävien Ultrasil 110 –pesuaineella ja NaOH-liuoksella pestyjen kalvojen vuon muutokset verrattaessa pesun jälkeistä vuota alkuperäiseen vuohon. Kalvojen esikäsittely 50-prosenttisella etanolilla, syötön lämpötila noin 22 °C.

Kuvassa 12 on 1,4 g/l NaOH:a sisältävien pesuliuosten 40 °C:een ja 60 °C:een pesujen aiheuttama vuon muutos. NaOH-määrän nostaminen on nostanut erot suodatusten välillä suuremmiksi. Tässä suodatuksessa Ultrasil 110 –pesuliuoksen vuossa aiheuttama muutos on selvästi pelkkää NaOH-liuoksen aiheuttamaa muutosta suurempi. Verratessa kuvia 11 ja 12 havaitaan, että 60 °C:een pesun aiheuttamat muutokset ovat suurempia laimeammilla pesuliuoksilla. 40 °C:een pesujen pylväät taas ovat molemmissa kuvissa suunnilleen samaa luokkaa, vain pientä heittoa on havaittavissa.

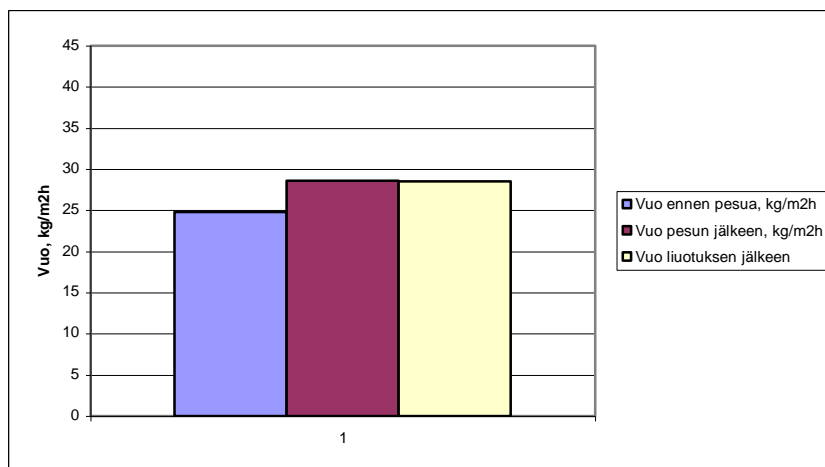


Kuva 12. Saman NaOH-määrän 1,4 g/l sisältävien Ultrasil 110 –pesuaineella ja NaOH-liuoksella käsiteltyjen kalvojen vuon muutokset verrattuna pesun jälkeistä vuota alkuperäiseen vuohon. Kalvojen esikäsitely 50-prosenttisellä etanolilla, syötön lämpötila 22 °C.

Kun kaikki eri suodatukset erivahvaisilla pesuaineilla otetaan huomioon, ei voida yleispätevästi sanoa että Ultrasil 110 –pesuliuos muuttaisi aina pesun jälkeistä vuota NaOH-pesuliuosta enemmän. Suurempia johtopäätöksiä voidaan tehdä lämpötilan vaikutuksesta. 60 °C:een pesu on muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta parantanut pesun jälkeistä vuota huomattavasti 40 °C:een pesua enemmän. Syynä tähän eroon on todennäköisesti se, että suuremmassa pesulämpötilassa kalvon huokokset avautuvat enemmän ja pysyvät avoimempina myös suola-sokerisuodatuksen saakka. Tätä teoriaa tukee myös kuva 10 jossa on esitetty pesujen aikana kertyneet permeaattivuot kaikista suoritetuista pesuista. Muutamit sarjasta poikkeavat vuot saattavat johtua kalvopalasan erilaisista ominaisuuksista. Tämän vuoksi myös muut samaisella kalvolla mitatut vuot ovat olleet muita suodatuksia suurempia. Myös tästä syystä suola-sokerisuodatusten vuot on käsitelty vuon muutosprosentteina verraten pesun jälkeistä vuota pesua edeltävään. Tämä eliminoi poikkeavien vuon arvojen vaikutukset vertailusta.

