LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemiantekniikan osasto

KALVOSUODATUSPROSESSIN TEHOSTAMINEN PAPERI-TEOLLISUUDEN SOVELLUKSISSA

Diplomityönaihe on hyväksytty Lappeenrannan teknillisen korkeakoulun kemiantekniikan osaston osastoneuvostossa 14.6.2000.

Työntarkastajat: professori Marianne Nyström
professori Jutta Nuortila-Jokinen

Työn ohjaaja: professori Jutta Nuortila-Jokinen

Imatralla 6.11.2000

Marko Liikanen
Mäentaus 2 G 67
55100 IMATRA

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Marko Liikanen
Nimi: Kalvosuodatusprosessin tehostaminen paperiteollisuuden sovelluksissa
Osasto: Kemiantekniikan osasto
Vuosi: 2000
Paikka: Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu

Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu. 132 sivua, 80 kuvaa, 21 taulukkoa ja 2 liittettä.

Työn tarkastajina professori Marianne Nyström ja professori Jutta Nuortila-Jokinen.

Hakusanat: kemiallinen esikäsittely, kalvosuodatus, nanosuodatus, kalvon pesu, kirkas suodos, mikrokiteinen kitosaani, karboksimetyyliselluloosa, selluloosakuitu, puukuitu, antiskalantti

Tässä diplomityössä tutkittiin kalvosuodatuksen esikäsittelymenetelmiä ja kalvonpesua. Työn kirjallisuusosassa käsitellään vuon alenemiseen vaikuttavia tekijöitä, esikäsittelymenetelmiä ja kalvonpesua. Kokeellisessa osassa tutkittiin kemiallisten esikäsittelyjen vaikutusta vuon alenemiseen paperitehtaan happaman kiertoveden kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Esikäsittelykemikaalit olivat ympäristöystävällisiä ja paperinvalmistusprosessiin soveltuvia. Lisäksi tutkittiin kalvonpesuaineiden pesutehokkuuksia.

Tutkitut esikäsittelyaineet olivat mikrokiteinen kitosaani, karboksimetyyliselluloosa, selluloosa- ja puukuitu sekä kaupallinen antiskalantti. Pesuaineista tutkittiin kolmea kaupallista kalvonpesuainetta, yhtä kalvopesun tehostusainetta sekä peretikkahappoa. Kokeet tehtiin kahdella laboratoriomittakaavaisella kalvosuodattimella. Kalvoina käytettiin kahta nanosuodatus- ja yhtä ultrasuodatuskalvoa.

Vuon alenemista tutkittiin suodatuksen aikaisena alenemisena ja vesivuohon verrattavana alenemisena. Esikäsittelyjen vaikutusta erotustehokkuuteen tutkittiin ioni-, johtokyky-, orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus-, sokeri-, sameus- ja ligniinireduktioilla. Lisäksi määritettiin kalvon likaantuminen suodatuksen aikana vesivuon määrityksillä ennen ja jälkeen suodatuksen. Pesutehokkuus määritettiin vesivuon määrityksillä suodatuksen jälkeen ja pesun jälkeen.

Kitosaani- ja karboksimetyyliselluloosakäsittelyillä oli vuon alenemista estävä vaikutus hydrofiilisellä nanosuodatuskalvolla suodatettaessa. Kitosaanikäsittelyn 5 g/dm^3:n ja karboksimetyyliselluloosakäsittelyn 2 g/ dm^3:n annostuksella vuot alentuivat suodatuksen aikana 8 %-yksikköä vähemmän kuin ilman esikäsittelyä. Puukuitukäsittely stabiloi 0,1 g/dm^3:n annostuksella saman kalvon vuota, kun kiintoainetta ei poistettu syötöstä. Hydrofobisen nanosuodatuskalvon vuon alenemista ehkäisivät puu- ja selluloosakuitukäsittelyt sekä karboksimetyyliselluloosakäsittely. Karboksimetyyliselluloosakäsittely vähensi vuon alenemista 25 %-yksikköä ja puukuitukäsittely 13 %-yksikköä. Hydrofiilisellä ultrasuodatuskalvolla vuon aleneminen oli pientä ilman esikäsittelyä.

Reduktioihin esikäsittelyt vaikuttivat parhaiten ultrasuodatuskalvolla. Kitosaanikäsittely nosti 1 g/dm^3:n annostuksella alumiinireduktion 50 %:sta 96 %:iin ja 5 g/dm^3:n annostuksella rautareduktion 30 %:sta 55 %:iin. Karboksyylimetyyliselluloosakäsittelyt vaikuttivat parantavasti mangaanin, magnesiumin, raudan ja kalsiumin reduktioihin. Optimi karboksyylimetyyliselluloosa-annostus oli 2 g/dm^3. Merkittävin reduktion nousu oli kalsiumilla, jonka reduktio nousi esikäsittelyllä 4 %:sta 57 %:iin. Reduktiota nostava mekanismi oli kalvon pinnalle muodostuva sekundaarikerros.

Pesuaineista tehokkain oli entsyymiä sisältävä kalvonpesuaine. Suurin vaikutus sillä oli hydrofobisen nanosuodatuskalvon pesussa. Optimiannostuksella (0,5 %) kalvon vesivuo pesun jälkeen oli 114 % pesua edeltäneestä vesivuosta. Muut kaupalliset pesuaineet oli tehokkaita hydrofiilisille kalvoille. Peretikkahappo oli yksittäisenä pesuaineena heikkotehoinen.

ABSTRACT

Author: Marko Liikanen
Title: Enhancement of the membrane filtration processes in the paper industry applications
Department: Department of Chemical Technology
Year: 2000
Place: Lappeenranta University of Technology.

Master of Science Thesis. Lappeenranta University of Technology. 132 pages, 80 figures, 21 tables and 2 appendices.

Supervisors Professor Marianne Nyström and Professor Jutta Nuortila-Jokinen.

Key words: chemical pretreatment, membrane filtration, nanofiltration, membrane cleaning, clear filtrate, microcrystalline chitosan, carboxymethyl cellulose, cellulose fiber, wood fiber, antiscalant

The pretreatment chemicals for the membrane filtration processes in the paper industry and membrane cleaning were studied in this thesis. The factors of the flux reduction, pretreatment processes and membrane cleaning were discussed in the literary part. The effects of the chemical pretreatments for the membrane filtration process in the paper industry and the membrane cleaning efficiency were studied in the experimental part. The chemicals were ecologically beneficial and suitable for the applications in the paper industry. The efficiency of membrane cleaning agents was also studied.

The feed solution was acidic clear filtrate from a paper mill. The pretreatment chemicals were microcrystalline chitosan, carboxymethyl cellulose, cellulose fiber, wood fiber and a commercial antiscalant agent. The cleaning agents were three commercial membrane cleaning agents, an additive for membrane cleaning and peracetic acid. Two laboratory scale membrane filtration apparatus was operated in the experiment. Two nanofiltration membranes and one ultrafiltration membrane were used in the filtrations.

The flux reduction was determined with reference to the flux in the beginning of the experiment and as the reduction in pure water flux before and after the experiment. The effect of the chemical pretreatment for separation efficiency was determined from reductions of ions, conductivity, total organic carbon, turbidity and lignin. Fouling of the membranes was determined by measuring the pure water flux before and after filtration. The cleaning effiency of the cleaning agent was determined by measuring the water flux after filtration and after cleaning.

The chitosan and carboxymethyl cellulose pretreatment reduced flux reduction of the hydrophilic nanofiltration membrane. Chitosan (dosage: 5 g/dm^3) and carboxymethyl cellulose (dosage: 2 g/dm^3) reduced the flux reduction during the filtration 8 %-units compared to the filtration of the untreated feed. Wood fiber stabilized the flux of the hydrophilic nanofiltration membrane when 0,1 g fiber/dm^3 was added to feed. The flux reduction of hydrophobic nanofiltration membrane was reduced with carboxymethyl cellulose, wood and cellulose fibers. Carboxymethyl cellulose reduced the flux reduc-

tion during the filtration 25 %-units and wood fiber 13 %-units compared to the filtration of the untreated feed.

The pretreatments affected mainly the reductions of the hydrophilic ultrafiltration membrane. Chitosan pretreatment increased (dosage: 1 g/dm^3) aluminium reduction from 50 % to 96 % and (dosage: 5 g/dm^3) iron reduction from 30 % to 55 %. Carboxymethyl cellulose increased manganese, magnesium, iron and calsium reductions. Optimum dosage was 2 g/dm^3. Reductions were increased due to formed secondary layer on the membrane.

The most efficient cleaning agent was the commercial membrane cleaning agent containing enzymes. The most remarkable increase in the cleaning effiency was obtained with the hydrophobic nanofiltration membrane. Pure water flux after cleaning with optimum concentration (0,5 %) was 114 % of the pure water flux before cleaning. Other commercial cleaning agents were effective for cleaning of the hydrophilic membranes. Peracetic acid was ineffective as an individual membrane cleaning agent.

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO 3

1 JOHDANTO 6

KIRJALLISUUSOSA

2 KONSENTRAATIOPOLARISAATIO JA FOULING 7

3 VUOTA ALENTAVAT TEKIJÄT KALVOSUODATUKSESSA 9

3.1 Systeemin pH 9
3.2 Liuenneiden ja kolloidisten aineiden ominaisuudet 10
3.3 Suodatusolosuhteiden ja -laitteiston vaikutus 11

4 FOULANTIT 15

4.1 Kolloidiset foulantit 16
4.2 Liukoiset foulantit 17
4.3 Biofouling 20

5 SYÖTÖN ESIKÄSITTELYMENETELMÄT 21

5.1 Ei-kemialliset menetelmät 21
5.2 Kemialliset esikäsittelymenetelmät 22
5.2.1 Saostumisen estäminen 23
5.2.2 Koagulointi- ja flokkulointiaineet 23
5.2.3 Kompleksinmuodostajat ja adsorbentit 26
5.2.4 Biofoulingia estävät aineet 28

6 KALVON KEMIALLINEN PUHDISTUS 29

6.1 Veden laadun vaikutus pesutulokseen 30
6.2 Hapot ja emäkset 30
6.3 Muut komponentit pesuaineissa 31
6.4 Pesusovelluksia 32

KOKEELLINEN OSA

7 TYÖN TARKOITUS 36

8 MATERIAALIT JA KOELAITTEET 36

8.1 Suodatuksissa käytetty vesi 36
8.2 Esikäsittelykemikaalit ja pesuaineet 36
8.2.1 Esikäsittelykemikaalit 37
8.2.2 Pesuaineet 38
8.3 Suodatinlaitteistot ja käytetyt kalvot 39
8.3.1 Kolmikennosuodatin 39
8.3.2 VSEP-suodatin 41

9 MITTAUKSET 42

9.1 Suodatukset kolmikennosuodattimella 43
9.1.1 Esikäsittelykokeet 43
9.1.2 Pesukokeet 44
9.2 Suodatuskokeet VSEP-suodattimella 45
9.2.1 Pitkä suodatussarja VSEP-suodattimella 45
9.2.2 Yhden suodatuksen koesarja 46

10 MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA ANALYTIIKKA 46

10.1 Käytetyt yhtälöt 46
10.2 Analyysit 48

11 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU 49

11.1 Esikäsittelykokeet 49
11.1.1 Esikäsittely kitosaanilla 49
11.1.2 CMC-käsittelyt 62
11.1.3 Kuitukäsitellyn kirkkaan suodoksen kalvosuodatus 3-kennosuodattimella 83
11.1.4 Kuitukäsittelyn vaikutus VSEP-suodatuksessa 104
11.1.5 Antiskalanttikäsittelyn vaikutus VSEP-suodattimella 110
11.2 Pesukokeet 116

12 VIRHEARVIO 120

13 YHTEENVETO 120

LÄHDELUETTELO 125

LIITELUETTELO 132

SYMBOLILUETTELO

Roomalaiset aakkoset

A	kalvon pinta-ala,	m^2
c_f	pitoisuus syötössä,	g/dm^3
c_p	pitoisuus permeaatissa,	g/dm^3
FR_{WF}	vesivuon reduktio,	%
J_m	mitattu permeaattivuon arvo pinta-alaa kohti,	$dm^3\ m^{-2}\ h^{-1}$
J_r	suhteellinen vuo,	$dm^3\ m^{-2}\ h^{-1}$
J_t	permeaattivuo lämpötilassa 47˚C,	$dm^3\ m^{-2}\ h^{-1}$
J_W	vesivuo,	$dm^3\ m^{-2}\ h^{-1}$
J_{wa}	vesivuo suodatuksen jälkeen,	$dm^3m^{-2}h^{-1}$
J_{wb}	vesivuo ennen suodatusta,	$dm^3m^{-2}h^{-1}$
p	paine,	Pa tai bar
R	reduktio,	%
T	lämpötila,	^oC
$\dot{V}$	tilavuusvirta,	m^3/h
v	virtausnopeus,	m/s

Kreikkalaiset kirjaimet

η_m	veden viskositeetti mittauslämpötilassa,	mPas
η_t	veden viskositeetti lämpötilassa 47˚C,	mPas

Lyhenteet

CIP	prosessiin kuuluva automatisoitu pesu, *engl.* cleaning in place
CMC	karboksimetyyliselluloosa, *engl.* carboxymethyl cellulose
CTAB	setyylitrimetyyliammoniumbromidi, *engl.* cetyltrimethylammonium bromide
EDTA	eteenidiamiinitetraetikkahappo, *engl.* ethylenediaminetetraacetic acid
FAU	sameuden yksikkö, *engl.* formazin attenuation unit
HEDP	etanoli-difosforihappo, *engl.* hydroxyethylidene diphosphate
MF	mikrosuodatus, *engl.* microfiltration
NF	nanosuodatus, *engl.* nanofiltration
NTA	nitrilotrietikkahappo, *engl.* nitrilotriacetic acid
NTU	sameuden yksikkö, *engl.* nephelometric turbidity unit
PEI	polyeteeni-imiini, *engl.* polyethyleneimine
PEO	polyeteenioksidi, *engl.* polyethylene oxide
RO	käänteisosmoosi, *engl.* reverse osmosis
SHMP	natriumheksametafosforihappo, *engl.* sodium hexa-meta-phosphate
TOC	orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus, ppm
UF	ultrasuodatus, *engl.* ultrafiltration
UV_{280}	ultraviolettisäteilyn absorbanssi 280 nm aallonpituudella
UV_{400}	ultraviolettisäteilyn absorbanssi 400 nm aallonpituudella
VSEP	kalvosuodatustekniikka, jossa kalvoa värisytetään, *engl.* Vibratory Shear Enhanced Process

1 JOHDANTO

Paperitehtaiden vesikiertoja suljettaessa kalvosuodatus on taloudellinen ja vähäenerginen vaihtoehto valittaessa vedenpuhdistustekniikoita. Kalvosuodatuksen heikkoutena on kalvon likaantuminen eli fouling-ilmiö. Fouling huonontaa kalvosuodatuksen kapasiteettia. Kalvosuodatuksen kapasiteetin parantamiseksi on kolme tapaa: ajo-olosuhteiden optimointi, foulingia aiheuttavien aineiden poisto syötöstä ja kalvon tehokas pesu. Tässä työssä tutkittiin kemiallisia esikäsittelyaineita ja kalvonpesuaineita.

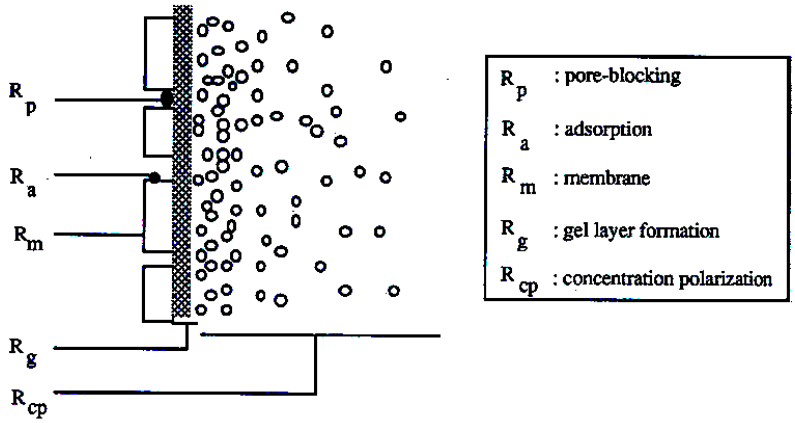
Työn kirjallisuusosassa on käsitelty erilaisia esikäsittely- ja pesumenetelmiä kalvosuodatuksen erilaisissa sovelluksissa. Pääpaino esikäsittelymenetelmissä oli kemiallisissa menetelmissä. Kalvonpesusta esiteltiin käytettyjä pesuaineita ja niiden komponentteja. Lisäksi käsiteltiin foulingiin vaikuttavia tekijöitä.

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin neljän erilaisen kemikaalikäsittelyn vaikutusta kalvosuodatukseen. Tuotteet valittiin ympäristöystävällisyyden ja paperivalmistusprosessiin sopivuuden kannalta. Kokeissa käytettiin kolmea eri kalvoa, joista kaksi oli nanosuodatuskalvoja ja yksi oli ultrasuodatuskalvo. Kalvonpesukokeissa tutkittiin kahden pesuaineen ja yhden pesuntehostajan vaikutusta pesutehokkuuteen. Lisäksi esikäsittelykokeiden suodatuksissa kokeiltiin peretikkahappoa kalvonpesuaineena. Kalvonpesukokeista saatuja tuloksia verrattiin esikäsittelykokeissa käytettyjen pesuaineiden tuloksiin.

KIRJALLISUUSOSA

2 KONSENTRAATIOPOLARISAATIO JA FOULING

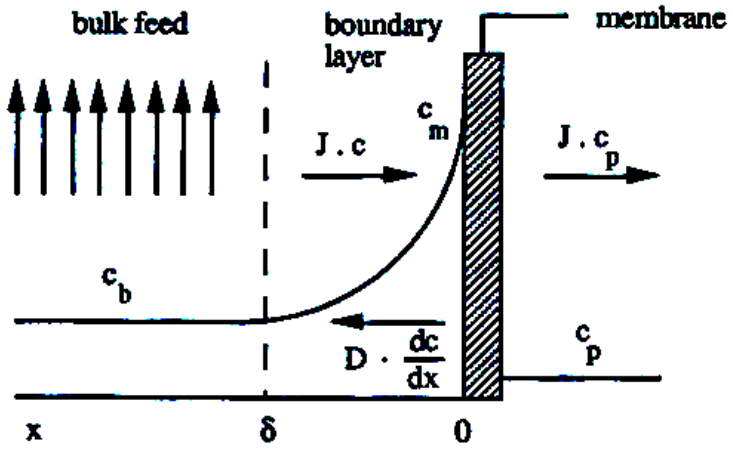
Kalvosuodatusmenetelmien teollisten sovellusten käyttöönottoa on hidastanut suhteellisen pieni kapasiteetti verrattuna kilpaileviin prosesseihin - kuten haihdutukseen. Kapasiteetin eli permeaattivuon alenemista aiheuttavat konsentraatiopolarisaatio, kalvon pinnalle muodostuva kakku- tai geelikerros, huokosten tukkeutuminen ja kalvon pinnalle tapahtuva adsorptio. Kuvassa 1 on esitetty aineensiirtoa kalvon läpi vastustavat tekijät [1]. Ideaalisessa systeemissä olisi vain kalvon aiheuttama vastus. Muut aineensiirtovastukset aiheuttavat vuon alenemista. Nämä tekijät voivat aiheuttaa reversiibelin tai irreversiibelin vuon alenemisen. Yleensä konsentraatiopolarisaatiolla tarkoitetaan reversiibeliä vuon alenemista ja muiden mekanismien aiheuttama vuon aleneminen on irreversiibeliä.



Kuva 1 Aineensiirtovastukset kalvosuodatuksessa [1].

Konsentraatiopolarisaatiossa kalvon pinnan lähelle akkumuloituu konsentroituvaa ainetta, jolloin tapahtuu diffuusiota takaisin bulkkiin. Systeemin vakioituessa em. tila aiheuttaa vakiovastuksen, joka vähentää permeaattivuota. Konsentraatiopolarisaatiota ilmenee kaikessa kalvosuodatuksessa. Sen aiheuttama vuon aleneminen ilmenee

suodatuksen alussa, jonka aikana vuo alenee tietylle tasapainotasolle. Kuvassa 2 on esitetty konsentraatiopolarisaation periaate [1].



Kuva 2 Konsentraatiopolarisaatio kalvosuodatuksessa [1].

Suodatuksen edetessä konsentraatiopolarisaatiosta tietylle tasolle alentunut vuo alenee edelleen. Tätä ilmiötä kutsutaan foulingiksi. Suodatettavissa nesteissä on liuenneita ja kolloidisia aineita. Niitä aineita, jotka aiheuttavat vuon alenemista kutsutaan foulanteiksi. Näiden foulanttien aiheuttama vuon aleneminen ei ole siis riippuvainen niiden konsentraatiosta, vaan ne voivat aiheuttaa vuon alenemista jo pieninä pitoisuuksina. Foulantit akkumuloituvat pinnan lähelle, jolloin systeemistä riippuen tapahtuu erilaisia fysikaalisia tai kemiallisia reaktioita: kalvon ja foulanttien välisiä, foulanttien välisiä tai foulanttien ja liuoksen välisiä. Kolloidiset systeemit voivat aiheuttaa kalvosuodatuksessa kalvon pinnalle kakkumaisen tai geelimäisen kerroksen [2]. Pinnan päälle syntyvän kerroksen vuota alentava vaikutus riippuu kerroksen paksuudesta ja huokoisuudesta. Toisin sanoen syntyvän kerroksen kemiallinen ja fyysinen luonne on suuresti riippuvainen ko. systeemistä. Tällainen kerros voi toimia myös vuota kasvattavana tekijänä [3].