Yön yli milliporelaitteistolla puhdistetussa vedessä liotuksessa olleen kalvon vuot ennen pesua, ensimmäisen emäspesun jälkeen sekä seuraavana päivänä on esitetty kuvassa 13. Kuten voidaan havaita, seuraavana päivänä suoritettu suodatus ei eroa juuri välittömästi emäspesun jälkeen tehdystä. Mikäli kalvon olisi annettu liota pidempään, jopa viikkoja, tulokset olisivat voineet olla erilaisia. Pidemmän ajan

kuluessa esimerkiksi bakteeritoiminta olisi mahdollisesti päässyt käynnistymään ja tuhoamaan kalvoa.



Kuva 13. Yön yli liotus -kokeen vuot ennen emäspesua Ultrasil 110 – pesuliuoksella, emäspesun jälkeen sekä liuotuksen jälkeen. Pesun lämpötila 40 °C ja paine 5,5 bar. Kalvojen esikäsitteily 50-prosenttisellä etanolilla, syötön lämpötila 22 °C.

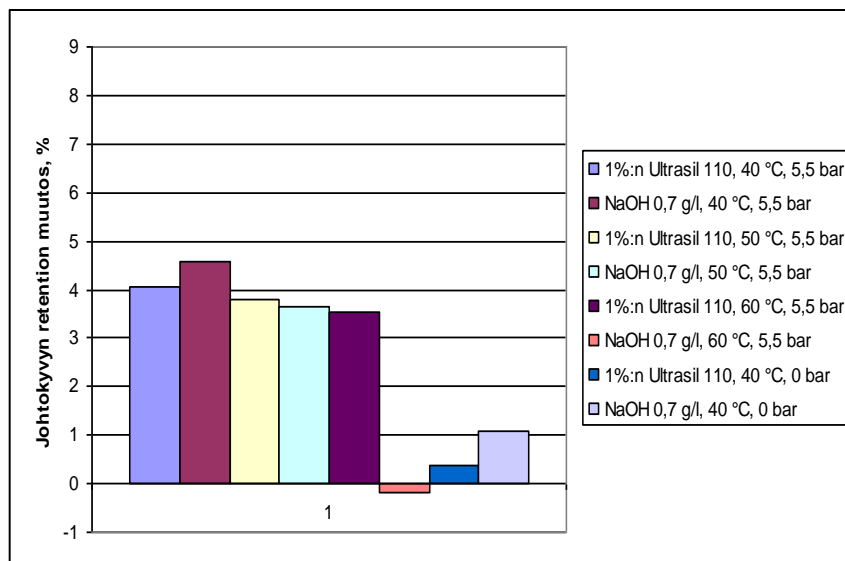
Yhdessä suodatuksessa kokeiltiin myös 60 °C:lla milliporelaitteistolla puhdistetulla vedellä tehdyn huuhtelun vaikutusta kalvon emäksisyyteen. Vettä ei ajettu paineella läpi kalvosta, huuhdeltiin vain muutaman minuutin ajan muutamassa eri erässä lämmitetyllä vedellä. Vuon muutosprosentiksi tässä suodatuksessa saatiin 11,7 %, joka on huomattavasti alhaisempi kuin muissa suodatuksissa. Muissakin suodatuksissa kalvo huuhdeltiin muutamaan kertaan emäspesun jälkeen, mutta huuhtelussa käytettiin selvästi alhaisemmassa lämpötilassa olevaa milliporevettä. Tässä suodatuksessa huuhtelu myös suoritettiin huomattavasti muita suodatuksia huolellisemmin. Voidaankin päätellä, että kalvoa emäspesun jälkeen huuhtelemalla voidaan poistaa ainakin osa siihen jääneistä emäksisiä aineita.