Huokosten tukkeutuminen on yleistä mikro- ja ultrasuodatuksessa, koska niissä käytettyjen kalvojen huokoskoko on suuri verrattuna foulanttien kokoon [4, 5]. Näin huokoset pienentyvät tai jopa tukkeutuvat helposti, jolloin kapasiteetti laskee. Yleensä

huokosten tukkeutumisesta aiheutuva fouling tapahtuu nopeasti ja edesauttaa kakkukerroksen syntymistä kalvon pinnalle. Kalvon pinnalle tapahtuva adsorboituminen on riippuvainen kalvon ja foulantin välisistä vuorovaikutuksista. Adsorptiota edistää erimerkkiset varaukset: negatiivisesti varautuneet molekyylit adsorboituvat kalvon positiivisesti varautuneisiin kohtiin ja positiivisesti varautuneet molekyylit kalvon negatiivisesti varautuneisiin kohtiin. Toinen adsorptiota edistävä tekijä on hydrofobisuus - erityisesti hydrofobiset aineet liuoksessa adsorboituvat helposti kalvoon [6].

3 VUOTA ALENTAVAT TEKIJÄT KALVOSUODATUKSESSA

Edellä on esitetty mekanismeja, jotka aiheuttavat vuon alentumista kalvosuodatuksessa. Näihin mekanismeihin vaikuttavat siis kalvon, nesteen sekä nesteessä olevat liuenneiden ja kolloidisten aineiden väliset vuorovaikutukset. Nämä sekä fysikaaliset että kemialliset vuorovaikutukset riippuvat systeemin olosuhteista, kuten pH:sta ja paine-erosta. Vuon alenemisen ehkäisemiseksi käytetään kahteen ryhmään jaoteltavia menetelmiä: esikäsittelyä ja kalvon pesua.

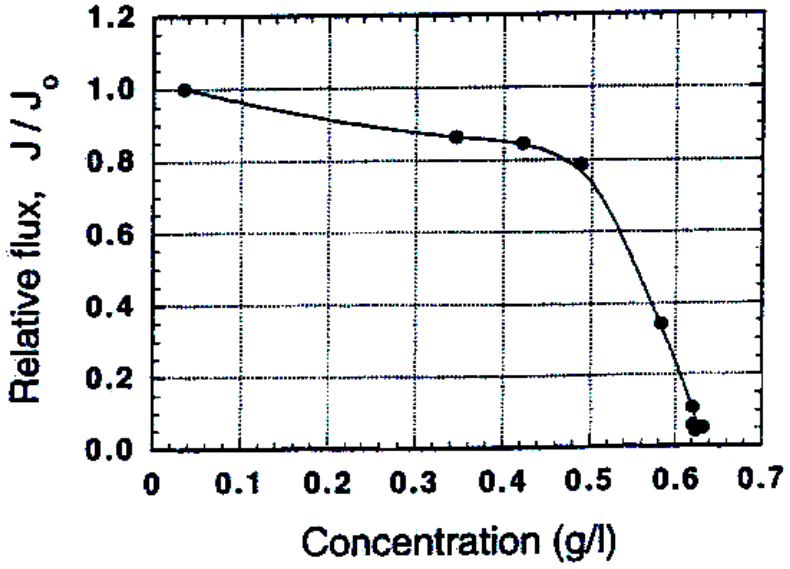
3.1 Systeemin pH

Systeemin pH voi vaikuttaa eri tavoilla vuota alentavasti. Useiden aineiden liukoisuus on riippuvainen pH:sta: pH:n muutos voi aiheuttaa saostuman, joka edelleen adsorboituu kalvon pinnalle tai huokosen pinnalle, aiheuttaen muutoksen aineensiirtoon kyseisessä kohdassa kalvoa. Suodatettavan liuoksen pH vaikuttaa myös liuoksen komponenttien ja kalvon sähkövarauksiin. Alhaisessa pH:ssa samanmerkkisiin varauksiin perustuva repulsio vähenee, jolloin vuo pienenee [7]. Liuoksen pH voi vaikuttaa myös haitallisen aineen muodostumiseen muuttamalla ko. aineen rakennetta tai kemiallisia ominaisuuksia. Humus- ja fulvohappo ovat matalassa pH:ssa rakenteeltaan lyhyitä ja paksuja molekyylejä, kun taas korkeammassa pH:ssa niiden molekyylit ovat lineaarisia. Sopivalla pH-säädöllä voidaan saada aikaan haluttu

efekti systeemissä – esim. huokoisempi foulingia aiheuttava kerros kalvon pinnassa [8].

3.2 Liuenneiden ja kolloidisten aineiden ominaisuudet

Nesteessä olevat aineet vaikuttavat kalvosuodatuksessa vuon alenemiseen riippuen ko. olevien aineiden ominaisuuksista ja määrästä ko. olosuhteissa. Foulantin konsentraation kasvu alentaa vuota [6]. Foulanttikonsentraation kasvaessa foulanttien ja kalvon vuorovaikutukset lisääntyvät, jolloin vuota alentava fouling lisääntyy. Jönsson *et al* [9] tutkivat pienimoolimassaisen orgaanisen aineen konsentraation vaikutusta ultrasuodatuksessa. Kapryylihappoliuosta ultrasuodatettiin läpivirtausmoduulissa polyeetterisulfonikalvolla (PES20, Hoechst). Kapryylihapon konsentraatiota liuoksessa kasvatettiin lisäämällä kapryylihappoa tunnin välein suodatettavaan liuokseen. Konsentraation kasvaessa vuo väheni ensin lineaarisesti. Suodatuksen edetessä saavutettiin kriittinen konsentraatio, jossa vuo väheni jyrkästi. Kuvassa 3 on esitetty konsentraation vaikutus vuohon. Myös kolloidisilla aineilla konsentraation kasvu vähentää vuota [4, 10].



Kuva 3 Väkevöitävän aineen konsentraation vaikutus vuohon ultrasuodatuksessa. Kapryylihappoa ultrasuodatettiin läpivirtausmoduulissa, jossa käytettiin polyeetterisulfonikalvoa (PES20, Hoechst). Koeolosuhteet olivat p=100 kPa, T=25°C ja v=1,0 m/s [9].

Toisaalta on foulantteja, jotka aiheuttavat vuon alentumista jo alhaisissa pitoisuuksissa. [11]. Tällaisia ovat esimerkiksi paperikoneen kiertovedessä olevat paperikemikaalit. Kirkkaan suodoksen ultrasuodatuksessa paperikemikaalien todettiin alentaneen vuota, vaikka paperikemikaalien pitoisuudet kirkkaassa suodoksessa olivat erittäin pieniä. Tärkeä vaikutus on myös foulanttien kemiallisilla ominaisuuksilla, jotka vaikuttavat niiden käyttäytymiseen ko. systeemissä, esim. hydrofobisuus ja -fiilisyys. Foulanttien hydrofobisuuden on todettu edistävän foulingia [6]. Samassa systeemissä voi olla kuitenkin sekä hydrofobisia että hydrofiilisiä foulantteja [12].

Kolloidisten aineiden koko ei vaikuta suuresti foulingiin, kun taas kolloidin stabiilisuudella on suuri vaikutus vuota alentavaan kalvon likaantumiseen. Erittäin stabiili kolloidi parantaa kapasiteettia kalvosuodatuksissa. Yiantsios *et al* [13] tutkivat kolloidin stabiilisuuden vaikutusta ultrasuodatuksessa. Polystyreenilateksia ultrasuodatettiin (läpivirtausmoduuli, kalvo: IRIS, Rhone-Poulenc) eri elektrolyyttipitoisuuksissa ($CaCl_2$) ja virtausnopeuksilla. Stabiilisuuden laskiessa fouling lisääntyi.

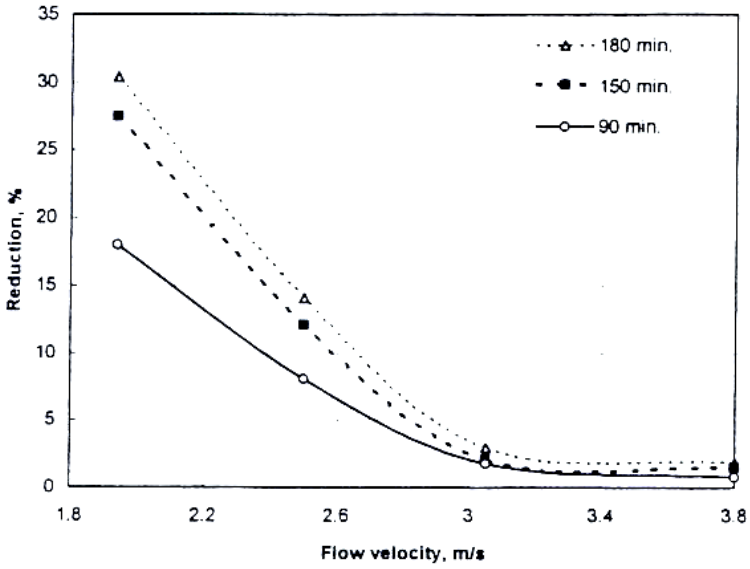
3.3 Suodatusolosuhteiden ja -laitteiston vaikutus

Kalvosuodatuksessa käytettävä vuon taso vaikuttaa vuon alenemiseen. Korkeinta vuota, jota käytettäessä ei ilmene konsentraatiopolarisaatiota tai foulingia, kutsutaan kriittiseksi vuoksi. Kriittiseen vuon arvoon vaikuttavat erityisesti foulanttikonsentraatio, virtausnopeus ja paine. Toimimalla kriittisen vuon alapuolella pystytään estämään vuon alenemista huomattavasti [14].

Virtausnopeuden nostaminen ehkäisee vuon alenemista tiettyyn nopeuteen asti. Virtausnopeuden vaikutus perustuu turbulenttisuuteen kalvon pinnalla, jolloin

konsentraatiopolarisaation vaikutus pienenee [6, 14]. Virtausnopeutta kalvon pinnalla voidaan nostaa rakenteellisilla ratkaisuilla. Moduulissa voi olla virtauslevyjä, jotka lisäävät virtauksen turbulenttisuutta, kalvon päällä pyörivä kaapija tai kalvoa värisytetään [15, 16, 17].

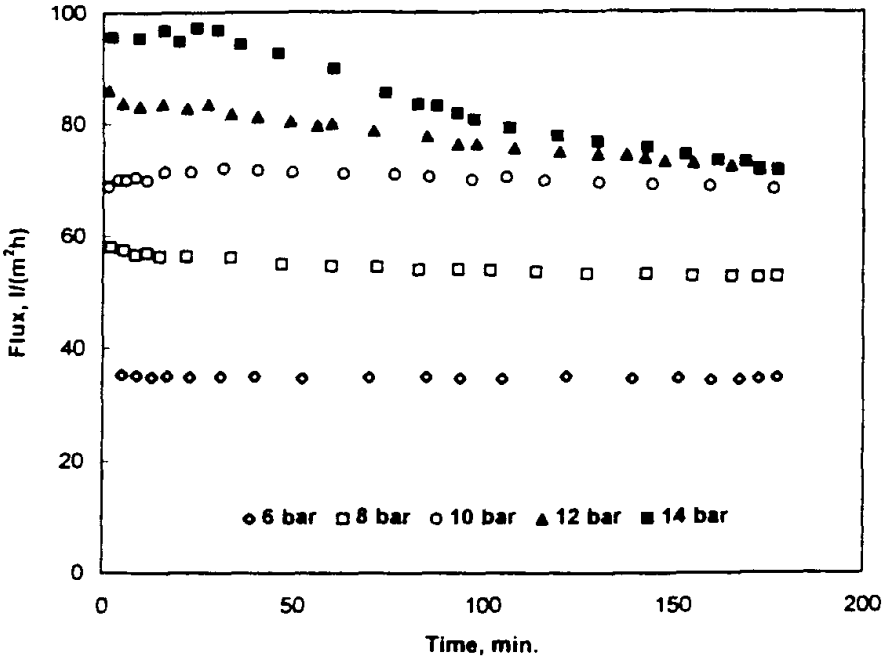
Mänttäri *et al* [18] tutkivat paperitehtaan jäteveden nanosuodatusta. Virtausnopeudella havaittiin olevan vaikutusta vuon alenemiseen tiettyyn arvoon asti. Tämä virtausnopeus oli suodatusajasta riippumaton vakiopaineessa suodattaessa. Kuvassa 4 on esitetty virtausnopeuden vaikutus vuon alenemiseen em. nanosuodatuskokeessa.



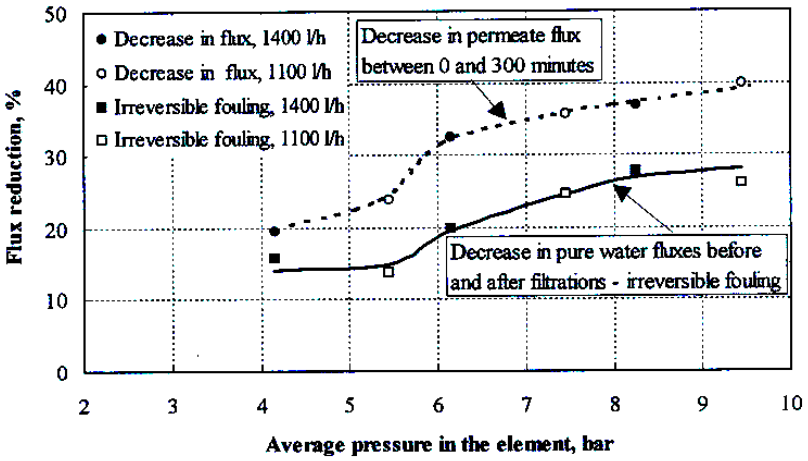
Kuva 4 Virtausnopeuden vaikutus vuon alenemiseen nanosuodatettaessa paperitehtaan jätevettä. Kalvona käytettiin Desal-5:sta, p=5 bar, T=40°C ja pH=4,9 [18].

Paineen nostolla on myös positiivinen vaikutus vuohon kalvosuodatuksessa. Tämä vaikutus on rajallinen eli kalvosuodatuksessa on ns. rajoittava vuo (limiting flux). Rajoittava vuo on suurin vuo, joka saavutetaan painetta nostamalla [14]. Liian suurella paineella muodostuva konsentraatiopolarisaatio alentaa vuota. Samoin kalvon pinnalle konsentroituvat foulantit lisäävät foulingia painetta nostettaessa [19]. Toimittaessa sopivan alhaisella paineella saavutetaan stabiili vuo [20].

Mänttäri *et al* [18] tutkivat paineen vaikutusta paperitehtaan jätevesien nanosuodatuksessa. Suodatuksessa havaittiin paineen nostamisen vuota parantava vaikutus rajoittavaan vuohon asti. Kuvassa 5 on esitetty paineen vaikutus vuohon nanosuodatettaessa paperitehtaan jätevettä viidellä eri paineella. Kuvasta huomataan paineen noston kasvattavan vuota 10 bar tasoon asti.



Kuva 5 Paineen vaikutus vuohon nanosuodatettaessa paperitehtaan jätevettä. Kokeessa käytettiin Desal-5-kalvoa (Desalination Systems), v=3,1 m/s, T=40°C ja pH=4,9 [18].



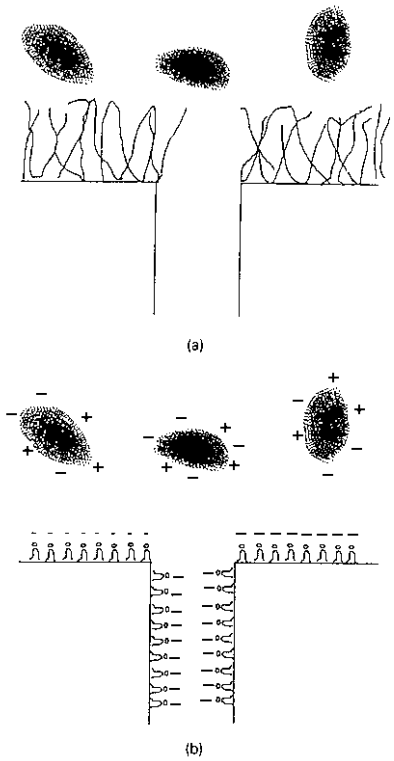
Kuva 6 Vuon aleneminen eri toimintapaineissa nanosuodattaessa paperitehtaan 0-vettä spiraalimoduulissa. Kalvona Desal-5, pH= 7,8 ja retentaatin palautussuhde = 40 % [14].

Paperitehtaan 0-vettä nanosuodatettaessa paineen nostaminen alensi vuota. Tämän aiheutti sekä konsentraatiopolarisaatio että irreversiibeli fouling [14]. Kuvassa 6 on esitetty paineen vaikutus vuon alenemiseen nanosuodatettaessa spiraalimoduulissa paperitehtaan 0-vettä.

Kalvolla on suuri vaikutus foulaantumiseen. Kalvon ominaisuuksista pintavaraukset, molekyylirakenne, pinnan mikrotason karheus ja kemiallinen luonne (hydrofobisuus/-fiilisyys) vaikuttavat fouling-ilmiöön. Kalvon vaikutus on tärkeä erityisesti foulanttien adsorptiossa. Kalvon pintavarauksien vaikutus on samanmerkkisiä aineita hylkivä, ja vastaavasti erimerkkisiä puoleensavetävä. Aina samanmerkkisten pintavarauksien aiheuttama repulsio ei vähennä foulingia. Reiss *et al* [21] huomasivat pintavesien nanosuodatuksessa orgaanisen aineen adsorption kalvon pinnalle olevan riippumatonta kalvon ja molekyylien pintavarausten samanmerkkisyydestä aiheutuvasta repulsiosta. Adsorption todettiin olevan riippuvainen kalvon pinnan karkeudesta. Kalvon karkeuden kasvaessa pinnan suhteellinen pinta-ala kasvaa. Pinta-alan kasvu mahdollistaa suuremman adsorption, jolloin todennäköisyys foulantin adsorboitumiseen kasvaa [2, 21].

Kalvon pinnan molekyylirakenteella on myös vaikutusta adsorptioon. Molekyylirakenne voi estää adsorption - esim. steeriset esteet estävät adsorptiota. Kalvon hydrofobisuuden on myös todettu aiheuttavan foulingia erityisesti hydrofobisten aineiden, kuten proteiinien, kalvosuodatuksessa [6, 22]. Kalvojen esikäsittely on yksi tapa lisätä fouling-resistiivisyyttä lisäämällä pinnalle foulingia vähentäviä ominaisuuksia, kuten hydrofiilisyyttä, steeristä estettä ja pintavarauksia [22, 23].

Kuvassa 7 on esitetty steerisyyteen/hydrofiilisyyteen ja samanmerkkisiin varauksiin perustuvien kalvojen esikäsittelymenetelmien periaatteet. Pitkäketjuisilla varauksettomilla pinta-aktiivisilla aineilla saavutetaan hydrofiilinen este, joka vähentää hydrofobisten proteiinien adsorptiota kalvon pinnalle. Pienimolekyyliset anioniset pinta-aineet muodostavat adsorboituessaan kalvon pinnalle negatiivisen varauksen, jolloin kalvo hylkii samanmerkkisiä proteiinimolekyylejä [23].



Kuva 7 Kalvojen esikäsittelyperiaatteita foulingia vastaan. Kalvo voidaan käsitellä a) pitkäketjuisella varauksettomalla pinta-aktiivisella aineella

tai b) pienimolekyylisellä negatiivisesti varautuneella pinta-aktiivisella aineella [23].

4 FOULANTIT

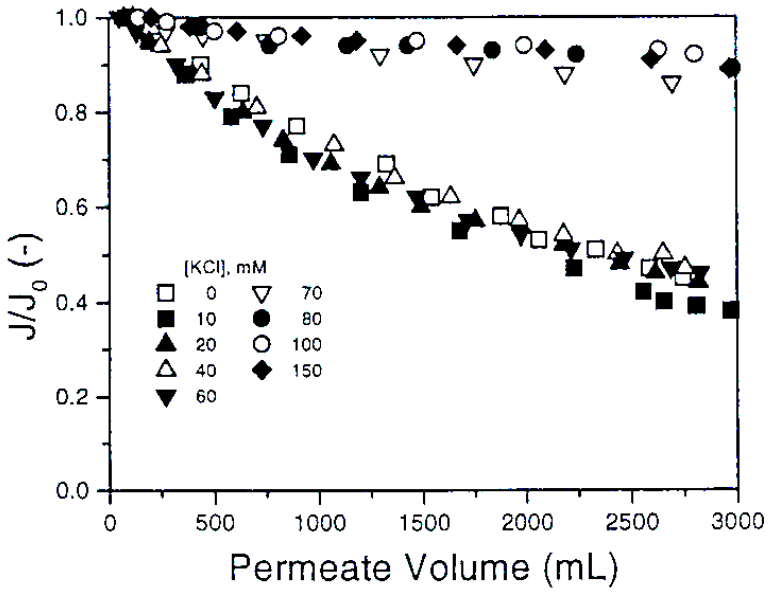
Kalvosuodatusprosesseissa esiintyvät foulantit voidaan jakaa liuenneisiin ja kolloidaalisiin aineisiin. Foulantit voivat vaikuttaa eri tavoilla vuon alenemiseen. Liuennut aine voi väkevöityä yli kyllästyskonsentraation aiheuttaen saostumisen: esim. konsentraatiopolarisaatio kalvon pinnan läheisyydessä voi aiheuttaa saostuman kalvon pinnalle [24]. Toisaalta vähäinen foulanttikonsentraatio voi myös aiheuttaa foulingia: esim. metalli-ionit voivat muodostaa haitallisia komplekseja orgaanisten aineiden kanssa [25]. Kolmantena vuota alentava foulanttiryhmänä voidaan mainita biofoulantit eli elävistä organismeista muodostuvat yhdisteet, kuten limat ja levät [26-28].

4.1 Kolloidiset foulantit

Kalvosuodatuksella käsitellään monia kolloideja sisältäviä nestevirtoja. Tällaisia esiintyy mm. elintarviketeollisuudessa [29-31], paperi- ja selluteollisuudessa [10, 11, 14, 32], suolanpoistoprosesseissa [27, 33] ja biokemiallisissa prosesseissa [34]. Tyypillisiä kolloideja ovat mineraalit, orgaaniset yhdisteet, kasvit ja lateksit. Kolloidiset foulantit aiheuttavat yleensä kakkumaisen kerroksen kalvon pinnalle, jolloin syntynyt kerros aiheuttaa hydraulisen vastuksen aineensiirrolle [1]. Toinen kolloidisen aineen aiheuttama vuon vähenemismekanismi on huokosten tukkeutuminen. Huokosten tukkeutuminen on mahdollista, kun kalvon huokoskoko on suurempi kuin käsiteltävän nesteen sisältämät kolloidipartikkelit. Huokosten tukkeutumista ilmenee mikro- ja ultrasuodatuskalvoissa [2]. Kolloidin stabiilisuus on tärkeä ominaisuus kalvoprosessien kapasiteetin kannalta – riippumatta kolloidisen aineen kokojakaumasta ja konsentraatiosta. Stabiilin kolloidin on todettu aiheuttavan vähemmän vuon alenemista kuin vähemmän stabiilin [13]. Stabiiliuteen vaikuttavia

tekijöitä ovat liuoksen pH ja ionivahvuus, partikkeleiden isoelektrinen piste, ja syötön muut komponentit.

Aina olosuhteet eivät mahdollista stabiilia kolloidia, jolloin koaguloituvan tai flokkaantuvan kolloidin rakenne tulee tärkeäksi ominaisuudeksi. Ionivahvuuden on todettu vaikuttavan hematiitin (α-Fe_2O_3) agglomeroitumiseen. Waite *et al* [35] tutkivat hematiittiflokkien koon ja rakenteen vaikutusta kolloidisen aineen aiheuttamaan foulingiin ultrasuodatuksessa. Ionivahvuuden lisäämisen huomattiin tekevän hematiittiagglomeraateista huokoisemman kakun kalvon pinnalle, jolloin muodostuneen kerroksen aineensiirtovastus on pienempi kuin tiiviimmän kakun. Kuvassa 8 on esitetty ionivahvuuden vaikutus permeaattivuohon ultrasuodatettaessa hematiitti-vesisuspensiota.



Kuva 8 Ionivahvuuden vaikutus permeaattivuohon ultrasuodatettaessa hematiitti-vesisuspensiota. Koeolosuhteet: kalvomateriaalina regeneroitu selluloosa, hematiittikonsentraatio (α-Fe_2O_3) oli 10 mg/l, pH=3, p=300 kPa ja sekoitusnopeus UF-moduulissa 520 min^{-1} [35].

4.2 Liukoiset foulantit

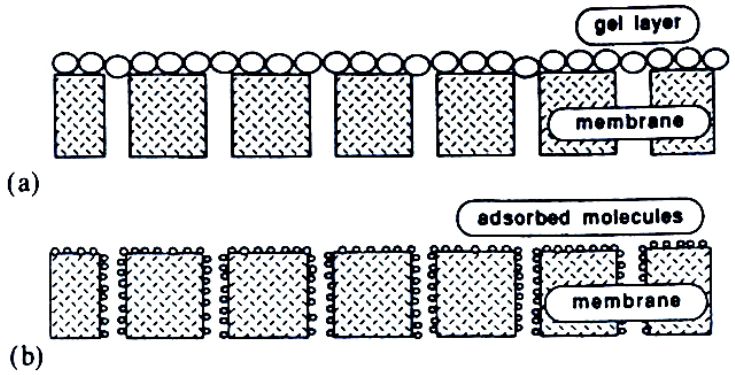
Liukoiset foulantit voidaan jakaa orgaanisiin ja epäorgaanisiin. Yleensä käsiteltävissä liuoksissa on molempia, jolloin ne voivat muodostaa myös yhteisiä haitallisia komplekseja toistensa tai mahdollisten kolloidien kanssa. Epäorgaanisia liukoisia foulantteja erilaisissa kalvosuodatussovelluksissa ovat monivalenttiset ionit [36], karbonaatit [27, 28, 36], sulfaatit [24, 27, 28, 36], silikaatit [28, 36], fosfaatit [6], oksidit [37] ja fluoridit [28, 37].

Saostuminen on yleisin liuenneiden epäorgaanisten aineiden foulingia aiheuttava tekijä. Saostumista aiheuttavat pääasiassa konsentraatiopolarisaatio ja liukoisuuteen vaikuttavat olosuhdemuutokset, kuten pH ja lämpötila. Vuon aleneminen aiheutuu kalvon huokosten tukkeutumisesta tai kalvon pinnan peittymisestä. Yleisin foulingia aiheuttava saostumisilmiö on epäorgaanisen aineen kerrostuminen kalvon pinnalle (*engl.* scaling). Kerrostumista aiheuttavia foulantteja esiintyy erityisesti erilaisissa luonnonvesien käsittelyprosesseissa, kuten veden pehmennyksessä ja juomaveden valmistuksessa (esim. kalsiumkarbonaatti, kalsiumfluoridi, kalsium-, barium- ja strontiumsulfaatti) [37]. Muita yleisiä kerrostumista aiheuttavia foulantteja sisältäviä kalvosuodatuksella käsiteltäviä aineita ovat maitotuotteet (esim. kalsiumfosfaatti) [29] sekä paperi- ja selluteollisuuden kierto- ja jätevedet (esim. kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti) [11, 14, 38].

Epäorgaaniset monivalenttiset ionit voivat aiheuttaa suurta vuon alenemista kalvosuodatuksessa. Schäfer *et al* [25] tutkivat kalsiumin vaikutusta humuspitoisen veden nanosuodatukseen. Humushapon vesiliuosta nanosuodatettiin vakiolämpötilassa (T=20±1^{O}C) eri kalsiumkloridipitoisuuksissa (0 mM, 0,5 mM, 1,25 mM, 2,5 mM, 4,0 mM). Kokeessa käytettiin läpivirtausmoduulia (TFC-S-komposiittikalvo, Fluid Systems). Nanosuodatettavien liuosten ionivahvuudet säädettiin NaCl:lla vakioiksi. Kalsiumin todettiin vähentävän vuota, erityisesti suurissa konsentraatioissa. Orgaanisen aineen ja kalsium-ionien muodostamat kompleksiyhdisteet havaittiin tehokkaimmiksi foulanteiksi. Maartens *et al* [39] tutkivat luontaista orgaanista ainetta sisältävän veden ultrasuodatuksessa esiintyvän foulingin ehkäisemistä monivalenttisilla metalli-ioneilla (Ca^{2+}, Al^{3+}). Liuoksia esikäsiteltiin vakio pH:ssa (8h, pH=8) $AlCl_3$:lla (1 g/dm^3) ja $CaCO_3$:lla (1 g/dm^3). Kalvoina käytettiin kapillaarisia polysulfonikalvoja.

Koeolosuhteet olivat T=20°C, p=150 kPa ja $\dot{V}$=80 dm^3/h. Tutkimuksen mukaan em. ioneilla oli foulingia lisäävä vaikutus.

Kalvosuodatuksella käsitellään monia erilaisia liuoksia, jotka sisältävät orgaanisia aineita. Tähän ryhmään kuuluvat myös liukoiset polymeerit sekä luonnon että synteettiset polymeerit. Foulingia aiheuttavat liuenneet orgaaniset aineet voidaan jaotella moolimassan mukaan: korkean moolimassan omaaviin makromolekyyleihin ja pieniin matalan moolimassan omaaviin molekyyleihin. Makromolekyylien vuota alentava vaikutus perustuu pääasiassa adsorptioon kalvon pinnalle ja/tai pinnalle muodostuvaan geelikerrokseen. Pienimolekyylisten aineiden haitallinen vaikutus perustuu huokosten seinämiin tapahtuvaan adsorptioon, jolloin huokoset tukkeutuvat. Kuvassa 9 on esitetty periaatekuva geelikerroksesta ja molekyylien adsorptiosta huokosiin [6].



Kuva 9 Liuenneiden orgaanisten molekyylien aiheuttamat fouling-mekanismit [6]. Makromolekyylien muodostama geelikerros kalvon pinnalle (a) ja pienimolekyylisten aineiden adsorptio kalvon huokosiin (b).

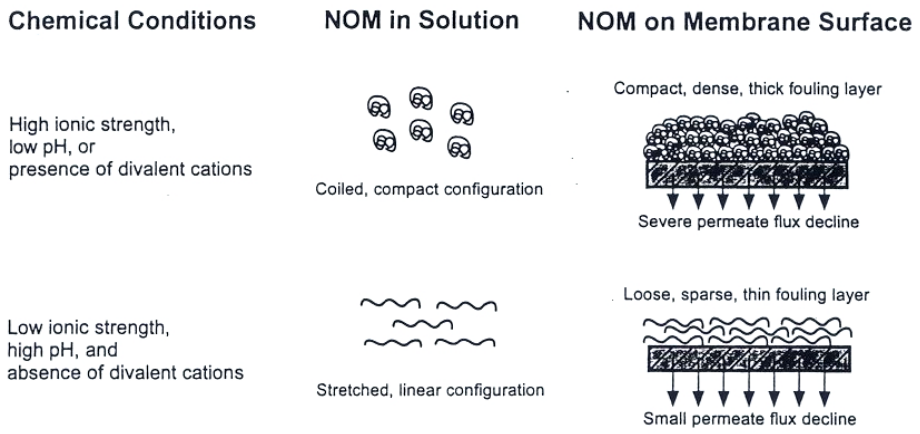
Liukoisista molekyyleistä mm. proteiinien, pinta-aktiivisten aineiden ja hiilihydraattien vaikutuksia vuon alenemiseen on tutkittu. Maartens *et al* [40] tutkivat villan pesun jäteveden sisältämien foulanttien adsorboitumista polysulfonikalvolle. Kalvoja liuotettiin jätevedessä 24 h. Likaantuneelle kalvolle määritettiin vuo puhtaalla vedellä sekä analysoitiin adsorboitunut aine. Taulukossa I on esitetty käyttämättömille ja foulaantuneille kalvoille koetulokset.

Taulukko I Polysulfonikalvon likaantuminen villan pesun jätevedestä [40].

Characteristics of unused and fouled polysulfone membranes. Membranes were fouled for a period of 24 h in wool-scouring effluent containing the later stage-scouring water.				
Membrane	Adsorbed protein, $\mu g/cm^2$	Adsorbed lipids, $\mu g/cm^2$	Pure water flux, $l/(m^2\ h)$	Contact angle, ^{o}
Unused	0	0	829,2±13,0	63,4±1,1
Fouled	32,3±0,8	175,5±4,0	433,9±4,6	above 90

Kokeessa käytetyt liuokset sisälsivät runsaasti lipidejä ja proteiineja, jotka tiedetään foulingia aiheuttaviksi yhdisteiksi. Lipidit adsorboituivat kalvon pintaan proteiineja enemmän, pääkomponentin ollessa lanoliini. Lipidien on todettu olevan myös pääasiallisin foulantti teurastamoiden jätevesissä, mutta niissä lipidit ovat pääasiassa triglyseridejä [41, 42].

Humuspitoisen veden puhdistamista kalvosuodatuksella on tutkittu runsaasti. Luonnon vesien foulantit ovat hankalia, koska niiden ominaisuudet vaihtelevat suuresti jopa vuodenajan mukaan. Ominaisuudet ovat myös riippuvaisia kemiallisista olosuhteista [8, 12, 43]. Molekyylien rakenteella, johon esim pH vaikuttaa, on huomattu olevan vaikutus syntyvään fouling-kerrokseen. Matalassa pH:ssa humusaine muodostaa kalvon pinnalle tiiviin ja paksun kerroksen. Korkeassa pH:ssa humusaine muodostaa kalvon pinnalle ohuen ja huokoisen kerroksen. Kuvassa 10 on esitetty periaatekuva kemiallisten olosuhteiden vaikutuksesta luonnon vesien orgaaniseen aineeseen [8].



Kuva 10 Kemiallisten olosuhteiden vaikutus humusaineiden molekyylirakenteeseen ja niiden muodostaman kerroksen rakenteeseen [8].

4.3 Biofouling

Biofouling poikkeaa normaalista foulingista, koska se aiheutuu mikro-organismeista. Elävä aines lisääntyy, joten pienikin määrä mikro-organismeja syöttöliuoksessa pystyy aiheuttamaan ajan mittaan vuon alenemista. Mikro-organismit käyttävät ravinnokseen ja rakennusaineena vedessä olevia ravinteita ja hiilihydraatteja. Biofouling näkyy kalvosuodatuksessa erityisesti kalvomoduulien pinnoille kertyvänä biofilminä, joka nostaa kalvon kokonaisaineensiirtovastusta [44]. Lisäksi biofilmikerrostumat lisäävät suolojen konsentroitumista ja näin edistävät suolasaostumista [26]. Suurimmat ongelmat biofouling aiheuttaa luonnonvesien puhdistuksessa, koska luonnonvesissä on paljon mikro-organismeja ja ravinteita [28, 45].

5 SYÖTÖN ESIKÄSITTELYMENETELMÄT

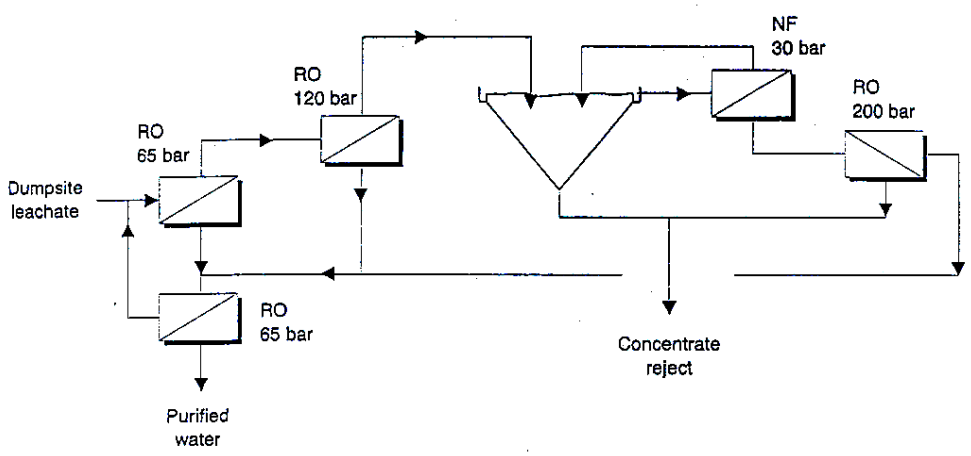
Permeaattivuota voidaan lisätä erilaisilla syötön esikäsittelyprosesseilla. Ne voidaan jakaa kemiallisiin ja ei-kemiallisiin menetelmiin. Kaikkien esikäsittelymenetelmien periaatteena on poistaa itse foulantit tai niiden suodatuskapasiteettia vähentävä vaikutus. Esikäsittelyprosesseja, joissa käytetään molempia menetelmiä, kutsutaan usein hybridiprosesseiksi.

5.1 Ei-kemialliset menetelmät

Yleensä kaikissa kalvosuodatusprosesseissa syöttövirta suodatetaan ensin karkeammilla suodatusmenetelmillä kiintoaineen poistamiseksi. Sihdit, panos- ja hiekkasuodattimet ovat tällaisia [27]. Niillä poistetaan suspendoituneet kiintoaineet. Mikro- ja ultrasuodatusta käytetään myös esikäsittelymenetelmänä nanosuodatus- ja käänteisosmoosiprosesseissa, erityisesti luonnonvesien suolojenpoistoprosesseissa. Niillä saadaan poistettua kolloidiset foulantit – erityisesti haitalliset mikro-organismit, kuten levät [33, 46].

Mikrosuodatuksen havaittiin ehkäisevän vuon alenemista nanosuodatuksessa käsiteltäessä kalsiumsuolapitoista vettä [24]. Mikrosuodatuksella saavutetaan myös tasalaatuisempi ja ennalta ennustettavampi syöttövirta, joka on käänteisosmoosiprosessia stabiloiva tekijä [46]. Mikro- ja ultrasuodatuksen käyttöä nanosuodatuksen esikäsittelymenetelmänä tutkittiin käsiteltäessä paperikoneen kiertoveden kirkasta suodosta [11]. Niiden havaittiin vähentävän vuon alenemista. Taloudelliselta kannalta mikro- tai ultrasuodatuksen käyttö nanosuodatuksen esikäsittelymenetelmänä ei laskettu olevan kannattavaa.

Nanosuodatusta voidaan käyttää esikäsittelymenetelmänä käänteisosmoosilaitoksissa. Nanosuodatuksen käyttöä osana kaatopaikkavesien puhdistusprosessia on tutkittu. Kyseisessä tutkimuksessa nanosuodatusta (30 bar) käytettiin normaalipaineisten käänteisosmoosivaiheiden (65 ja 120 bar) ja korkeapainekäänteisosmoosivaiheiden (200 bar) välissä. Nanosuodatuksessa käsiteltiin käänteisosmoosivaiheen (120 bar) konsentraattia. Kuvassa 11 on esitetty ko. prosessi. Kyseisellä laitoksella saavutettiin 97 %:n veden talteenottoaste käsiteltäessä 50 m^3/h jätevettä [47].



Kuva 11 Nanosuodatusta välivaiheena käytettävän käänteisosmoosiprosessin virtauskaavio. Prosessilla käsiteltiin kaatopaikan jätevettä 50 m^3/h yli 97 %:n veden talteenottoasteella [47].

Mikro- ja ultrasuodatusvaiheen korvaavana esikäsittelymenetelmänä käänteisosmoosiprosessissa on tutkittu ns. dynaamisen membraanin käyttöä [48]. Siinä viiran päälle muodostettiin kolloidisesta zirkoniumoksidista suodattava kerros, joka käsiteltiin polyakryylihapolla. Kokeessa suodatettiin veden ja kananmunan valkuaisjauheen liuosta. Dynaamisen membraaninlaitteiston todettiin olevan erotusominaisuuksiltaan kaupallisten ultrasuodatuslaitteistojen kaltainen.

5.2 Kemialliset esikäsittelymenetelmät

Kalvotekniikoilla käsiteltävien liuosten kemiallisilla esikäsittelyillä pyritään poistamaan foulanttien haitalliset vaikutukset. Tämä voi tapahtua joko muokkaamalla foulantin molekyylirakennetta tai muuttamalla foulantti poistettavampaan muotoon. Tyypillinen esimerkki kemiallisesta esikäsittelystä on pH:n säätö. Sillä voidaan vaikuttaa mm. liukoisuuteen, pintavarauksiin ja molekyylirakenteisiin.

5.2.1 Saostumisen estäminen

Yleinen kemiallisen esikäsittelyn sovellusmuoto on saostumista estävien kemikaalien eli ns. antiskalanttien (*engl.* antiscalant) lisääminen epäorgaanisia suoloja sisältäviin

liuoksiin. Näiden kemiallisten aineiden teho perustuu liukoisuuden lisäämiseen tai haitallisen ionin kelatoimiseen. Tyypillisiä saostumista estäviä aineita ovat hapot, polymeerit ja fosforijohdannaiset sekä niiden seokset [49, 50]. Erityisesti saostumisen estoaineita käytetään käänteisosmoosisovelluksissa vesien suolanpoistoprosesseissa.

Butt *et al* [36] tutkivat kahta saostumista estävää kemikaalia: polyakrylaatti + etanolidifosforihappo (HEDP) sekä 98 % rikkihappo (H_2SO_4) + natriumheksametafosforihappo (SHMP). Näistä jälkimmäinen on perinteinen antiskalantti. Polyakrylaatin ja HEDP kokonaisannostus oli 9 ppm. Toisen kemikaaliseoksen annostelu oli 6 ppm SHMP:a ja n. 130 ppm 98 %:sta rikkihappoa. Molemmat kemikaaliseokset estivät tehokkaasti karbonaattien ja sulfaattien saostumista. Polyakrylaatin ja HEDP:n seosta käytettäessä kalvojen pinnalle muodostui pehmeä likakerros. Rikkihapon ja SHMP:n seoksella membraaneissa ei ollut näkyvää kerrostumaa. Jafferin [51] mukaan myös HEDP ja pienimoolimassaisen polymeerin seos toimii hyvin liukoisuutta kasvattavana aineena ilman happolisäystä. Muita polymeerisiä saostumista estäviä aineita ovat mm. polyakryylihappo ja polyaspartaamihappo [52]. Polymeerihapot toimivat yleensä myös dispergoivina aineina.

5.2.2 Koagulointi- ja flokkulointiaineet

Koagulointi- ja flokkulointikemikaaleilla foulantit muutetaan rakenteeltaan sellaisiksi, että ne voidaan poistaa nesteestä joko suodattamalla tai laskeuttamalla. Tyypillisiä saostamis- ja flokkulointikemikaaleja ovat polyelektrolyytit ja elektrolyytit. Polyelektrolyytit ovat tehokkaampia kuin epäorgaaniset elektrolyytit, jolloin voidaan käyttää alhaisempia annosteluja. Tyypillisiä polyelektrolyyttejä ovat mm. modifioidut tärkkelykset, polyeteeni-imiini (PEI) ja polyeteenioksidi (PEO) [53]. Epäorgaanisia elektrolyyttejä, joita käytetään flokkulointiin ovat sekä raudan että alumiinin kloridit ja sulfaatit.