4.2 Retentioiden ja pH:n muutokset

Teoriaosan kappaleessa 2.1 Nanosuodatuskalvon rakenne ja erotusmekanismit on esitelty Donnan eksluusio. Donnan eksluusion mukaan kalvon kanssa samanmerkkisesti varautuneet ionit määräävät kyseisen yhdisteen retention nanosuodatuksessa. Muutos pH:ssa taas vaikuttaa kalvon omaan varaukseen. Emäksisillä pesuliuoksilla pestessä kalvon pinnan varaus on muuttunut

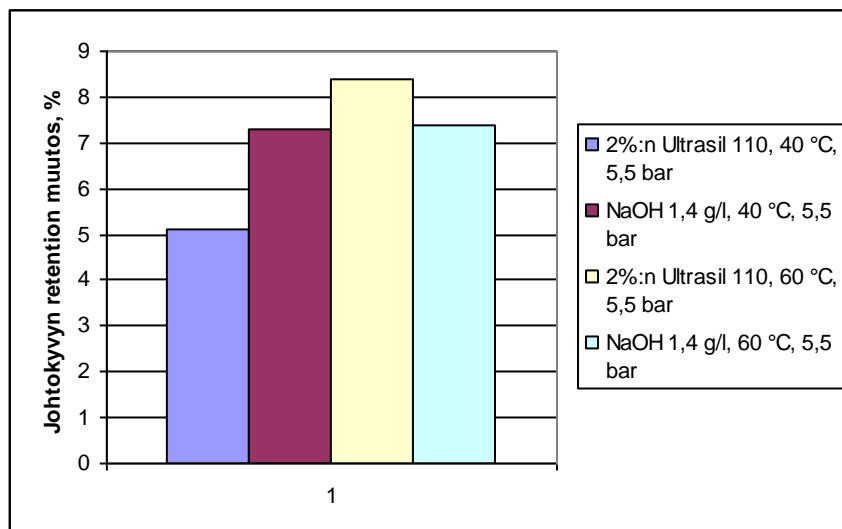
negatiiviseen suuntaan, jonka voi huomata retentioiden muutoksena. Sokeri ja suola ovat käyttäytyneet eri tavalla, koska ksyloosi on varaukseltaan neutraali ja magnesiumsulfaatin osilla on molemmilla kahden arvoinen varaus, sulfaatilla negatiivinen ja magnesiumilla positiivinen. Seuraavassa on kootusti esitelty sekä TOC:n että johtokyvyn retentioiden muutokset. Kuten edellä on jo mainittu, TOC-laittoistoa on käytetty ksyloosin ja johtokykymittauksia magnesiumsulfaatin retentioiden tarkasteluun.

Kuvassa 14 on esitetty NaOH-määrällä 0,7 g/l pestyjen kalvojen johtokyvyn retention muutokset verraten johtokyvyn retention muutosta pesua edeltävään. Negatiiviselle puolelle menevä pylväs vastaa 0,7 g/l 60 °C:een NaOH –pesua, ja se voidaan eliminoida sarjasta virheellisenä. Suodatusta ei ajan puutteen takia ehditty uusiksi. Nollan bar:n pesujen suola-sokeri –suodatusta vastaavat, eli kaksi sarjan viimeistä pylvästä ovat huomattavasti muita matalampia. Näissä pesuissa pesuliuos ei paine-eron puuttumisen takia läpäissyt kalvoa, emäksinen pesuliuos pääsi vaikuttamaan vain kalvon pintaan muuttaen sen pH:ta emäksisenpään suuntaan. Tulosten valossa näyttäisi siltä, että pelkkä kalvon pinnan pH:n muutos ja siitä seuraavat ilmiöt eivät vaikuta magnesiumsulfaatin retentioon juurikaan. Suodatuksissa, joiden pesuissa pesuliuos on kalvon läpäissyt, muutokset johtokyvyn retentioissa kuitenkin ovat huomattavia, kuten kuvista 14 ja 15 voidaan huomata. Nollan bar:n pesuja ei suoritettu enempää kuin tässä kuvaajassa esitetyt kaksi joissa pesuliuosten NaOH-määrä oli 0,7 g/l ja pesulämpötila 40 °C:tta. TOC:n retentioissa vastaavaa ilmiötä ei ole havaittavissa (kuvat 16 ja 17) nollan bar:n pesulla käsiteltyjen kalvojen suodatuksissa.