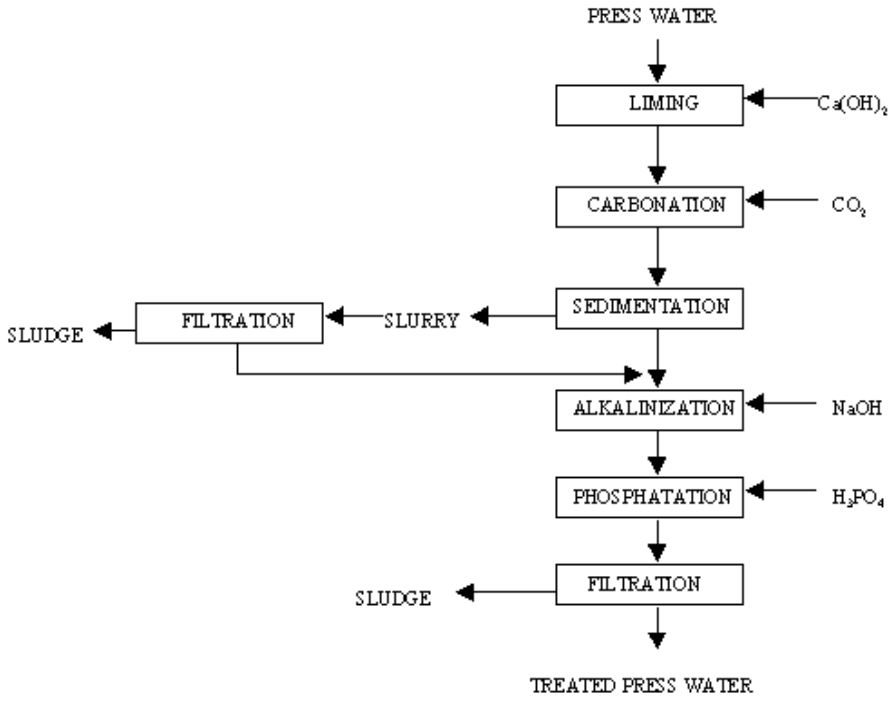
PEO:n käyttöä flokkulointiaineena on tutkittu paljon, erityisesti paperiteollisuudessa [54-57]. PEO vaatii toimiakseen apuaineen, jossa täytyy olla fenolisia hydroksyyliryhmiä. Tällaisia ovat esim poly(*p*-vinyylifenoli), ligniinit ja fenolipohjaiset hartsit. Käsiteltäessä sellun valkaisuliuoksia nanosuodatuksella käytettiin esikäsittelynä heikosti kationista polyelektrolyyttiä flokkulointiin [38]. Polyelektrolyyttikäsittely vähensi liuosten sameutta huomattavasti. Biopolymeerejä, joita voidaan käyttää koagulantteina ovat tärkkelyksen, kitosaanin ja selluloosan johdannaiset, esim. karboksimetyyliselluloosa.

Huang *et al* [58] tutkivat kitosaanin modifioinnin vaikutusta kolloidisen aineen koagulointiin. Kokeessa koaguloitiin bentoniitti-vesisuspensiota, jonka sameus oli 90 NTU. Optimaaliseksi kitosaanin valmistus- ja esikäsittelymenetelmäksi havaittiin kitiinin deasetylointi 45 % NaOH:ssa 60 min, jota seurasi liuotus suolahappoon (0,1 % kitosaania). Deasetyloinnin jälkeen kitosaanin moolimassa oli 4,70 • 10^6 g/mol ja deasetylointiaste 86 %. Optimaaliannostus em. esikäsitellyllä oli n. 1-2 mg kitosaania / dm^3 suspensiota, riippuen käytetystä liuottimesta.

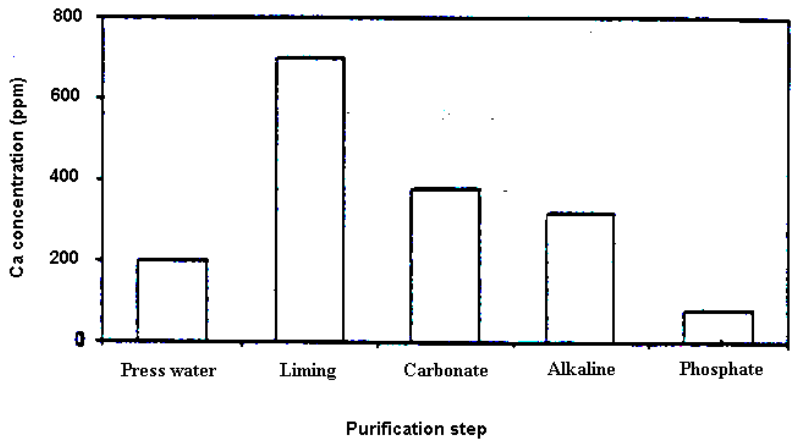
Heng ja Glatz [31] tutkivat karboksimetyyliselluloosan (CMC) vaikutusta vuohon ultrasuodattaessa hapanta juustoheraa. Kokeessa käytettiin CMC:a, jonka keskimääräinen moolimassa oli 250 000 g/mol. Optimiannostusalueella (0,75-1,75 kg/m^3) CMC kaksinkertaisti vuon verrattuna käsittelemättömään heraan. Sakalla oli positiivinen vaikutus vuohon ultrasuodatuksessa.

Mikro-organismien käyttöä flokkuloinnissa on myös tutkittu. Gomoiu ja Catley [59] tutkivat kaoliinin flokkulointia biopolymeerillä (solunulkoinen glykoproteiini), jossa oli savimaaperästä eristetty mikro-organismi (*Byssochlamys nivea*). Flokkausaine flokkuloi erittäin hyvin happamassa pH:ssa ja emäksisessä hieman heikommin: pH:ssa 12 saavutettiin 79 %:a pH:n 1,6 flokkulointiaktiivisuudesta. Lämpötilalla oli heikentävä vaikutus flokkulointiin toimittaessa happamissa olosuhteissa. Hapettavat olosuhteet tuhosivat flokkulointiaktiivisuuden 24 h:ssa.

Sokerijuurikasprosessin suodatusvesien konsentrointia käänteisosmoosilaitteistolla on tutkittu [60]. Tutkimuksessa käytettiin esikäsittelymenetelmää, jossa saostamalla poistetaan foulantteja. Kuusivaiheisella esikäsittelyprosessilla pyritään poistamaan ennenkaikkea kalsium ennen väkevöintiä. Kuvassa 12 on esitetty lohkokaaviona ko. prosessi. Kuvan 13 tulosten mukaan erotusprosessi poistaa suodatusveden sisältämästä kalsiumista yli 50 %.



Kuva 12 Saostusprosessi esikäsittelynä väkevöitäessä sokerijuurikasta sisältäviä jätevesiä RO-prosessilla [60].



Kuva 13 Kalsiumkonsentraatio saostusprosessin eri vaiheissa. Saostus oli esikäsittelyvaihe ennen RO-prosessia. Käsiteltävä liuos oli sokerijuurikkaan jalostusprosessin jätelientä, joka sisälsi talteenotettavia sokereita. Saostusprosessissa käytetään 1) $Ca(OH)_2$:a (kalkitus), 2) CO_2:a (karbonointi), 3) NaOH:a (alkalisointi), 4)H_3PO_4:a (fosfonointi) [60].

Kuparinen [3] tutki koagulointiesikäsittelyä paperikoneen kirkkaan suodoksen nanosuodatuksessa. Kolmella paperikemikaalilla todettiin olevan kirkkaan suodoksen aineita sitova vaikutus. Nämä aineet olivat Raifix 07525 ja Raifix 25015 (Raisio Chemicals) sekä Fennopol K1384 (Kemira Chemicals). Fennopol K1384:llä muodostui näkyviä flokkeja. Nanosuodatuskokeet tehtiin em. kemikaalilla sekä esisuodatuksella että ilman. Kahdella muulla esisuodatusta ei tarvittu, koska näkyviä flokkeja ei syntynyt. Kemikaalikäsittelyt paransivat permeaattivuota kaikilla retentioaineilla. Kemikaalien optimiannostukset kokeessa olivat Raifix 07525:llä 0,54 mg/l, Raifix 25015:llä 0,51 mg/l ja Fennopol K1384:llä 0,4 mg/l. Korkeammilla virtausnopeuksilla (yli 8 m/s) vuota parantava vaikutus oli parhaimmillaan n. 20% ja alhaisilla (alle 3 m/s) n. 10%. Flokkien läsnäololla oli myös vuota parantava vaikutus.

5.2.3 Kompleksinmuodostajat ja adsorbentit

Foulanttien poistamiseksi voidaan käyttää myös kelatointiaineita ja adsorbenttejä. Yleisin kelatointiaine eli kompleksinmuodostaja on eteenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA). Nanosuodatuksen esikäsittelyssä sitä on käytetty kalsiumin poistoon 0,001

mol/dm^3:n annostuksella [8]. Se sitoo sekä vapaat että komplekseissa esiintyvät kalsiumionit. Liukoisen polymeerin käyttöä metallien sitomiseen ultrasuodatuksen yhteydessä on tutkittu [61]. Tätä patentoitua menetelmää kutsutaan polymeerisuodatukseksi [62]. Menetelmässä polymeeri ja metalli-ionit muodostavat kompleksin, joka erotetaan vesiliuoksesta ultrasuodatuksella. Muodostuva konsentraatti käsitellään hapolla, jolloin polymeerin ja metallin sidos katkeaa. Ultrasuodatuksella polymeeri ja metalli-ionit erotetaan. Polymeeri regeneroidaan emäksellä ja polymeeriliuos palautetaan prosessiin. Metalli otetaan talteen suolaliuoksena.

Orgaanisia kompleksinmuodostajia käytetään vesien käsittelyssä antiskalanttien kanssa [49]. Tällaisia aineita voivat olla sitruunahappo, glukonihappo ja HEDP sekä niiden suolat. Kelatointiaineiden tehokkuus riippuu kelatoitavien ionien pitoisuuksista. Ionikonsentraation kasvaessa tarvitaan suhteessa suurempi annostus kelatointiainetta. Esim. 0,5 ppm siirtymämetallia liuoksessa vaatii n. 1 ppm kelatointiaineen annostuksen, kun taas 10 ppm siirtymämetallia vaatii n. 45 ppm:n annostuksen kelatointiainetta.

Adsorbenttejä käytetään yleisesti vesien puhdistuksessa. Kalvosuodatuksen esikäsittelynä aktiivihiiltä käytetään mikro-organismien ja orgaanisten epäpuhtauksien poistoon [28]. Aktiivihiiltä voidaan käyttää eri muodoissa: jauhemaisena [63], granuloituna [64,65] tai kankaana [66]. Aktiivihiili adsorboi ensisijaisesti pienikokoisia molekyylejä [64,65]. Kuitumaisella aktiivihiilellä on suurempi ominaispinta-ala verrattuna granuloituun aktiivihiileen, jolloin saavutetaan suurempi kapasiteetti. Huokoisuus vaikuttaa kuitumaisen aktiivihiilen toimintaan. Mikrohuokoinen aktiivihiili adsorboi tehokkaammin pieniä molekyylejä. Mesohuokoinen aktiivihiili adsorboi paremmin suuria molekyylejä [66].

Muita mahdollisia orgaanisten aineiden poistoon soveltuvia adsorbenttejä ovat mm. kitosaanijohdannaiset, selluloosatriasetaattikuidut, zeoliitit ja nanohuokoiset polymeerit. Polyaminoidulla kitosaanilla on tutkittu orgaanisten happojen adsorbointia [67]. Erittäin huokoinen polyaminoitu kitosaani havaittiin adsorboivan orgaanisia

happoja yhtä hyvin kuin kaupallinen ioninvaihtohartsi. Parhaimmillaan adsorbointikyky oli hieman yli 2,5 kmol/m^3 märkää hartsia. Chen *et al* [68] tutkivat proteiinien talteenottoa selluloosatriasetaattikuiduilla polyelektrolyytin läsnäollessa. Proteiini saatiin talteenotettua 95 %:sti.

Zeoliitti Na-A:n havaittiin tehostavan siistauksen kiertovesien flokkulointia sekä perinteisessä että zeoliittipohjaisessa siistauksessa [69]. Taulukossa II on esitetty Na-A zeoliitin vaikutus sameuteen flokkuloinnissa käytettäessä kaupallista flokkulointiainetta.

Taulukko II Zeoliitin vaikutus siistauksen kiertovesien flokkulointikäsittelyssä [69].

Chemical for effluent		Effluent from conv. deinking process	Effluent from zeolite-based deinking process
	Dosage, ppm	Turbidity, FAU	Turbidity, FAU
Flocculant A	23	68	37
Na-A zeolite	100	440	356
Floc.A/zeolite	25/100	28	16

Brasilialaisessa sellutehtaassa käänteisosmoosin tehokkaaksi esikäsittelyksi veden pehmentämiseksi havaittiin ioninvaihtohartsien käyttö. Käytetyt ioninvaihtohartsit olivat vahvoja kationisia hartseja [70]. Li ja Ma [71] ovat kehittäneet nanohuokoisen polymeerin, joka toimii tehokkaasti orgaanisen aineen adsorbenttinä. Synteettisten adsorbenttien etuna on niiden räätälöitävyys käytettyyn kohteeseen. Suurimpana haittana niillä on pieni ominaispinta-ala.

5.2.4 Biofoulingia estävät aineet

Mikro-organismien poistamiseksi ennen kalvosuodatusta voidaan käyttää hapettavia tai ei-hapettavia yhdisteitä. Näitä aineita kutsutaan biosideiksi. Hapettavia aineita ovat klooriyhdisteet, peroksidit, otsoni ja hapot. Blanchard *et al* [72] tutkivat peretikkahappoa sisältävän kaupallisen desinfiointiaineen käyttöä biofilmin poistamiseksi ruostumattomilta teräskiekoilta. Aineen (Proxitane 5) todettiin olevan

tehokas desinfiointiaine pieninä pitoisuuksina (1-25 ppm). Tehokkuutta lisäsi turbulenttinen virtaus ja lämpötilan nosto. Kalvoprosesseissa yleisesti hapettavana biosidinä käytetään natriumbisulfaattia [28]. Ei-hapettavia biosidejä käytetään, kun tuotteen ei tarvitse olla juomakelpoista. Tällaisia aineita ovat formaldehydi ja glutaraldehydi [26].

6 KALVON KEMIALLINEN PUHDISTUS

Kemikaalikäsittelyn ohella toinen tapa lisätä kapasiteettia kalvosuodatuksessa on säännöllinen kalvon puhdistus. Kalvon puhdistuksella tarkoitetaan kalvoon kuulumattoman aineksen poistamista kalvon pinnalta ja kalvomatriisista. Tämän lisäksi kalvon pesulla voi olla myös desinfioiva vaikutus. Kalvon puhtaus voidaan määritellä kolmeen luokkaan: fyysiseen puhtauteen, kemialliseen puhtauteen ja biologiseen puhtauteen. Kalvo on fyysisesti puhdas, kun siinä ei ole näkyviä epäpuhtauksia. Kemiallisesti puhtaassa kalvossa ei ole epäpuhtauksia ollenkaan. Biologisella puhtaudella tarkoitetaan systeemiä, jossa ei ole eläviä mikro-organismeja [29].

Fyysistä puhtautta vaadittaessa riittää yleensä mekaaninen tai hydraulinen puhdistus. Näitä puhdistusmenetelmiä ovat keraamisilla kalvoilla takaisinhuuhtelu, korkealla virtauksella tapahtuva hydraulinen pesu ja putkimoduuleissa käytetyt vaahtopallot [1, 29, 41]. Yleensä kalvosuodatuksessa fyysinen puhtaus ei riitä, joten em. pesumenetelmiä ei käytetä yksin, vaan osana puhdistusprosessia. Jacobs *et al* [41] tutkivat eri puhdistusmenetelmien yhdistelmiä. Vaahtopallomenetelmä todettiin erittäin tehokkaaksi puhdistusmenetelmäksi kemiallisia pesuvaiheita seuraavana vaiheena.

Pesuaineet, niiden konsentraatiot ja pesujen tiheys määräytyvät sovelluskohtaisesti. Käytettävän pesuprosessin valintaan vaikuttavat foulantit, prosessin vaatimukset, vaadittu pesuteho ja kustannukset. Pesutehokkuutta mitataan palautuvan vuon määrällä. Yleensä verrataan puhtaan veden vuota ennen likaantumista ja puhdistuksen jälkeen. Kalvojen puhdistamisessa on tiettyjä periaatteita pesuainetta/-tapaa valittaessa. Kolloidisen aineen muodostama kakkumainen kerros voidaan poistaa vesipesulla,

orgaaniset aineet pestään emäksisillä aineilla ja epäorgaaniset saostumat poistetaan hapoilla. Usein kalvosuodatusprosesseissa on erilaisia foulantteja, joten monivaiheiset pesut ovat monissa tapauksissa tarpeellisia. Hyvän pesutuloksen aikaansaaminen vaatii foulanttien tunnistamisen, jotta osataan valita oikea pesuaine. Lisäksi tarvitaan optimaaliset annostelut ja pesuvälit.

6.1 Veden laadun vaikutus pesutulokseen

Kaikissa vettä käsittelevissä kalvosuodatuksissa käytetään yleensä vesihuuhtelua yhtenä pesuvaiheena. Usein sitä käytetään myös eri pesuainevaiheiden välissä. Veden puhdistustehokkuuteen vaikuttaa suuresti sen puhtaus. Tran-Ha ja Wiley tutkivat [73] epäpuhtauksien vaikutusta puhdistustehokkuuteen. Kloridi vaikutti haitallisesti, kun taas natriumin ja kalsiumin vaikutus oli vähäinen. Nitraatin ja sulfaatin vaikutus oli pesutehokkuutta lisäävä. Puhtaamman veden tarpeen voi korvata lisäämällä pesuveteen kompleksinmuodostajaa, jolloin haitalliset ionit saadaan sidottua haitattomaan kompleksiyhdisteeseen.

6.2 Hapot ja emäkset

Vesipesulla ei yleensä pystytä puhdistamaan kalvoa tarpeeksi tehokkaasti. Vuon palauttamiseksi tarvitaan kemiallinen puhdistus. Tarvitaan siis kemiallisia pesuaineita. Erilaisten foulanttien poistamiseksi on eri pesuaineita. Epäorgaanisten saostumien, kuten karbonaattien ja sulfaattien, poistoon käytetään happoja [29]. Hapot liuottavat saostumia kalvon pinnasta ja huokosista. Happoja, joita on käytetty kalvojen puhdistuksessa, ovat mm. typpi- [34, 74], oksaali- [75], fosfori [70, 75], omena- [75], sitruuna- [70, 76] ja parkkihappo [76]. Hapot eivät tehoa tai tehoavat heikosti silikaattisaostumien, orgaanisten ja biologisten foulanttien poistoon. Happokäsittely voi myös vahingoittaa kalvoa [75].

Emäksisillä aineilla puhdistetaan kalvolta orgaaniset foulantit. Yleisesti käytetään natrium- ja kaliumhydroksidia [29, 76-78], karbonaatteja [29] sekä fosfaatteja [29].

Emäksistä paras pesuteho on hydroksideilla: ne saippuoivat rasvoja ja liuottavat proteiineja. Karbonaatit eivät sellaisenaan ole tehokkaita pesuaineita, mutta avustavat puhdistusefektiä, koska ne muuttavat pH:ta. Fosfaatit ja niiden johdannaisten kohtalaiset pesuominaisuudet perustuvat kykyyn dispergoida, liottaa karbonaatteja, sitoa ioneja ja säätää pH:ta [29].

6.3 Muut komponentit pesuaineissa

Yleensä happo- tai emäsliuoksilla ei aikaansaada riittävää pesutehoa. Niinpä pesuliuoksissa käytetään lisäaineita, joilla pesutulos tehostuu. Tällaisia lisäkomponentteja ovat pinta-aktiiviset aineet, kelatointiaineet, entsyymit ja biosidit. Näitä aineita voidaan myös käyttää omina pesuliuoksinaan.

Pinta-aktiiviset aineet voivat olla kationisia, anionisia, varauksettomia tai amfoteerisiä polyelektrolyyttejä. Kalvon puhdistuksessa anionisista pinta-aktiivisista aineista käytetään mm. saippuaa, alkyylisulfaattia ja alkyylisulfonaattia. Käytetyin anioninen aine on natriumdodekyylisulfaatti. Kationiset pinta-aktiiviset aineet koostuvat yleensä tertiäärisistä ammoniumyhdisteistä, esim. setyylitrimetyyliammoniumbromidista (CTAB). Varauksettomat aineet, kuten etyleenioksidi, ovat pH:sta riippumattomia ja vähävaahtoisia. Pesutehokkuudeltaan anioniset ovat tehokkaimpia ja kationiset heikoimpia. Pinta-aktiivisilla aineilla parannetaan pesuaineiden tehoa, vähennetään pesuveden määrää ja pesuaikaa [40, 72, 79].

Kompleksinmuodostajia käytetään pesuaineissa sitomaan haitallisia ioneja, joita pesusysteemissä tulee pesuliuoksen vedestä tai liukenee kalvon pinnalta. Yleisin kalvon pesuliuoksissa käytettävä kompleksinmuodostaja on EDTA, jota yleensä käytetään alkaalisten pesuaineiden kanssa [70, 74, 76]. Muita kalvon pesusovelluksissa käytettyjä kelatointiaineita ovat nitrilotrietikkahappo (NTA), glukonihappo ja fosforihappo sekä niiden suolat [75].

Entsyymejä voidaan käyttää tehostamaan orgaanisten foulanttien poistamista kalvolta. Entsyymien toiminta pesuaineissa perustuu foulanttien hajottamiseen, jolloin pesutehokkuus paranee. Entsyymeillä saavutetaan vaadittava pesutehokkuus matalammassa lämpötilassa. Tätä ominaisuutta tarvitaan puhdistaessa lämmölle herkkiä kalvoja, kuten esim. selluloosa-asetaattikalvoja. Entsyymien räätälöitävyys eri kohteisiin on myös suuri etu. Entsyymien haittapuolia ovat hidas kinetiikka, kalleus ja vaikutukset prosessiin. Esim. juuston valmistuksessa entsyymit voivat vaikuttaa haitallisesti hapatteisiin [29]. Proteaasit pilkkovat proteiineja, joten niitä voidaan käyttää proteiinifoulanttien pesemiseksi pois kalvolta [41, 74, 80, 81]. Proteaasit tehoavat myös lipidifoulantteihin [41]. Lipaasi A:ta ja esteraasi A:ta on myös tutkittu proteiini- ja lipidien poistoon kalvolta. Näistä esteraasilla oli yksinään riittävä pesuteho villan pesuvedestä likaantuneen kalvon pesussa [40]. Lipaasi A:lla oli kaupallisen pesuaineen pesutehoa nostava vaikutus, kun pesuaineella pestiin teurastamon jätevedestä likaantunutta kalvoa [42].

Kalvojen pesussa desinfioinnilla on tärkeä merkitys kalvon toiminta-ajan kannalta. Kalvon pinnalle ei saa jäädä eläviä organismeja, koska tällöin biofoulingin muodostuminen nopeutuu. Tehokkaimpia desinfiointiaineita ovat hapettimet. Vetyperoksidi ja natriumhypokloraatti ovat usein kalvojen puhdistuksessa käytettyjä desinfioivia aineita. Niiden haittana ovat mahdolliset vahingoittavat vaikutukset kalvoon, esim. polyamidikalvoihin, ja korroosio [29]. On kuitenkin kehitetty vetyperoksidia käyttävä pesumenetelmä, joka ei vahingoita kalvoa. Sen teho perustuu peroksidin ja alkaali- tai maa-alkaalihappihapon nopeaan reaktioon, jolla on kalvon foulanttikerrosta hapettava vaikutus. Sen voi myös yhdistää muihin pesuvaiheisiin [82]. Muita desinfioivia aineita ovat mm. natriumbisulfiitti ja ei-hapettavat biosidit (esim. 2,2-dibromi-3-syaaniasetamidi) [6, 29, 70].

6.4 Pesusovelluksia

Kalvojen pesuprosessi voidaan jakaa tuotteen poistoon systeemistä, vesihuuhteluihin, yhteen tai useampaan pesuainekäsittelyyn ja mahdolliseen desinfiointivaiheeseen [29].

Monivaiheisissa kalvosuodatusprosesseissa pestävät kalvot voidaan sulkea prosessista pesun ajaksi, jolloin koko prosessia ei tarvitse sulkea [82]. Osana prosessia tapahtuvaa automatisoitua pesumenetelmää kutsutaan termillä *cleaning in place* (CIP) [34, 78, 83].

Pesutulokseen vaikuttaa moni tekijä. Moduulin permeaattipuolen sulkemisen on todettu parantavan pesutulosta mikrosuodatuksessa. Shorrockin ja Birdin [34] tutkimuksessa läpivirtausmoduulin permeaattipuolen auki pitäminen pesun aikana aiheutti 30 %:a heikomman pesutuloksen kuin pesussa, jossa moduulin permeaattipuoli oli suljettuna.

Monivaiheisessa pesuprosessissa eri vaiheiden järjestykseen vaikuttavat foulanttien laatu ja määrä kalvolla. Yleissääntönä on happaman pesun suorittaminen ensin, kun kalvolla on pääasiassa mineraalisia foulantteja. Emäksinen pesuvaihe on ensimmäisenä, kun orgaaniset foulantit ovat pääasiallisin vuota alentava saostuma kalvolla. Monivaiheisten pesujen onnistumisen kannalta tärkeää on riittävä vesihuuhtelu eri pesuaineiden välillä, jotta pesuaineen neutraloitumista ei tapahtuisi. Tyypillinen pesuohjelma ultrasuodatuslaitteistolle maitoproteiinin väkevöinnissä on taulukossa III [29].

Taulukko III Tyypillinen ultrasuodatuslaitteiston pesuohjelma maitoproteiinin väkevöintiyksikössä [29].

Pesuvaihe	Aika, min	Lämpötila
Vesihuuhtelu	10	Normaali toiminta lämpötila
Emäksinen pesuaine	30-60	60-75°C
Vesihuutelu	10	
Hapan pesuaine	20-60	50-60 ^{o}C
Vesihuuhtelu	10	
Emäksinen pesuaine	15-30	60-75 ^{o}C
Vesihuuhtelu	10	
Desinfiointi	10-30	Huoneenlämpö
Vesihuuhtelu	10	

Sopivat pesuaineet valitaan käytännössä kokeilemalla. Eri aineiden yhdistelmiä on kokeiltu eri pesusovelluksissa. Maartens *et al* [42] tutkivat erilaisten aineiden sopivuutta teurastomon jätevesien käsittelyssä foulaantuneiden ultrasuodatuskalvojen (polysulfoni) puhdistukseen. Pesuaineen tehokkuutta tutkittiin liuottamalla kalvoja

kussakin pesuaineessa 60 min, ja määrittämällä proteiinin sekä lipidin liukeneminen kalvolta. Lisäksi mitattiin kalvon kontaktikulma veden kanssa ja puhtaan veden vuo. Taulukossa IV on esitetty tulokset kokeista. Puhtaan veden kalvosuodatuksessa saavutettiin parhaimmilla pesuaineilla yli 100 %:n vuon palautuminen. Tämän arveltiin johtuneen kalvoa modifioivasta vaikutuksesta. Paras pesutulos saavutettiin kaksivaiheisella liuotuksella entsyymejä sisältävissä pesuaineissa. Ensin 60 min liuotus hydrolaasin (lipaasi A, Sigma Chemicals) ja kaupallisen pesuaineen (Triton X100, Clark and Lubs) seoksessa, jonka jälkeen 60 min liuotus proteaasi A:ta (Sigma Chemicals) sisältävässä pesuaineessa.

Taulukko IV Teurastomon jätevesien käsittelyssä foulaantuneiden ultrasuodatuskalvojen (polysulfoni) pesuainetutkimuksen tulokset [42].

Cleaning treatment	Protein reduction, %	Lipid reduction, %	Contact angle, °	Pure water flux, l/(m^2 h)
Unfouled membrane (polysulphone)			63,36±1,6	829,16±20
Fouled for 8 h	0	0	74,5±2,5	233,3±17,2
Buffer 60 min	2,62±2,37	0,7±4,5	74±2,08	332,18±14
Sodium dodecylsulphate (SDS) 0,2 % 60 min	51,33±9,5	50,5±5,15	73,24±4,1	332,23±5,1
SDS 0,4 % 60 min	66,84±7,10	56,50±1,9	65,53±3,9	493,72±18
Triton X100 0,1 % 60 min	76,48±7,10	32,50±1,5	49,21±2,9	681,3±16,1
Lipase A 3 mg/ml 60 min	57,37±4,74	31,90±1,2	50,15±3,1	720,3±15
Protase A 3 mg/ml 60 min	85,80±4,74	55,0±4,12	48,37±1,4	800,20±14
Alkazyme:Zymex (1:1) 3 % solution 60 min	95,90±1,24	57,40±2,1	41,84±2,1	1001,3±20
Lipase A:Triton X100 (3 mg/ml:0,1%) 60 min	94,74±1,20	59,00±2,7	36,25±4,1	1370±22,1
Lipase A:Triton X100 (3 mg/ml:0,1%) 60 min, followed by Protease A 1 mg/ml 60 min	90,08±4,74	64,30±2,5	31,3±2,05	1382,7±17

Maartens *et al* [40] tutkivat villan pesuliuosten käsittelyssä foulaantuneiden kalvojen pesuun sopivia aineita. Tehokkaimmaksi pesuksi todettiin kaksiosainen liuotus: ensin kalvoa liuotettiin 60 min hydrolaasin (lipaasi A) ja kaupallisen pesuaineen (Triton X100, Clark and Lubs) seoksessa, jonka jälkeen kalvoa liuotettiin 60 min proteaasi B:tä sisältävässä pesuaineessa. Vuon palautuminen oli yli 100 %, joten liuotuksella oli kalvolle positiivinen vaikutus. Taulukossa V on tulokset liuotuskokeista

Taulukko V Villakuidunpesuvesien käsittelyssä foulaantuneiden ultrasuodatuskalvojen (polysulfoni) pesuainetutkimuksen tulokset [40].

Cleaning efficiency of the different cleaning agents and the combinations used to clean UF membranes fouled in WSE.				
Cleaning technique	Flux improvement, %	Contact angle, °	Lipid reduction, %	Protein reduction, %
Fouled for 24 h	0	> 90	0	0
Buffer 60 min	17,5±2	> 90	1,7±3	3,53±0,1
Protease A 3 mg/ml 60 min	18±2,8	> 90	5,55±1,8	8,1±0,3
Protease B 3 mg/ml 60 min	38,3±6,5	> 90	5,8±1,8	14,4±0,7
Triton X100 0,1 % 60 min 37°C	80±4,1	> 90	7,43±1,4	37,3±4
Lipase A 3 mg/ml 60 min	84,4±4,5	> 90	6,9±1,6	9,8±0,62
Lipase A:Triton X100 (3 mg/ml:0,1%) 60 min	87,8±4,1	> 90	8,6±1	48,6±4,2
Sodium dodecylsulphate (SDS) 0,4 % 60 min 37°C	89±3,1	> 90	11,4±1,8	70,6±6,2
Protease B 3 mg/ml 60 min	90,8±4,5	> 90	13,1±3	6±0,6
Alkazyme:Zymex (1:1) 3 % 60 min	119±9,1	86±3,9	20±3,6	90,2±5
Lipase A:Triton X100 (1 mg/ml:0,1%) 60 min, followed by Protease B 1 mg/ml 60 min	141,9±8	84±2,2	21,14±2,8	65,4±0,25
Esterase A 3 mg/ml	146±9,1	62,31±6,5	49,3±3,6	25±0,6

60 min				

KOKEELLINEN OSA

7 TYÖN TARKOITUS

Kalvosuodatuksessa on kaksi tapaa nostaa kapasiteettia: syötön esikäsittely ja kalvon pesu. Tässä työssä tutkittiin sekä kemiallista esikäsittelyä että kalvon pesua kapasiteetin nostamiseksi paperikoneen kiertoveden nanosuodatuksessa. Kemialliseen esikäsittelyyn yritettiin löytää uusia aineita, jotka olisivat permeaattivuota nostavia, paperinvalmistusprosessiin soveltuvia sekä mieluiten ympäristöystävällisiä. Pesukokeissa tutkittiin pesuaineiden pesutehokkuutta.

8 MATERIAALIT JA KOELAITTEET

8.1 Suodatuksissa käytetty vesi

Nanosuodatuksissa käytetty vesi oli UPM-Kymmenen Kaukaan paperitehtaan PK2:n kiekkosuotimen kirkas suodos. Kyseisellä paperikoneella valmistetaan paperia happamalla ajotavalla. Kokeissa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet eivät olleet vakioita, koska ei voitu käyttää samaa erää kirkasta suodosta sen huonon säilyvyyden takia. Taulukossa VI on esitetty suodatuksissa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuuksien vaihtelut.

Taulukko VI Nanosuodatuksissa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet.

pH, -	Johtokyky, μScm^{-1}	TOC, ppm
4,49 - 4,93	481 - 1311	187 - 361,2

8.2 Esikäsittelykemikaalit ja pesuaineet

Esikäsittelykemikaaleina kokeiltiin kalvosuodatuksissa käytettävää kaupallista saostumisen estoainetta, mikrokiteistä kitosaania, karboksyylimetyyliselluloosaa sekä sellu-

loosa- ja puukuituja. Kalvon pesukokeissa käytettiin kolmea kaupallista pesutuotetta, joista kaksi oli varsinaisia kalvonpesuaineita ja yksi oli pesua tehostava lisäaine. Lisäksi tutkittiin peretikkahapon soveltuvuutta kalvon pesuun.

8.2.1 Esikäsittelykemikaalit

Permatreat 191 (Houseman Ltd) on perinteisissä kalvosuodatusprosesseissa (esim. juomaveden valmistus) käytetty saostumisen estoaine eli antiskalantti. Sen toiminta perustuu liukoisten yhdisteiden muodostamiseen haitallisten ionien kanssa, jolloin suolojen liukoisuus lisääntyy. Sitä voidaan käyttää mm. raudan, kalsiumkarbonaatin, -sulfaatin ja piiyhdisteiden saostumien torjuntaan. Permatreat 191:n aktiivinen komponentti on fosforihappo.

Mikrokiteinen kitosaani (Novasso Oy) on pienen partikkelikoon ja suuren ominaispinta-alan omaava kitosaanituote. Kitosaania valmistetaan äyriäisten kuorista. Mikrokiteinen kitosaani on kehitetty pääasiassa terveystuotteisiin, joten sitä voidaan pitää erittäin ympäristöystävällisenä. Kitosaani sitoo rasvoja ja orgaanisia happoja.

Karboksyylimetyyliselluloosakäsittelyä kokeiltiin kahdella eri tuotteella: Finnfix 300:lla ja Finnfix BDA:lla (Noviant Oy). Karboksyylimetyyliselluloosaa (CMC) käytetään monissa eri teollisuusalojen sovelluksissa (mm. paperi-, tekstiili- ja elintarviketeollisuus). Sitä voidaan käyttää mm. parantamaan veden retentiota, dispergointi- ja suspensioaineena, filminmuodostajana sekä liima-aineena. Mahdolliset foulantteja sitovat mekanismit kirkkaan suodoksen esikäsittelyssä ovat flokkaantuminen ja kompleksiyhdisteiden muodostuminen.

Selluloosa- ja puukuituja käytetään mm. suodatuksen apuaineina ja lisäaineina erilaisissa teollisissa tuotteissa: mm. tuhkaton paperi, tekonahka, pesuaineet ja auton osat. Kokeessa käytettiin kolmea erityyppistä kuitua: puukuitua, uuteaineetonta selluloosakuitua ja puhdasta selluloosakuitua (J. Rettenmaier & Söhne GmbH+Co).

Taulukossa VII on esitetty suodatuskokeissa käytetyt esikäsittelykemikaalit.

Taulukko VII Kirkkaan suodoksen esikäsittelyyn käytetyt kemikaalit.

Tuotenimi	Pääkomponentti / aktiivinen komponentti	Valmistaja
Permatreat 191	Fosforihappo	Houseman Ltd
Mikrokiteinen kitosaani	Kitosaani	Novasso Oy
Finnfix 300	Karboksyylimetyyliselluloosa	Noviant Oy
Finnfix BDA	Karboksyylimetyyliselluloosa	Noviant Oy
Lignoflok C 750	Puukuitu	J. Rettenmaier & Söhne GmbH+Co
Arbocel BE 600-30	Puhdas selluloosakuitu	J. Rettenmaier & Söhne GmbH+Co
Arbocel BE 600-10	Puhdas selluloosakuitu	J. Rettenmaier & Söhne GmbH+Co
Arbocel B 800	Puhdas selluloosakuitu	J. Rettenmaier & Söhne GmbH+Co
Filtracel EFC 1000	Uuteaineeton selluloosakuitu	J. Rettenmaier & Söhne GmbH+Co

8.2.2 Pesuaineet

Kalvonpesukokeissa käytettiin kahta varsinaista pesuainetta: Divos 100:a ja Divos 98PE:tä (DiverseyLever). Lisäksi Divos 100:n kanssa kokeiltiin saman valmistajan pesuntehostajaa ADD3:sta. Divos 100:a käytetään käänteisosmoosi- (RO) ja nanosuodatuskalvojen (NF) pesuun pääasiassa maitoteollisuudessa. Divos 98PE on entsyymiä (proteaasia) sisältävä alkalinen pesuaine, jota käytetään RO- ja NF-kalvojen pesuun pääasiassa elintarviketeollisuudessa. Pesuntehostaja ADD3:sta käytetään rasvojen poistamiseksi kaikilta kalvoilta yhdessä varsinaisen pesuaineen kanssa. Lisäksi kitosaanikäsittelykokeessa käytettiin peretikkahappoa. Taulukossa VIII on esitetty käytetyt pesuaineet.

Taulukko VIII Kalvonpesukokeissa käytetyt pesuaineet.

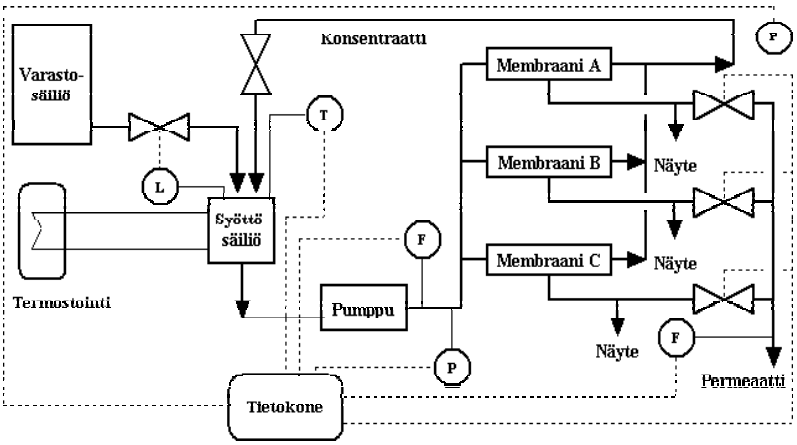
Pesuaine	Aktiiviset komponentit	Valmistaja	Muuta
Divos 100	KOH, fosfaatti ja pinta-aktiivinen aine.	DiverseyLever	Emäksinen kalvon-pesuaine mineraali-saostumien, rasvan ja proteiinin poistoon.
Divos 98PE	Proteaasi, kompleksinmuo-dostaja ja anioninen pinta-aktiivinen aine.	DiverseyLever	Kalvon pesuaine mine-raalisaostumien, rasvan ja proteiinin poistoon.
ADD3	Hapan anioninen pinta-aktiivinen aine.	DiverseyLever	Tehostusaine kalvon pesussa.
Kemirox	Peretikkahappo, vetyperok-sidi, etikka- ja rikkihappo.	Kemira Chemicals Oy	Orgaaninen peroksidi.

8.3 Suodatinlaitteistot ja käytetyt kalvot

Suodatuskokeet tehtiin kahdella eri kalvosuodatuslaitteistolla: kolmikennoisella suodattimella ja VSEP-suodattimella. Molemmat ovat laboratoriomittakaavan ns. cross-flow-suodattimia.

8.3.1 Kolmikennosuodatin

Kolmikennoisella kalvosuodattimella voidaan suodattaa yhtäaikaisesti 1-3 eri kalvolla. Siinä on kolme rinnan kytkettyä kalvomoduulia. Tiedonkeruu tapahtuu reaaliaikaisesti tietokoneelle Labview-mittausohjelmistolla. Kolmikennosuodattimen virtauskaavio on esitetty kuvassa 14. Syöttöliuos pumpataan moduuleihin, joissa kalvot jakavat liuoksen permeaatteihin ja konsentraattiin paineen ollessa ajavana voimana. Kalvojen permeaattivirrat poistetaan prosessista ja konsentraatti palautetaan syöttösäiliöön. Poistunut permeaatti korvataan varastosäiliöstä tulevalla tuoreella liuoksella. Kalvomoduuleille pumpattava syöttöliuos siis väkevöityy suodatuksen aikana.



Kuva 14 Suodatuskokeissa käytetyn kolmikennoisen kalvosuodatuslaitteiston virtauskaavio

Kalvojen läpäisemät permeaattivirrat johdetaan keräysastioihin. Laitteessa on vain yksi tilavuusvirranmittauslaite permeaattivirroille. Tiedonkeruuohjelma ohjaa venttiiliä, joka päästää kerrallaan yhdestä moduulista permeaattivirran tilavuusvirranmittaukseen. Toiset permeaattivirrat ohjautuvat omiin keräysastioihinsa. Tiedonkeruuohjelma ottaa määrätyn määrän mittauksia määrättynä ajanjaksona, jonka jälkeen se vaihtaa mitattavaa permeaattivirtaa.

Virtausnopeutta ja toimintapainetta säädetään manuaalisesti pumpulla ja konsentraattilinjassa olevalla venttiilillä. Käsiteltävän liuoksen syöttö syöttösäiliöön varastosäiliöstä tapahtuu venttiilillä, jonka yhteydessä syöttösäiliössä on lappo. Lappo avaa ja sulkee venttiilin syöttösäiliön nestepinnan mukaan. Näin syöttösäiliön nestetilavuus pysyy suodatuksen aikana vakiona, kun poistuneet permeaattijakeet korvautuvat tuoreella liuoksella.

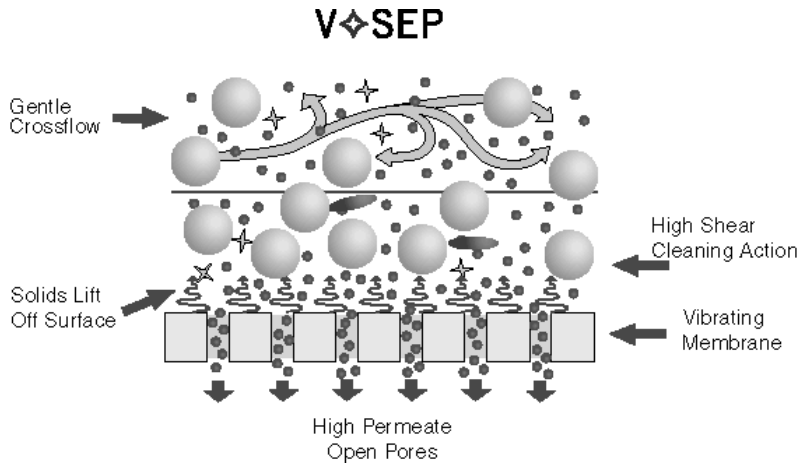
Suodatuksissa käytettiin kolmea kalvoa: Desal-5 DL:ä, NTR-7450:tä ja C5:tä. Kaksi ensimmäistä ovat nanosuodatuskalvoja. Kolmas kalvo eli C5 on ultrasuodatuskalvo. Taulukossa IX on esitetty kalvojen ominaisuudet. Kalvoista Desal-5 DL ja C5 ovat hydrofiilisiä ja NTR-7450 on hydrofobinen. C5 on hydrofiilisin. Käytetyllä pH-alueella kaikki kalvot ovat negatiivisesti varautuneita [84-86].