Kuva 14. Saman NaOH-määrän 0,7 g/l sisältävien Ultrasil 110 –pesuaineella ja NaOH-liuoksella pestyjen kalvojen johtokyvyn retention muutokset verrattessa pesun jälkeistä retentiota alkuperäiseen retentioniin Kalvojen esikäsitely 50-prosenttisellä etanolilla, syötön lämpötila noin 22 °C.

Kuvassa 15 on esitetty NaOH-määrän 1,4 g/l sisältävillä pesuaineilla käsiteltyjen kalvojen suodatusten johtokyvyn retentioiden muutokset. Johtokyvyn retentioiden muutokset ovat kautta linjan muutamaa prosenttiyksikön suurempia kuin kuvassa 16 esitetyt pienemmän NaOH-määrällä pestyjen kalvojen suodatusten antamat. Ultrasil 110 ja NaOH –pesujen vaikutuksissa magnesiumsulfaatin retentioniin ei voida kuvien 14 ja 15 tulosten perusteella sanoa olevan suurta eroa. Kiinnostavimmat tulokset antavat nollan bar:n suodatukset jotka ovat ainoat sarjasta selvästi eroavat.

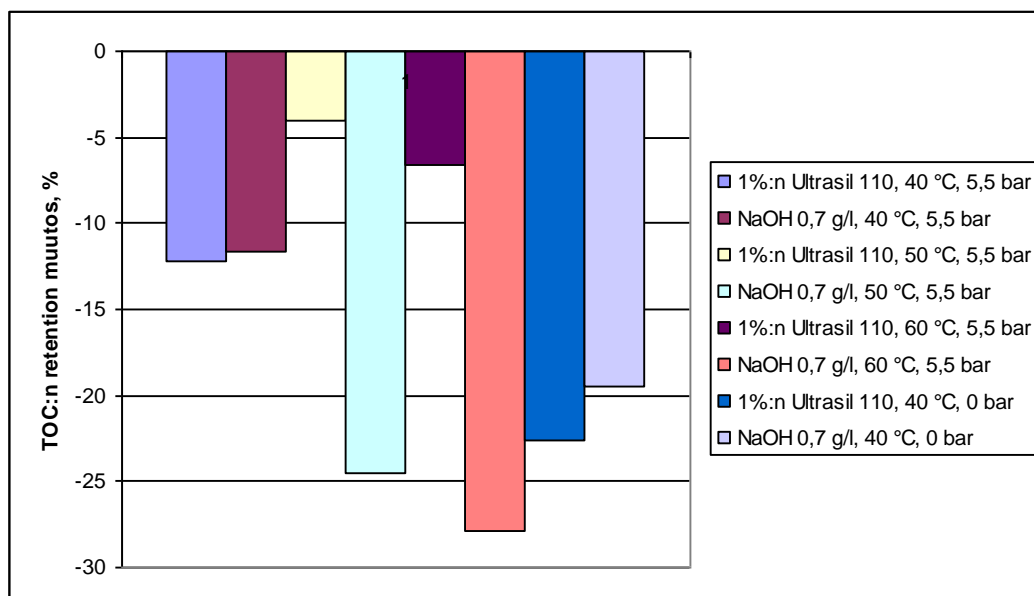


Kuva 15. Saman NaOH-määrän 1,4 g/l sisältävien Ultrasil 110 –pesuaineella ja NaOH-liuksella pestyjen kalvojen johtokyvyn retentio muutokset verrattessa pesun jälkeistä retentiota alkuperäiseen retentioon Kalvojen esikäsitteily 50-prosenttisellä etanolilla, syötön lämpötila noin 22 °C.