Taulukko IX Kirkkaan suodoksen kalvosuodatukseen käytettyjen kalvojen ominaisuudet [84-86].

Kalvo	Valmistaja	Cut-off, g/mol	Materiaali	Huokos-koko, nm	Isoelektrinen piste
Desal-5 DL	Osmonics Inc.	200-300	Polyesteri/polysulfoni/ 2 tuntematonta komponenttia	0,40	4
NTR-7450	Nitto Denko Corp.	500-1000	Sulfonoitu polyeetterisulfoni	0,70	3,5
C5	Celgard GmbH	5000	Regeneroitu selluloosa	0,82	-

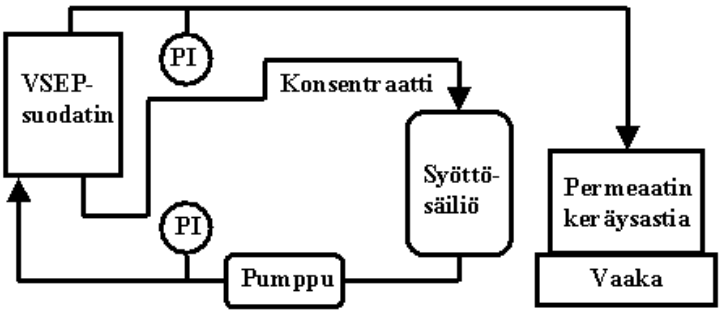
8.3.2 VSEP-suodatin

Toisena suodatuslaitteena kokeissa käytettiin New Logicin VSEP-kalvosuodatinta. VSEP- eli Vibratory Shear Enhanced Process-tekniikassa kalvon värähtelyllä lisätään kalvon pinnalle nesteen turbulenttisuutta, jolloin fouling pienenee. Kuvassa 15 on esitetty VSEP-tekniikan periaate [17].



Kuva 15 VSEP-tekniikan foulingia vähentävä periaate [17].

Suodatuskokeissa kirkas suodos pumpattiin syöttösäiliöstä VSEP-suodattimeen. Kalvon erottama permeaatti kerättiin omaan astiaan, jossa permeaatin massa punnittiin. Konsentraatti palautettiin suodatuksen aikana syöttösäiliöön, jolloin syötettävä liuos väkevöityi kokeen aikana. Kuvassa 16 on esitetty suodatuskokeen virtauskaavio. Toimintapaine säädettiin manuaalisesti pumpun syöttövirtausta ja konsentraatin virtausta säätävillä venttiileillä. Moduulin värähtelyn amplitudia säädettiin taajuusmuuntajalla manuaalisesti.

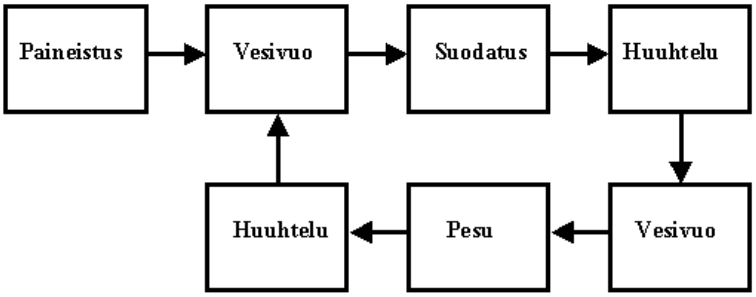


Kuva 16 VSEP-suodattimella tehdyn suodatuksen virtauskaavio.

9 MITTAUKSET

Suodatusajot suoritettiin molemmilla laitteilla koesarjoina. Yhdessä koesarjassa suodatettiin samalla kalvolla (VSEP-suodatin) tai samoilla kalvoilla (kolmikennosuodatin) neljä suodatusta muuttaen tutkittavan aineen (esikäsittelykemikaali tai pesuaine) konsentraatiota. Koesarjat aloitettiin uuden kalvon asentamisella ja paineistamisella. Paineistuksessa kalvo saatiin asettumaan moduulia vasten. Paineistuksen jälkeen kalvolle määritettiin vesivuo. Tämän jälkeen suoritettiin varsinainen suodatus.

Suodatuksen jälkeen kalvo huuhdeltiin vedellä ja kalvolle määritettiin suodatuksen jälkeinen vesivuo. Seuraavana vaiheena oli kalvon pesu, jota seurasi pesun jälkeisen vesivuon määritys. Tämän jälkeen suoritettiin uusi suodatus. Koesarjan toimintakaavio on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17 Suodatuskoesarjan toimintakaavio.

9.1 Suodatukset kolmikennosuodattimella

Suodatuksissa käytettiin kolmea taulukossa IX mainittua kalvoa. Suodatukset tehtiin neljän suodatuksen koesarjoina luvussa 9 esitetyllä tavalla.

9.1.1 Esikäsittelykokeet

Esikäsittelykokeet tehtiin mikrokiteisella kitosaanilla, kahdella CMC-tuotteella (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) ja kahdella kuitukemikaalilla (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30). Esikäsittelyt suoritettiin kitosaanille ja kuiduille sekoittamalla ne kirkkaaseen suodokseen, jonka jälkeen kiintoaineen annettiin laskeutua 1 h ajan. CMC:t liuotettiin sekoittamalla kirkkaaseen suodokseen 30 min ajan ja annettiin tämän jälkeen kiintoaineen laskeutua. Esikäsittelyaineiden konsentraatiot esikäsittelyissä ovat taulukossa X.

Taulukko X Kirkkaan suodoksen esikäsittelyssä käytettyjen kemikaalien annostukset.

Esikäsittelyaine	c_1, g/dm^3	c_2, g/dm^3	c_3, g/dm^3
Mikrokiteinen kitosaani	0,1	1	5
Finnfix 300	0,5	1	2
Finnfix BDA	0,5	1	2
Lignoflok C 750	0,05	0,1	0,5
Arbocel BE 600-30	0,05	0,1	0,5

Syöttösäiliö täytettiin 15 dm^3:lla esikäsiteltyä kirkasta suodosta. Liuosta suodatettiin 15 h ajan palauttamalla konsentraatti syöttösäiliöön ja korvaamalla poistunut permeaatti kirkkaalla suodoksella. Suodatuslämpötila oli 47˚C, toimintapaine suodatuksissa oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Näytteet otettiin syötöstä, permeaateista ja konsentraatista kokeen loputtua. Pesuaineina käytettiin peretikkahappoa (0,4 ml/l) kitosaanikäsittelykoesarjassa ja Divos 100:sta (1 %) muissa koesarjoissa. Kalvot pestiin 15 min ajan 10 dm^3:n pesuliuoksella alle yhden bar paineessa. Pesuliuoksen lämpötila oli 45˚C.

9.1.2 Pesukokeet

Pesukokeet kolmikennosuodattimella suoritettiin samoin kuin edellä mainitut esikäsittelykokeet – vain esikäsittelyvaihetta ei ollut. Kokeessa määritettiin vesivuon reduktio suodatuksen jälkeen. Tutkitulla pesuaineella saavutettua pesutehoa verrattiin referenssipesuaineella, joka oli esikäsittelykokeissa käytetty Divos 100, saavutettuun pesutehoon. Pesukokeet suoritettiin koesarjoina. Ensimmäisen suodatuksen jälkeen pesu suoritettiin referenssiaineella. Seuraavat pesut tehtiin vertailuaineella kolmessa eri konsentraatiossa.

Suodatuksista otettiin näytteet syötöstä, permeaateista ja konsentraatista suodatuksen lopussa. Tutkittavina pesuaineina olivat Divos 98PE ja ADD3, jota käytettiin yhdessä Divos 100:n kanssa. Pesuolosuhteet olivat samat kuin em. esikäsittelykokeiden suoda-

tusten pesuissa, lukuun ottamatta Divos 98PE:n 40 min pesuaikaa. Pitempää pesuaikaa käytettiin valmistajan käyttöohjeen mukaisesti. Pesuaineiden konsentraatiot pesuliuoksissa ovat taulukossa XI.

Taulukko XI Kalvon pesuaineiden konsentraatiot käytetyissä pesuliuoksissa.

Pesuaine	c_1	c_2	c_3
Divos 100	1 %	-	-
ADD3 (1 %:n Divos 100 kanssa)	0,01 %	0,04 %	0,1 %
Divos 98PE	0,5 %	1 %	2 %
Kemirox	0,4 ml/l	-	-

9.2 Suodatuskokeet VSEP-suodattimella

VSEP-suodattimella suodatuskokeet tehtiin kahdella eri tavalla: neljän suodatuksen koesarjana, kuten esikäsittelykokeiden suodatuksissa, sekä yhden suodatuksen koesarjana. Molemmissa esikäsittelykemikaali sekoitettiin kirkkaaseen suodokseen syöttösäiliössä eli syötteessä olevaa kiintoainetta ei poistettu syötöstä. Kaikissa suodatuksissa käytettiin Desal-5 DL nanosuodatuskalvoa. Samoin ajoparametrit olivat kaikissa samat. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila oli 47˚C ja amplitudi oli 2,22 cm (7/8”). Suodatuspanos oli tilavuudeltaan 40 dm^3.

9.2.1 Pitkä suodatussarja VSEP-suodattimella

Neljä suodatusta tehtiin kappaleissa 8.3.2, 9 ja 9.2 mainitulla tavalla. Suodatuksessa permeaatti poistettiin prosessista ja konsentraatti palautettiin syöttösäiliöön. Käytetyt esikäsittelykemikaalit olivat Permatreat 191, Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30. Esikäsittelykonsentraatiot olivat Permatreat 191:lle 1, 10 ja 100 mg/dm^3 sekä kuiduille 0,05, 0,1 ja 0,5 g/dm^3.

9.2.2 Yhden suodatuksen koesarja

Tässä koesarjassa syötön väkevyys pidettiin vakiona palauttamalla permeaatti takaisin syöttösäiliöön. Suodatuksen stabiloitua (30 min) mitattiin vuo käsittelemättömälle kirkkaalle suodokselle. Tämän jälkeen lisättiin kuitua syöttösäiliöön ja stabiloitumisen jälkeen mitattiin permeaattivuo. Kuitulisäys tehtiin kolmesti. Taulukossa XII ovat koesarjoissa käytetyt kuitukemikaalit konsentraatioineen.

Taulukko XII Yhden suodatuksen koesarjalla tutkitut kuitukemikaalit ja käytetyt konsentraatiot.

Esikäsittelyaine	c_1, g/dm^3	c_2, g/dm^3	c_3, g/dm^3
Arbocel BE 600	0,05	0,1	0,5
Arbocel B 800	0,05	0,1	0,5
Filtracel EFC 1000	0,05	0,1	0,5

10 MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA ANALYTIIKKA

10.1 Käytetyt yhtälöt

Permeaattivuo lasketaan yhtälöstä (1)

$$J_m = \frac{\dot{V}}{A} \tag{1}$$

jossa J_m mitattu permeaattivuon arvo pinta-alaa kohti, dm^3 m^{-2} h^{-1}

$\dot{V}$ permeaatin tilavuusvirta, dm^3 h^{-1}

A kalvon pinta-ala, m^2

Kokeen aikaiset mahdolliset lämpötilan muutokset syöttövirrassa otettiin huomioon korjaamalla permeaattivuo lämpötilaan 47˚C yhtälöllä (2)

$$J_t = J_m \frac{\eta_m}{\eta_t} \tag{2}$$

jossa J_t permeaattivuo lämpötilassa 47˚C, $dm^3\ m^{-2}\ h^{-1}$

η_m veden viskositeetti mittauslämpötilassa, mPas

η_t veden viskositeetti lämpötilassa 47˚C, mPas

Suhteellinen vuo lasketaan yhtälöstä (3)

$$J_r = \frac{J_t}{J_W} \tag{3}$$

jossa J_r suhteellinen vuo, $dm^3\ m^{-2}\ h^{-1}$

J_W vesivuo, $dm^3\ m^{-2}\ h^{-1}$

Vesivuon reduktio lasketaan yhtälöstä (4)

$$FR_{WF} = \left(1 - \frac{J_{wa}}{J_{wb}}\right) \cdot 100\ \% \tag{4}$$

jossa FR_{WF} vesivuon reduktio, %

J_{wa} vesivuo suodatuksen jälkeen, $dm^3 m^{-2} h^{-1}$

J_{wb} vesivuo ennen suodatusta, $dm^3 m^{-2} h^{-1}$

Erotustehokkuutta kuvataan reduktiolla yhtälön (5) mukaisesti.

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100\ \% \tag{5}$$

jossa	R	reduktio, %
	c_p	pitoisuus permeaatissa
	c_f	pitoisuus syötössä.

10.2 Analyysit

Kaikista näytteistä analysoitiin pH, johtokyky, orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) ja sameus. Ionikonsentraatiot sekä sokeri- ja ligniinipitoisuudet analysoitiin kaikista kolmikennolaitteen suodatusnäytteistä sekä antiskalanttiesikäsittelyn VSEP-suodatuksen näytteistä. Näytteistä määritettiin alumiini-, kalsium-, kloridi-, natrium-, magnesium-, mangaani(II, III, IV)-, rauta(II, III)- ja sulfaattipitoisuudet. Ligniinipitoisuudet määritettiin ultraviolettiabsorbansseista aallonpituuksilla 280 nm (UV_{280}) ja 400 nm (UV_{400}).

Kationien määritykseen käytettiin Shimadzu AA 680 AAS- ja GBC 932 AA-liekkianalysaattoreita. Anionien määritykseen käytettiin Dionex DX120-ionikromatografia. Sokeri- ja ligniinimääritykset tehtiin Cary 1C UV-vis -spektrofotometrillä. Sokeripitoisuuden määritykseen käytettiin antron-rikkihappomenetelmää. Sameuden määritys tehtiin Hach 2100 AN IS sameusmittarilla. Orgaanisen kokonaishiilen määritys tehtiin Shimadzu TOC-5050A kokonaishiilianalysaattorilla.

11 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Suodatusten mittaustulokset ovat liitteessä I. Analyysitulokset ja niistä määritetyt reduktiot ovat liitteessä II. Kaikki reduktiot kuvaavat koko erotusprosessin tehokkuutta eli permeaatin pitoisuuksia verrattiin käytetyn kirkkaan suodoksen pitoisuuksiin ennen esikäsittelyä.

11.1 Esikäsittelykokeet

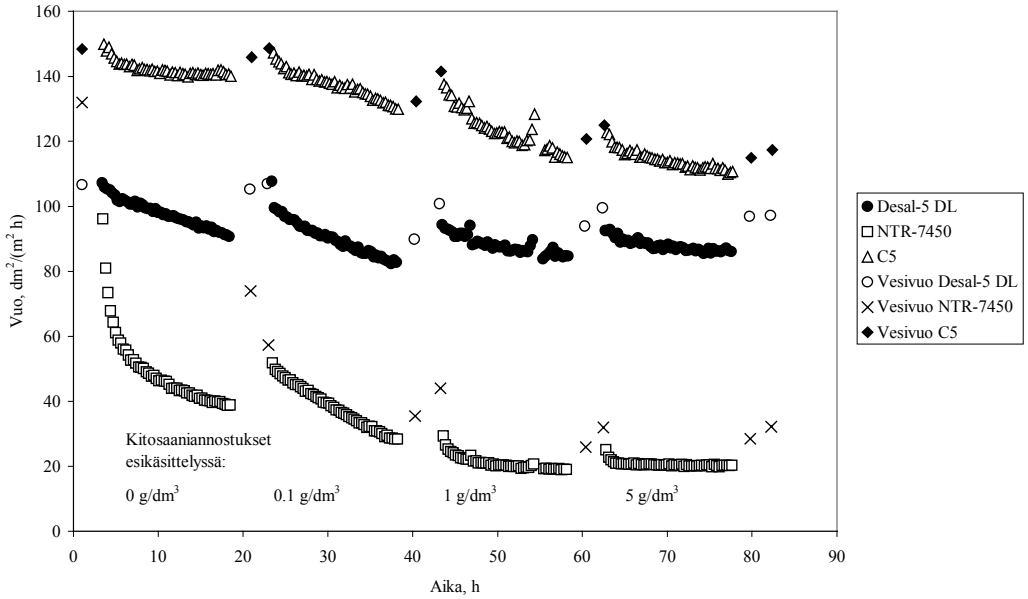
11.1.1 Esikäsittely kitosaanilla

Kitosaanikäsittelyn vaikutusta kirkkaan suodoksen nanosuodatuksessa tutkittiin kolmikennosuodattimella. Taulukossa XIII on koesarjan suodatuksissa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet.

Taulukko XIII Kirkkaan suodoksen ominaisuudet ennen kitosaanikäsittelyä ja nanosuodatusta.

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Al}, ppm
262,4	2,57	644,3	4,84	0,6	0,51	6,98	2,07
c_{Ca}, ppm	c_{Na}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
16,4	295	10,44	478,5	68,3	1,91	0,048	

Koesarjassa käytetyt kitosaaniannostukset olivat 0,1 g/dm^3, 1 g/dm^3 ja 5 g/dm^3. Koesarjan aluksi suodatettiin käsittelemätöntä syöttöä. Kuvassa 18 on esitetty koesarjan suodatusten vuot.



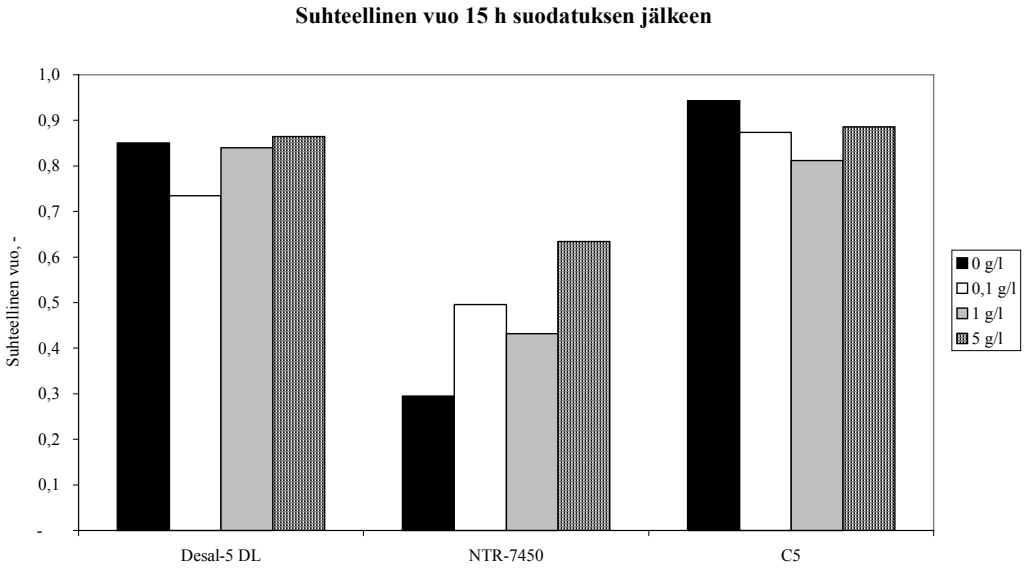
Kuva 18 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa suodatettiin kirkasta suodosta samanaikaisesti kolmella eri kalvolla: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Suodatusten välissä kalvoista määritettiin vesivuot vesihuuhtelun ja pesun jälkeen. Pesuaineena käytettiin peretikkahappoliuosta (c=0,4 ml/l).

Kuvan 18 tuloksista nähdään kalvojen kapasiteettierojen olevan selvät. Erot johtuvat erilaisista hydrofiilisyys-/hydrofobisuusominaisuuksista ja huokoskokoeroista. Suurin permeaattivuo oli C5:llä ja pienin NTR-7450:llä. C5 on erittäin hydrofiilinen ja NTR-7450 on hydrofobinen kalvo. Lisäksi C5 on ainoa kalvoista, jossa on huokosia. Muiden kalvojen rakenne on C5:sta tiiviimpi, eikä niissä ole varsinaisia huokosia.

Vuon aleneminen ensimmäisen ja viimeisen mittauspisteen välillä oli suurinta NTR-7450:llä. Suurimmillaan vuon aleneminen oli käyttämättömällä kalvolla. Tällöin viimeisen mittauspisteen vuo oli 40 % ensimmäisen mittauspisteen vuosta. Vuon suhteellinen alentuminen yksittäisen suodatuksen aikana väheni suodatussarjan edetessä, mutta se johtui todennäköisesti vuon lähtötason alenemisesta kokeen aikana. Tämä johtui peretikkahappopesun huonosta pesutehosta.

Desal-5 DL:llä vuo aleni vähiten ensimmäisen ja viimeisen mittauspisteen välillä 5 g/dm^3:n kitosaaniannostuksen esikäsittelyllä, jolloin vuo suodatuksen lopussa oli 93 % suodatuksen ensimmäisen mittauspisteen vuosta. C5:llä vuon alenemiseen kitosaanikäsittelyllä ei ollut selvää vuon alenemista vähentävää vaikutusta. Vähiten vuo pieneni viimeisen ja ensimmäisen mittauspisteen välillä, kun syöttöä ei esikäsitelty. Tällöin vuo oli suodatuksen lopussa 94 % ensimmäisen mittauspisteen vuon arvosta.

Esikäsittelyn vaikutusta vuohon voidaan kuvata suhteellisen vuon arvolla suodatuksen lopussa. Kuvassa 19 on esitetty kitosaanikäsittelyn vaikutus suhteelliseen vuohon suodatuksen lopussa eri kalvoilla.

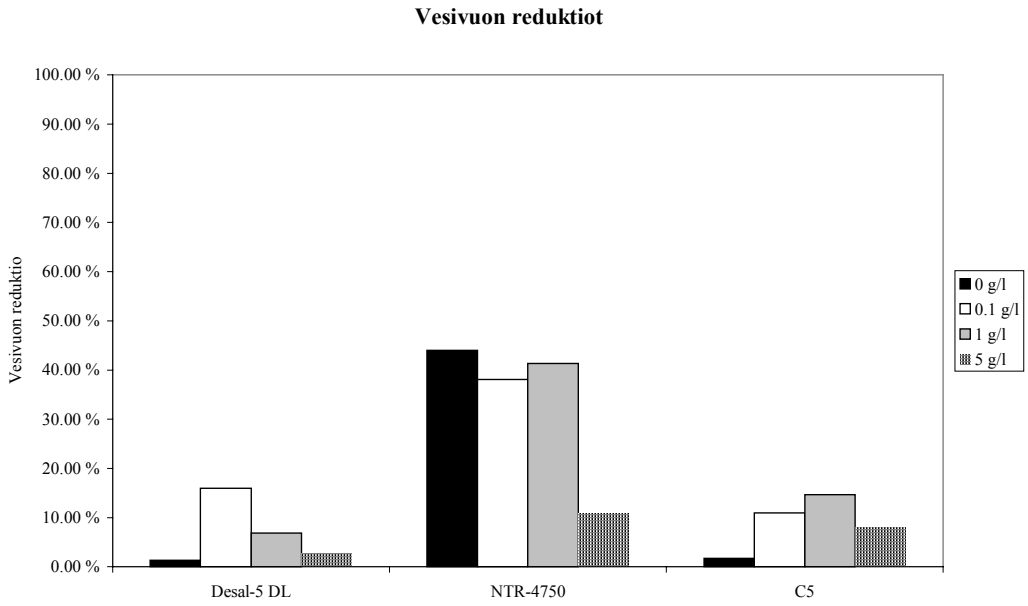


Kuva 19 Kitosaanikäsittelyn vaikutus suhteelliseen vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Suhteellinen vuo määritettiin 15 h jälkeen suodatuksen lopussa. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47°C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Suodatusten välissä kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (c=0,4 ml/l).

Kuvan 19 tulosten mukaan kitosaanikäsittely nosti suhteellisen vuon arvoa suodatuksen lopussa NTR-7450-kalvolla suodatettaessa. Muilla kalvoilla suhteellinen vuo suodatuksen lopussa oli korkein ilman kitosaanikäsittelyä. Kitosaanikäsittelyä todennäköi-

sempänä suhteellista vuota nostavana tekijänä voidaan pitää peretikkahappoliuoksen heikkoa pesutehoa. Tällöin vesivuon arvo ennen suodatusta aleni koesarjan edetessä. Aleneva lähtötaso vesivuossa vaikutti vuon suhteelliseen alenemiseen vähentävästi. Muilla kalvoilla pesuteho oli parempi, jolloin suhteelliset vuot eri suodatusten välillä olivat vertailukelpoisempia.

Esikäsittelyn vaikutusta kalvon likaantumiseen kuvataan vesivuon reduktiona. Kalvoista määritetyt vesivuot ennen suodatusta ja suodatuksen jälkeen ovat kuvassa 20.



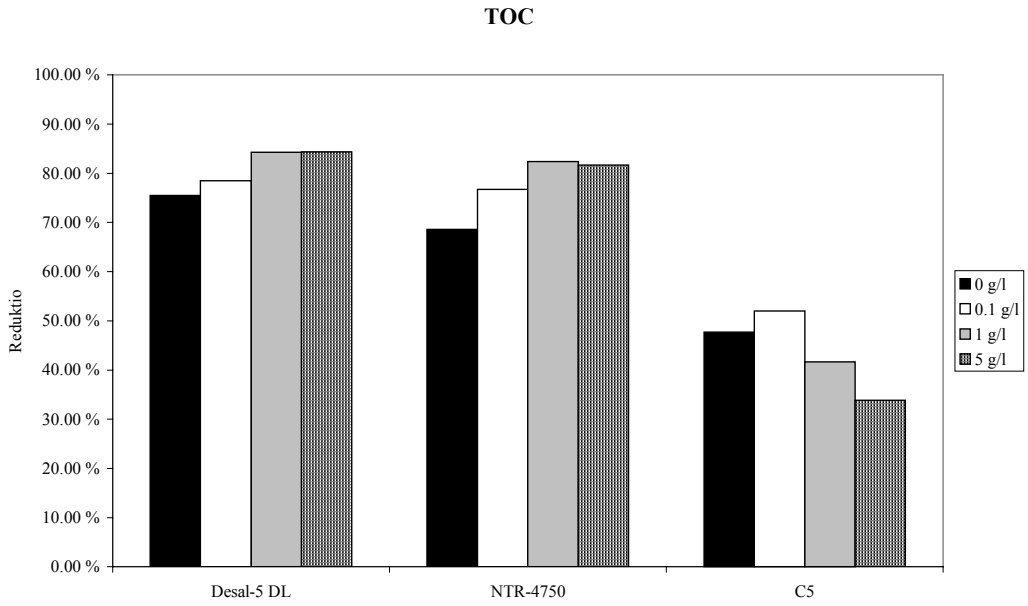
Kuva 20 Kitosaanikäsittelyn vaikutus vesivuon reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Suodatuksissa käytettiin kolmea eri kuvassa mainittua kalvoa. Vesivuon reduktiot määritetty vesivuoista ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s.

Kuvasta 20 nähdään, että syötön kitosaanikäsittely lisäsi Desal-5 DL:n ja C5:n vesivuon reduktiota. Ilman esikäsittelyä vesivuon reduktio Desal-5 DL:llä oli 1 % ja C5:llä 2 %.

NTR-7450:llä kitosaanikäsittely vähensi vesivuon reduktiota. Ilman esikäsittelyä vesivuon reduktio oli 44 % ja 5 g/dm^3:n kitosaaniannostuksella reduktio oli 11 %. Kitosaa-

nikäsittelyn lisäksi vesivuon reduktiota vähensi NTR-7450:lla mahdollisesti kalvon irreversiibeli likaantuminen, johon peretikkahappopesu ei tehonnut. Kalvon pinnalle adsorboituneet foulantit estivät uusien molekyylien adsorboitumisen esim. varausten samanmerkkisyyden vuoksi. Tämän vuoksi vesivuo ennen suodatuksia pieneni suodatussarjan edetessä ja samalla pieneni vesivuon reduktio.

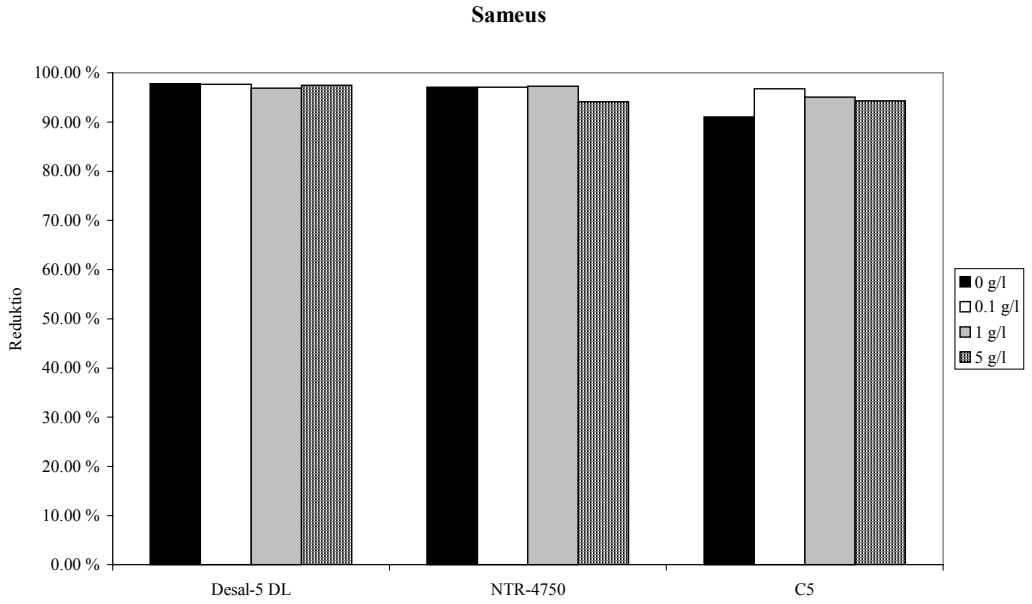
Kapasiteetin lisäksi permeaatin laatu on tärkeä tekijä. Orgaaninen kokonaishiilipitoisuus-, sameus- ja johtokykyreduktiot eri kalvoille ovat kuvissa 21-23.



Kuva 21 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus TOC-reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa käytettiin kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

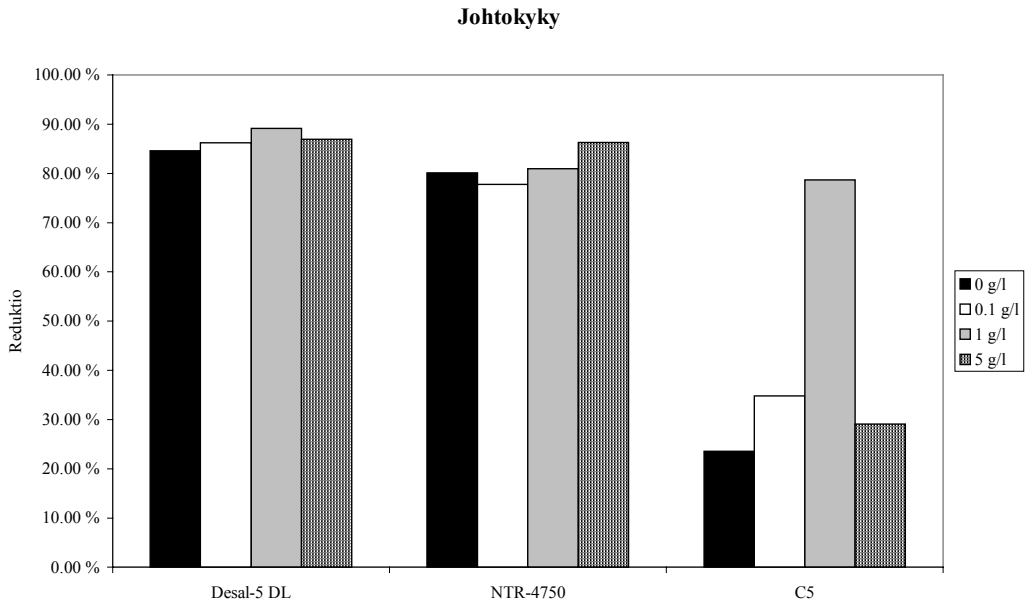
Kuvasta 21 nähdään, että kitosaanikäsittelyllä oli TOC-reduktiota nostava vaikutus Desal-5 DL- ja NTR-7450-kalvoilla. Näillä kalvoilla korkeimpaan reduktioon päästiin 1 g/dm^3 kitosaaniannostuksella: 84 % (Desal-5 DL) ja 82 % (NTR-7450). Ilman esikäsittelyä vastaavat arvot olivat 75 % (Desal-5 DL) ja 69 % (NTR-7450).

TOC-reduktion kasvu on selitettävissä orgaanisten komponenttien sorptiolla kitosaaniin. Kitosaanista ja orgaanisesta aineesta muodostuneet yhdisteet pidättyivät Desal-5 DL- ja NTR-7450-kalvoille. C5-kalvolla kitosaanikäsittelyllä oli reduktiota heikentävä vaikutus. C5-kalvo ei pidätä muodostuneita pienimolekyylisiä orgaanisia yhdisteitä.



Kuva 22 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus sameuden reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa käytettiin kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

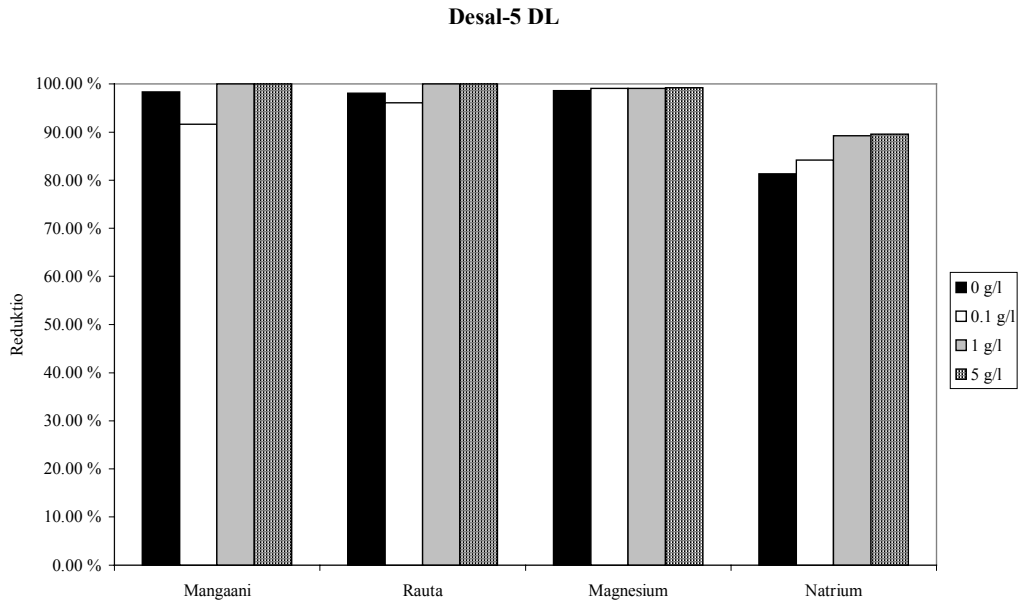
Kuvasta 22 nähdään, että sameuden reduktioon kitosaanikäsittelyllä ei ollut juuri vaikutusta Desal-5 DL- ja NTR-7450-kalvoilla. Ainoastaan C5:llä kitosaanikäsittely nosti sameuden reduktiota 91 %:sta 96 %:iin. Kahdella muulla kalvolla sameuden reduktio oli 97 %. C5-kalvo päästää läpi sameutta aiheuttavia liuenneita aineita, kuten rasvoja. Kitosaani muodostaa kalvon pinnalle sekundaarikerroksen, joka sitoo em. komponentteja.



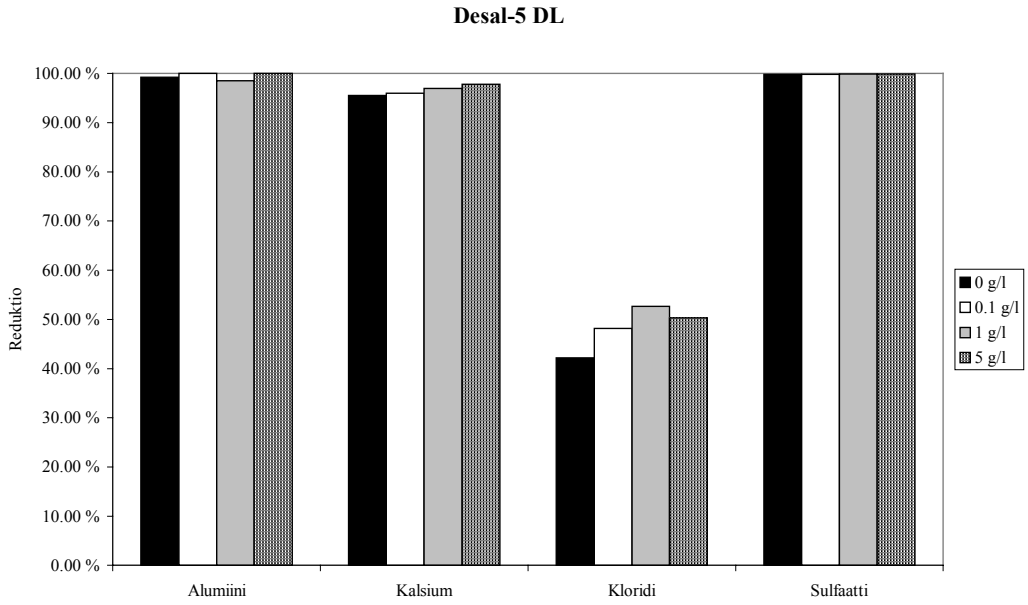
Kuva 23 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus johtokykyreduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa käytettiin kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

Kuvasta 23 nähdään kitosaanikäsittelyn vaikutus johtokykyreduktioon. Desal-5 DL:llä ja NTR-7450:llä reduktio nousi 0-6 %-yksikköä korkeimpien reduktioiden ollessa Desal-5 DL:llä 89 % ja NTR-7450:llä 86 %. C5:llä johtokykyreduktio oli pienempi: 24 % ilman esikäsittelyä ja 30-35 % kitosaanikäsittelyllä. C5:n 1 g/dm^3:n kitosaaniannostuksella saavutettu lähes 80 %:n reduktion arvo on todennäköisesti analyysi- tai näytteenottovirheestä johtuva. Syynä johtokykyreduktion kasvuun, kun kirkasta suodosta esikäsitellään kitosaanilla, on johtokykyyn vaikuttavien ionien sorptio kitosaaniin.

Ionireduktiot kaikille eri kalvoille ovat kuvissa 24-30.

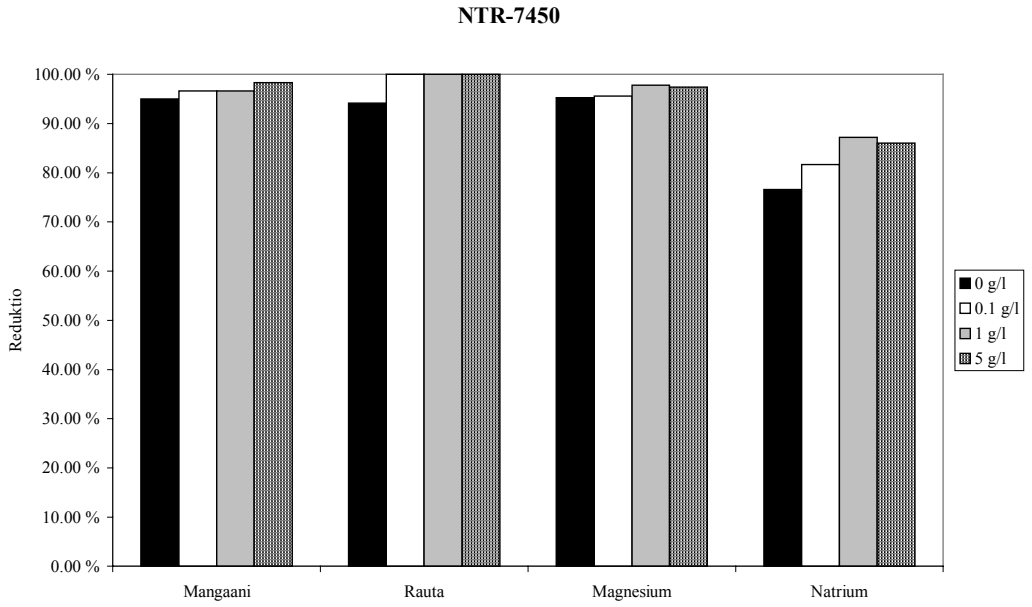


Kuva 24 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus neljän eri ionin reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kalvona oli Desal-5 DL, syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

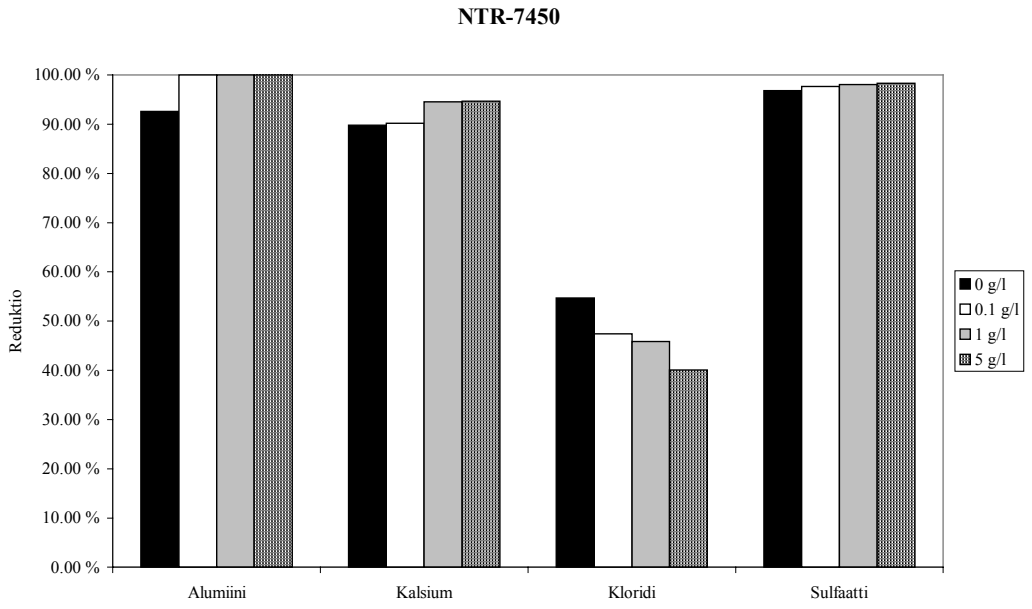


Kuva 25 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus neljän eri ionin reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kalvona oli Desal-5 DL, syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

Kuvista 24 ja 25 nähdään, että Desal-5 DL:llä suodatettaessa kirkasta suodosta mangaanin, raudan, magnesiumin, natriumin, alumiinin, kalsiumin ja kloridin reduktiot kasvoivat, kun syöttö esikäsiteltiin kitosaanilla. Tosin useimmilla reduktion nousu oli vain nimellistä ja reduktiot olivat korkeita myös ilman esikäsittelyä kitosaanilla. Parhaiten kitosaanikäsittely vaikutti natriumin ja kloridin reduktioon. Natriumilla 81 %:n reduktio kasvoi kitosaanikäsittelyllä (1 ja 5 g/dm^3) 89 %:iin. Kloridin reduktio nousi 42 %:sta 53 %:iin 1 g/dm^3:n kitosaaniannostuksella.