TOC:n retentioiden muutosta on esitelty kuvissa 16 ja 17. Edellisistä kuvista poiketen, tässä esitetään retentio parantumisen sijaan sen huononemista. Tässä tarkastellaan siis neutraalin ksyloosin erottumista. 50 ja 60 °C:een pesuilla käsiteltyjen kalvojen suodatuksissa pelkkää NaOH:a sisältävä pesuliuos on aiheuttanut selvästi suuremman muutoksen TOC:n retentiassa verrattuna Ultrasil 110 –pesuliukseen. Erot muutoksissa ovat 20-prosenttiyksikön luokkaa, jota voidaan jo pitää merkittävänä erona. 40 °C:een pesut sekä 5,5 bar:lla että nolllalla bar:lla ovat molemmat vaikuttaneet TOC:n retentioon suunnilleen samalla tavalla, eroa Ultrasil 110 –pesuliuksen ja pelkän NaOH-liuksen välillä ei juurikaan ole.

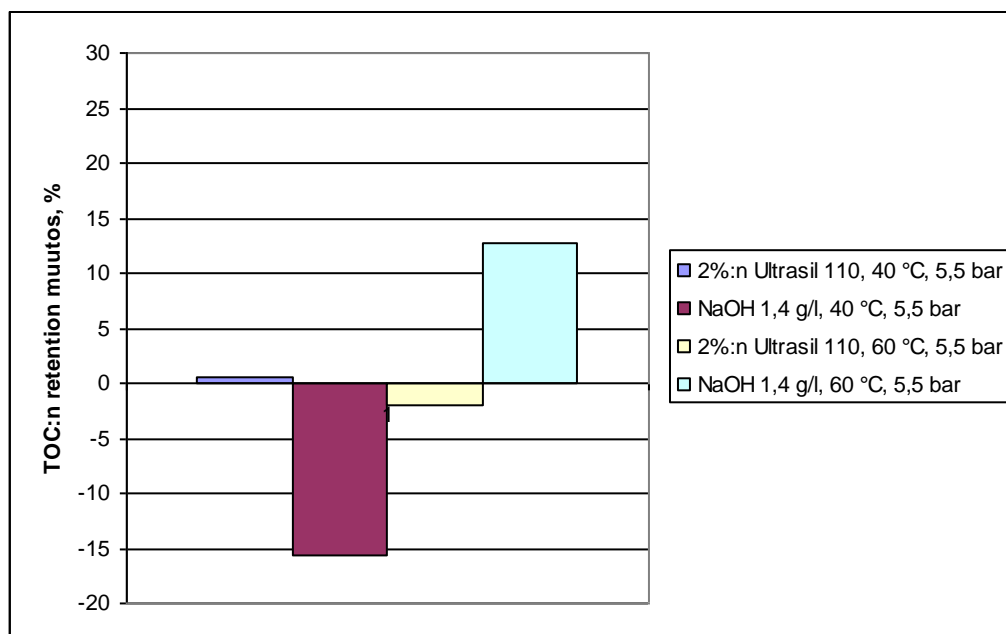
Retention muuttumista ei voida selittää kalvon pinnan pH:n muuttumisena, koska neutraali ksyloosi ei noudata Donnan eksluusion periaatteita. Koska retentiot ovat kuitenkin muuttuneet, voidaan olettaa että pesuliuos on vaikuttanut jotenkin esimerkiksi kalvon huokoskokoön tai muihin pinnan ominaisuuksiin kuin varaukseen. Kasvaneella vuolla voidaan myös selittää retentio muutoksia. Ultrasil 110- pesuliuksen sisältämät pinta-aktiivisia aineet ovat voineet vaikuttaa vähän kalvon hydrofobisuuteen tai hydrofiilisyyteen ja tätä kautta ksyloosin ja magnesiumsulfaatin erottumisiin. Tuloksista tätä ilmiötä ei voida kuitenkaan

aukottomasti näyttää, vaikka eroja Ultrasil 110- ja NaOH-pesujen välillä voidaan retentioissa havaita.



Kuva 16. Saman NaOH-määrän 0,7 g/l sisältävien Ultrasil 110 –pesuaineella ja NaOH-liuoksella pestyjen kalvojen TOC:n retentio muutokset verrattuna pesun jälkeistä retentiota alkuperäiseen retentioon. Kalvojen esikäsitteily 50-prosenttisellä etanolilla, syötön lämpötila noin 22 °C.

Kuvasta 17 voidaan havaita, että NaOH 1,4 g/l –pesun 40 °C:ssa TOC:n retentio muutos on samalla tasolla kuin pienemmällä 0,7 g/l NaOH-määrällä tehtyjä pesuja vastaavat. Muut pylväät kuvaajassa kuitenkin poikkeavat suuresti kuvan 17 pylväistä. 2-prosenttisen Ultrasil 110 –pesun muutokset TOC:n retentioon sekä 40 että 60 °C:een pesuissa ovat alle prosentin luokkaa. Muutosta ei siis pesun jälkeen ole käytännössä tapahtunut. Mielenkiintoisimman tuloksen antaa 1,4 g/l NaOH-pesu, jonka pylväs menee negatiiviselle puolelle, tarkoittaen tässä että retentioprosentti on parantunut, eli kalvo on pidättänyt enemmän kysyloosia. Pesu toistettiin samoissa olosuhteissa uudestaan, ja saatiin hyvin samankaltaiset tulokset, eli negatiivinen retentio. Kyse tuskin on kahteen otteeseen kalvossa olleesta reiästä tai ohivuodosta. TOC-laitteisto antoi näitä näytteitä ajettaessa vertailunäytteenä olleelle glukoosille vielä hyväksyttävissä rajoissa olevan arvon, jota laitevirhettäkään ei voida täysin varmasti laittaa omituisten tulosten selitykseksi. Vastaavan suodatuksen johtokyvyn retentio muutos (kuva 15) ei poikkea muista saman sarjan suodatuksista.



Kuva 17. Saman NaOH-määrän 1,4 g/l sisältävien Ultrasil 110 –pesuaineella ja NaOH-liuoksella pestyjen kalvojen TOC:n retentio muutokset verrattessa pesun jälkeistä retentiota alkuperäiseen retentioon Kalvojen esikäsitteily 50-prosenttisellä etanolilla, syötön lämpötila noin 22 °C.

Suodatusten permeaatti- ja retentaatinäytteistä mitattiin myös pH:t. Kaikissa suodatuksissa permeaatin ja retentaatin pH ovat samat. Pienet muutokset johtuvat todennäköisesti kalvoon pesussa jääneestä emäksisyydestä. Kaikkien suodatusten pH:n muutokset löytyvät kootusti liitteestä III.

4.3 Virhearvio

Suurin virhe tuloksiin tulee todennäköisesti paineen epätarkasta säätömahdollisuudesta. Pienikin paineen muutos suodatuksien välillä voi vaikuttaa suuresti permeaatin määrään ja tätä kautta vuon muutoksesta tulee oikeaa arvoa suurempi tai pienempi arvo. Syötön pitoisuusvirheiden eliminoimiseksi kaikkien keskenään vertailtujen suodatusten syötöt on pyritty ottamaan samasta valmistuserästä. Näin pienillä (100 ppm) suolan ja sokerin pitoisuuksilla pienikin virhe punnituksessa voi vaikuttaa suuresti sekä johtokyvyn että TOC:n retentioon ja näin antaa virheellisiä tuloksia vertailussa.

Muutama suodatus jouduttiin uusimaan, koska permeaatin korkea yli 10 pH osoitti, että laitteistoon on emäspesun jälkeisestä huuhtelusta huolimatta päässyt

jäämään emästä. Liian emäksisen permeaatin TOC:n sekä johtokyvyn mittaaminen on mahdotonta ja tulokset epäluotettavia. Yhdessä suodatuksessa voidaan kalvon myös retentioiden perusteella havaita vuotaneen. Tämä saattaa johtua kalvossa olleesta reiästä tai kalvon huonosta asettelusta suodattimeen.

Koska lämpötilan muutoksilla voidaan vaikuttaa paljon vuohon, lämmitetyn emäspesun jälkeen laitteisto pyrittiin jäähdyttämään takaisin ensimmäisen syötön lämpötilaan. Hyvin lähellä tätä lukemaa päästin joka mittauksessa. Vuon huomattavaa kasvamista emäspesun jälkeen tällä mahdollisella lämpötilaerolla ei kuitenkaan voida selittää.

Kalvojen säilytykseen ei ole valmistajan taholta annettu tarkempia ohjeita. Kalvopakka, josta käytetyt suodatuskalvot leikattiin, säilytetään kylmiössä, mutta valmiiksi leikatut kalvot säilytettiin kaapissa huoneenlämpötilassa. Kalvojen käyttäytymisessä havaittiin pientä muutosta riippuen huoneenlämpötilassa säilytetystä ajasta. Kalvopakkan ei myöskään voida olettaa olevan aivan homogeeninen kaikista kohdista, joten leikattujen kalvopalasten välillä on voinut olla laatueroja. Tämä havaitaan muun muassa siitä, että samoista olosuhteista huolimatta ennen pesua tehtyjen suodatusten vuot vaihtelevat suuresti, vaikka näissä olosuhteiden ainakin pitäisi olla samoja. Pelkkä huoneenlämpötilan vaihtelu noin puolen asteen marginaalilla tai syöttöliuoksen mahdolliset pienet konsentraatioerot ei selitä näin suuria vaihteluita ennen pesua suoritettujen suodatusten arvoissa. Tästä syystä vertailtaessa eri suodatuksia keskenään, on vuon arvojen sijaan verrattu vuossa tapahtunutta muutosta pesua edeltävään vuohon, kuten kappaleessa 4.1 Vuon muutokset on selitetty.

5 Yhteenveto

Tuloksista voidaan karkeasti vetää johtopäätökset, että NaOH ja Ultrasil 110 – pesuaine muuttavat kalvon ominaisuuksia eri tavalla pesun aikana. Pesuainetta enemmän vaikuttaa pesussa käytettävä lämpötila. 40 °C:een ja 50 °C:een pesujen välillä ei ole havaittavissa suurtakaan eroa. Verrattaessa näitä 60 °C:een pesuun ero on selvempi. Vuon on 60 °C:een pesun jälkeen parantunut selvästi enemmän kuin 40 °C:een ja 50 °C:een asteen pesun jälkeen. Vuon muutoksen kautta myös kalvoille mitatut TOC:n ja johtokyvyn retentiot ovat muuttuneet kuvien 16-19

mukaisesti. Vuon muutosta voidaan osaltaan selittää myös kalvon muuttuneen hydrofiilisyyden kautta.

Optimisuodatusta, jossa sekä johtokyvyn että TOC:n retentio sekä vuo olisivat parhaimmillaan, on vaikea määrittää, koska emäspesun jälkeen lähes kaikissa mittaussarjoissa TOC:n retentio on huonontunut ja johtokyvyn retentio vastaavasti parantunut verrattuna tilanteeseen ennen emäspesua. Kuten edellä on selitetty, emäspesun vaikutuksesta kalvon pH, ja tätä kautta kalvon varaus on muuttunut negatiivisempaan suuntaan. Tästä johtuen varauksellinen magnesiumsulfaatti retentoituu paremmin. Varauksettoman ksyloosin retentio pesun jälkeen taas huononee selittyen lämpimän pesuaineen huokosia avaavalla vaikutuksella.

Tuloksista voidaan tehdä myös johtopäätös, että ainakaan lyhyt yön yli liotus ei riitä vielä tekemään suurta muutosta kalvon rakenteeseen ja tätä kautta sen retentioon ja vuohon. Näin vähällä koesarjojen määrällä minkään varman päätelmän tekeminen ei ole mahdollista, enemmänkin saadut tulokset antavat suuntaviivoja toiselle suuremmalle tutkimukselle. Kalvon huuhtelu 60 °C:lla milliporelaitteistolla puhdistetulla vedellä muutti vuon muutosprosentin 12 %:een, joka on huomattavasti alhaisempi kuin muissa suodatuksissa. Voidaankin päätellä, että kalvoa emäspesun jälkeen huuhtelemalla voidaan poistaa ainakin osa siihen jääneitä emäksistä pesuainetta.

Kuten edellä mainittiin, laboratoriomittauksiin käytetty aika oli rajallinen. Tarkempien johtopäätöksien vetämiseksi mittauksia täytyisi suorittaa huomattavasti enemmän ja uusia samoja mittauksia useampaan kertaan tulosten varmistamiseksi. Mielenkiintoista olisi ollut tutkia muun muassa myös miten pesuaineen kaikki eri komponentit erikseen vaikuttavat. Tämän kaltaista tutkimusta varten olisi pitänyt valmistaa vain yhtä komponenttia sisältävät liuokset ja erilaisia näiden yhdistelmiä. Näin olisi voitu saada selville onko pesuaineen joku tietty komponentti erityisen haitallinen tai edullinen kalvolle pesun aikana. Tässä työssä on myös keskitytty käyttämään vain yhdenlaista kalvoa ja oletettu sen vastaavan hyvin kaikkia polymeerisiä komposiittikalvoja. Samoja mittausten toistaminen eri materiaaleista koostuvista

komposiittinanosuodatuskalvoille voisi antaa vielä enemmän informaatiota pesumekanismista ja pesun vaikutuksista kalvoon.

Kalvon pinnan tutkiminen on sangen haastavaa, varsinkin sen käyttöolosuhteissa eli kosteana, mutta tällä tavalla foulanttien paikat ja pesun vaikutukset niihin ja kalvon pintakerrokseen olisi enemmän havainnollista. Pesuliuoksen vahvuuden muuttaminen laajemmalla skaalalla ei ollut ajan puitteissa mahdollista. Edellä mainittu pesun lämpötilan vaikutus vuohon ja retentioon vaatisi myös enemmän tutkimista. Olisi hyvin mielenkiintoista määrittää korkein lämpötila, jossa pesu voidaan suorittaa ennen kuin kalvo täydellisesti tuhoutuu. Tämä ominaisuus on tietenkin vielä jopa edellä mainittuja seikkoja enemmän kalvokohtainen.

LÄHTEET

1. Jukka Tanninen, Importance of charge in nanofiltration, 2004
2. Pasi Väisänen, Characterisation of clean and fouled polymeric membrane materials, 2004
3. E Plett, Cleaning of fouled surfaces, Fouling & Cleaning in Food Processing, 1985
4. K. Kogutid, B. Kunst, RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations, Desalination 150 (2002) 13-120
5. Ultrasil 110, valmistajan manuaali
6. Kallioinen Mari, Suodatuskalvojen toimivuuden arviointi paperiteollisuuden sovelluksissa, Diplomityö Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, 2001
7. Ethesis,
<http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/pg/taskinen/image012.gif>,
15.2.2008
8. Mika Mänttari, Arto Pihlajamäki, Marianne Nyström, Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, Journal of Membrane Science 280 (2006) 311–320
9. Mika Mänttari, Arto Pihlajamäki, Eero Kaipainen, Marianne Nyström, Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes, Desalination 145 (2002) 81-86
10. Marianne Nyström, Lena Kaipia, Susane Luque, Fouling and retention of nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science, 1995, 249-262