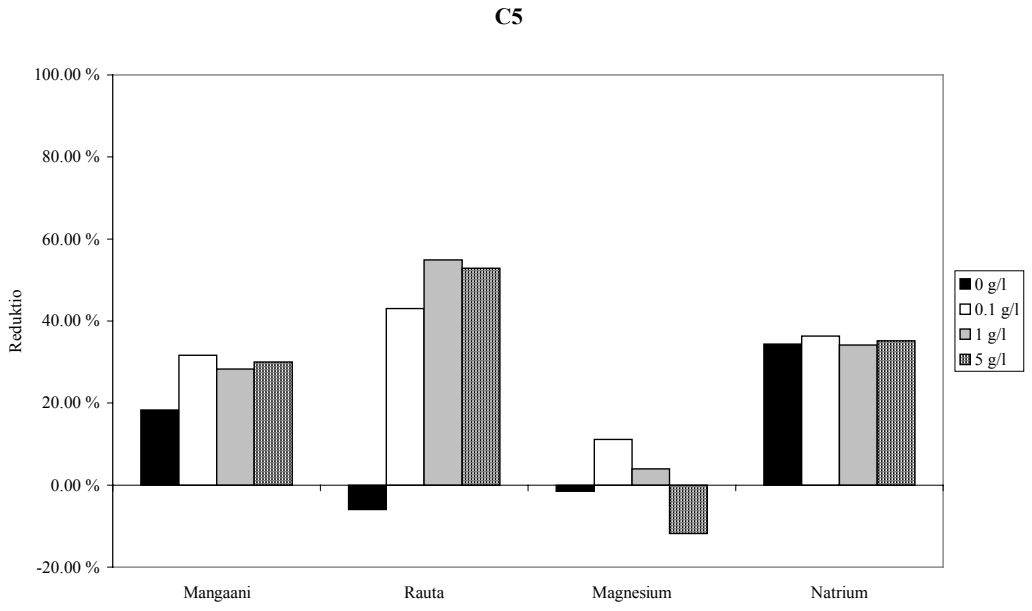
Kuva 26 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus neljän eri ionin reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kalvona oli NTR-7450, syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.



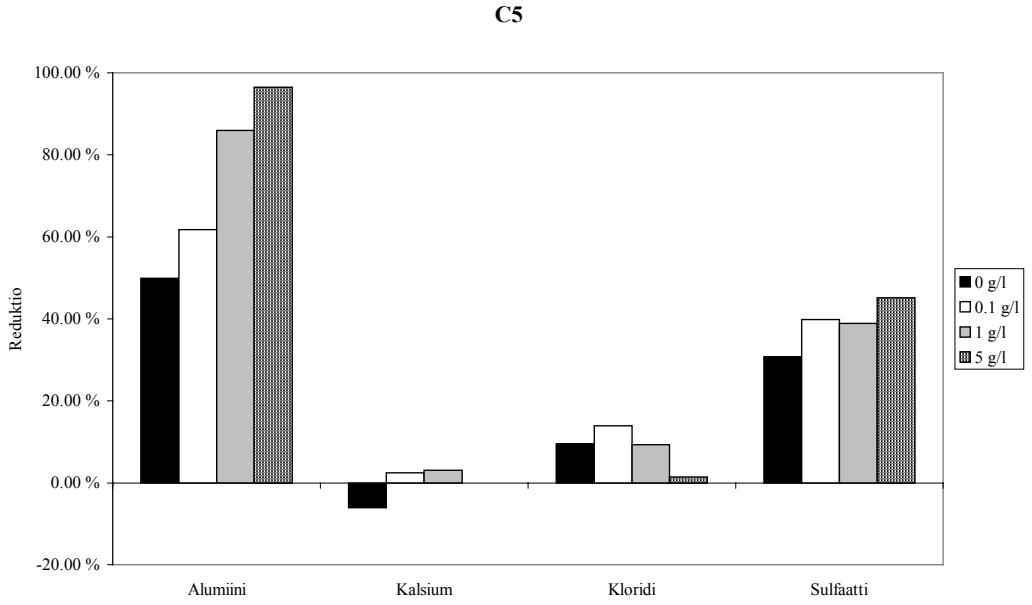
Kuva 27 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus neljän eri ionin reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kalvona oli NTR-7450, syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

Kuvista 26 ja 27 nähdään kitosaanikäsittelyn vaikutus NTR-7450:n ionireduktioihin. Kitosaanikäsittely nosti kaikkien muiden ionien reduktioita paitsi kloridin, jonka reduktio laski kitosaanikäsittelyissä. Kloridireduktion lasku oli riippuvainen kitosaanin määrästä. Liitteen I analyysituloksista nähdään, että kloridipitoisuus kirkkaassa suodoksessa kasvaa kitosaaniannostuksen kasvaessa. Näin voidaankin sanoa erotusprosessin kloridireduktion heikkenemisen johtuvan kitosaanin mukana tulleesta kloridista.

Suurin reduktiota nostava vaikutus kitosaanilla oli NTR-7450:n natriumin reduktioon. Ilman esikäsittelyä natriumreduktio oli 77 % ja 1 g/dm^3:n annostuksella se nousi 87 %:iin. Muilla ioneilla reduktiot kasvoivat 1-7 %-yksikköä. Paperikoneen ainetaseen kannalta haitallisten raudan ja alumiinin reduktiot nousivat 100 %:iin jo pienimmällä 0,1 g/dm^3:n annostuksella.



Kuva 28 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus neljän eri ionin reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kalvona oli C5, syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

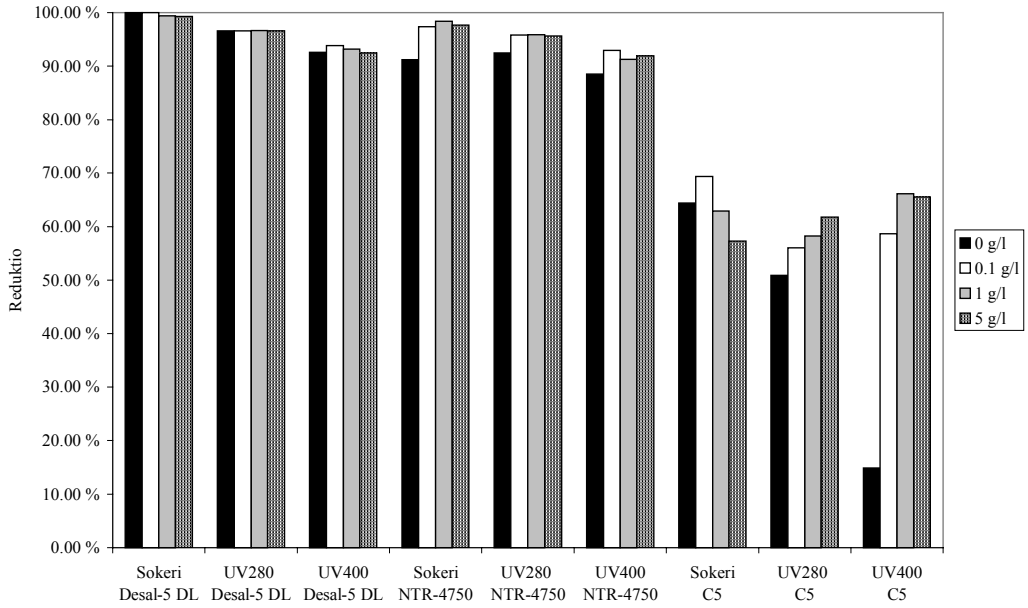


Kuva 29 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus neljän eri ionin reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kalvona oli C5, syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

Kuvista 28 ja 29 nähdään kitosaanikäsittelyn vaikutus eri ionien reduktioihin suodatettaessa C5-kalvolla. C5:llä oli selvästi huonommat reduktiot kuin kahdella muulla kalvolla, joka johtuu siitä, että C5 on ultrasuodatuskalvo ja näin ollen se päästää läpi suurempia molekyylejä kuin nanosuodatuskalvot.

Kitosaanikäsittely paransi kaikkien ionien reduktiota. Erityisen merkittäviä olivat raudan ja alumiinin reduktioiden kasvut. Rautareduktio oli tulosten mukaan negatiivinen ilman esikäsittelyä. Tämä tulos on todennäköisesti virheellinen, koska C5:n rautareduktio muissa suodatuskokeissa ilman esikäsittelyä oli n. 30-35 %. Kitosaanikäsittelyllä päästiin jopa n. 55 % rautareduktioon, joten kitosaanin voidaan todeta sitovan rautaa. Alumiinireduktioon kitosaanikäsittelyllä oli vieläkin suurempi vaikutus. Alumiinireduktio nousi 5 g/dm^3:n annostuksella 50 %:sta 96 %:in. Kitosaanin vaikutus perustuu alumiini-ionien adsorbointiin ja kalvon pinnalle muodostuvan sekundaarikerroksen alumiini-ioneja pidättävään vaikutukseen.

Sokeripitoisuuden sekä ligniinipitoisuuden (UV_{280}- ja UV_{400}) reduktiot on esitetty kuvassa 30. Tuloksista nähdään, että Desal-5 DL:llä suodatettaessa kitosaanikäsittelyllä ei ollut vaikutusta sokerireduktioon. Sokerireduktio Desal-5 DL-kalvolla suodatettaessa oli 99-100 %. NTR-7450:llä sokerireduktio nousi kaikilla kitosaaniannostuksilla. Suurin vaikutus oli 1 g/dm^3:n kitosaanikäsittelyllä, jolloin reduktio nousi 91 %:sta 98 %:iin. Reduktiota nostava vaikutus perustuu hiilihydraattien adsorptioon kitosaaniin. C5:n sokerireduktio pienimmällä annostuksella nousi 64 %:sta 69 %:iin, mutta kahdella suuremmalla kitosaaniannostuksella reduktio oli pienempi kuin ilman esikäsittelyä. Syynä sokerireduktion pienentymiseen ovat kitosaanista liukenevat hiilihydraatit, jotka C5-kalvoa käytettäessä läpäisevät kalvon permeaatin mukana.



Kuva 30 Kitosaaniesikäsittelyn vaikutus sokerin sekä UV_{280}- ja UV_{400}-reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa käytettiin kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Kalvot pestiin peretikkahappoliuoksella (*c*=0,4 ml/l) suodatusten jälkeen.

Ligniinipitoisuutta kuvaavien UV_{280}- ja UV_{400}-reduktioihin kitosaanikäsittelyillä oli vaikutusta käytettäessä NTR-7450- ja C5-kalvoja. Desal-5 DL-kalvon ligniinireduktioihin kitosaanikäsittelyiden vaikutus oli nimellinen. NTR-7450-kalvolla UV_{280}-reduktio kasvoi kaikilla kitosaaniannostuksilla 92 %:sta 96 %:iin. NTR-7450-kalvon UV_{400}-reduktiota kitosaanikäsittely nosti kaikilla annostuksilla. Korkein reduktio saavutettiin 0,1 g/dm^3:n annostuksella, jolloin 89 %:n reduktio nousi 93 %:iin. C5-kalvolla UV_{280}-reduktio nousi suurimmalla 5 g/dm^3:n kitosaanikäsittelyllä 51 %:sta 62 %:iin. UV_{400}-reduktioon C5:llä 1 g/dm^3:n kitosaanikäsittely vaikutti nostamalla reduktion 14 %:sta 66 %:iin.

Kitosaanikäsitellyn kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa haittana oli kitosaanin kertyminen suodatuslaitteistoon. Erityisesti haittaa aiheutti lappoventtiilin tukkeutuminen, jolloin suodatuskokeen aikana syötön tilavuus ei pysynyt vakiona. Tämä saattoi vaikuttaa vuon alenemista nopeuttavasti, kun syöttö väkevöityi epätasaisesti.

Suurin hyöty kitosaanikäsittelyllä oli suurimmalla annostuksella. Vuon alenemista ja kalvon likaantumista estävät vaikutukset näkyivät pääasiassa vain suurimmalla annostuksella. Tämäkin vaikutus näkyi käytännössä vain Desal-5 DL-kalvolla. Todennäköisesti vuon nostamiseksi tarvitaan korkeampia annostuksia. Reduktioihin kitosaanikäsittelyllä oli suurempi vaikutus. Erityisesti raudan, natriumin ja alumiinin reduktioihin kitosaanikäsittelyllä oli nostava vaikutus kaikilla kalvoilla. Lisäksi orgaanisten aineiden reduktioihin kitosaanikäsittelyn vaikutus oli hieman nostava Desal-5 DL:llä ja NTR-7450:llä. Huonosti nanosuodatuksessa erottuvan kloridin reduktioon kitosaanikäsittelyllä oli nostava vaikutus Desal-5 DL-kalvolla.

11.1.2 CMC-käsittelyt

Karboksimetyyliselluloosakäsittelyn vaikutusta kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa tutkittiin kahdella eri tuotteella: Finnfix 300 ja Finnfix BDA (Noviant Oy). Molemmilla aineilla suoritettiin koesarja, joissa käytettiin esikäsittelyannostuksina 0 g/dm^3, 0,5 g/dm^3, 1 g/dm^3 ja 2 g/dm^3. Suodatukset tehtiin kolmikennosuodattimella, jossa käytettiin taulukossa IX esitettyjä kalvoja. Taulukoissa XIV ja XV on esitetty koesarjassa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet.

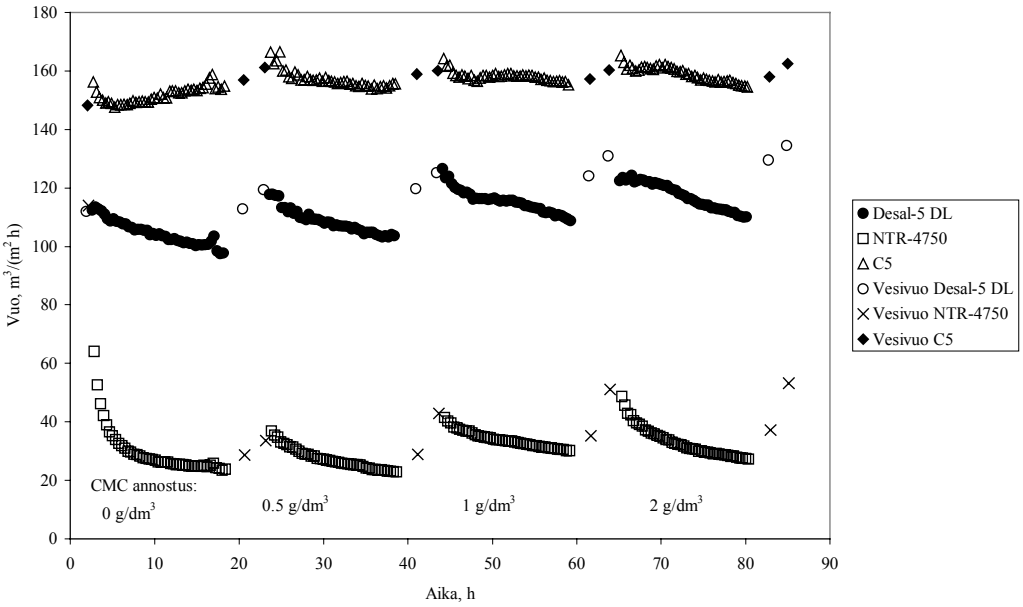
Taulukko XIV Kirkkaan suodoksen ominaisuudet ennen Finnfix 300-käsittelyä ja nanosuodatusta.

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Na}, ppm
122,9	0,776	1278	4,49	0,89	0,54	7,9	274
c_{Al}, ppm	c_{Ca}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
3,65	24,2	11,25	454,6	73,3	1,93	0,039	

Taulukko XV Kirkkaan suodoksen ominaisuudet ennen Finnfix BDA-käsittelyä ja nanosuodatusta.

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Na}, ppm
104,5	1,01	1311	4,53	0,81	0,86	8,34	283
c_{Al}, ppm	c_{Ca}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
3,80	21,7	11,25	454,6	73,3	1,93	0,039	

Kuvissa 31 ja 32 on esitetty koesarjojen suodatusten vuot ajan funktiona. Kuvassa 33 ovat suhteelliset vuot suodatusten lopussa.



Kuva 31 CMC-käsittelyn (Finnfix 300) vaikutus kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa suodatettiin kirkasta suodosta samanaikaisesti kolmella eri kalvolla: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Suodatusten välissä kalvoista määritettiin vesivuot vesihuuhtelun ja pesun jälkeen. Pesuaineena käytettiin Divos 100 (1 %).

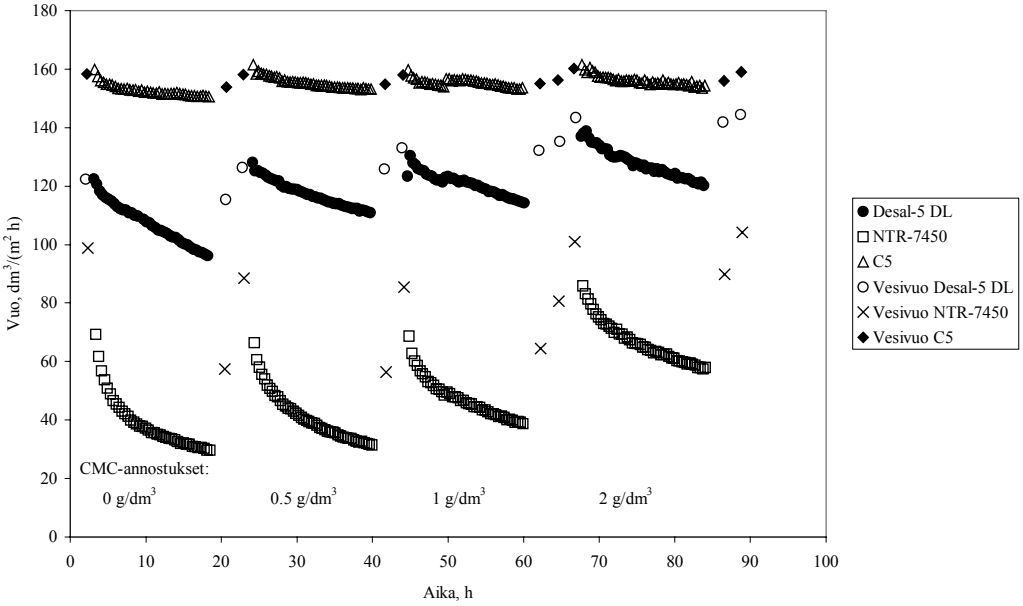
Kuvan 31 perusteella voidaan sanoa C5-kalvon olleen ensimmäisen suodatuksen aikana epästabiili. Tämä näkyy nousevana vuona suodatuksen edetessä. Syynä oli todennäköisesti jostain syystä huonosti tapahtunut kalvon paineistus, jossa kalvo ei ollut asettunut riittävän hyvin moduuliin. Todennäköisesti tämän vuoksi vuon arvo suodatuksen lopussa oli 99 % ensimmäisestä mitatusta vuon arvosta. Koesarjan muissa suodatuksissa, joissa syöttö esikäsiteltiin, vuon arvot suodatuksen lopussa olivat 93-95 % suodatuksen alussa mitatuista vuon arvoista. Finnfix 300-käsittelyllä ei ole tämän mukaan oleellista vaikutusta vuon alenemiseen, joka C5-kalvolla oli vähäistä.

Desal-5 DL-kalvolla suodatettaessa suurimmalla esikäsittelyannostuksella vuo oli selvästi vesivuon arvon alapuolella. Syynä tähän oli todennäköisesti pesuaineen kalvoa modifioiva vaikutus, joka on kasvattanut vuon lähtötasoa suodatusten välillä. Tässä

paineessa muodostuva vuo on todennäköisesti ns. kriittisen vuon arvon yläpuolella. Toimiminen kriittisen vuon yläpuolella lisää foulingia [14]. Kasvanut vuon lähtötaso on siis nopeuttanut vuon alenemista suodatuksen alussa, joka ilmenee nopeana vuon alenemisena.

Suodatuksen aikaisen vuon alenemiseen ei Finnfix 300-käsittelyllä ollut suurta vaikutusta. Ilman esikäsittelyä vuo oli suodatuksen aikana alentunut 86 %:iin ensimmäisen mittauspisteen vuosta ja suurimmalla Finnfix 300-annostuksella ko. alentuminen oli 89 %. Jälkimmäiseen arvoon vaikutti vuon aleneminen heti suodatuksen alussa, kun esikäsittelyyn käytettiin suurinta annostusta. Tällöin ensimmäisen mittauspisteen vuon arvo on pienempi kuin suodatettaessa pienemmällä CMC-konsentraatiolla käsiteltyä kirkasta suodosta. Tällöin mittauspisteiden välinen aleneminen on vähäisempää, mutta varsinaiseen vuon alenemiseen esikäsittely ei vaikuttanut.

NTR-7450:llä suodatettaessa vuo jäi puhtaan kalvon vesivuosta selvästi, eikä käytetty pesu (Divos 100, 1 %) palauttanut kalvon vesivuota takaisin. Tästä voidaan päätellä kalvon likaantuvan irreversiibelisti heti suodatuksen alkuvaiheessa. NTR-7450 on rakenteeltaan erittäin huokoinen, joten irreversiibeli fouling aiheutui foulanttien adsorptiosta kalvon huokosiin. NTR-7450:llä näyttäisi olevan tietty rajavuo, jonka yläpuolella vuo laskee nopeasti. Vuon saavutettua tämän raja-arvon aleneminen hidastuu. Vuon lähtötasosta oli riippuvainen myös vuon aleneminen suodatuksen aikana. Esikäsittelyn vaikutusta vuon alenemiseen koesarjan eri suodatuksissa oli näin ollen vaikea verrata toisiinsa suoraan vuokäyrästä.



Kuva 32 CMC-käsittelyn (Finnfix BDA) vaikutus kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa suodatettiin kirkasta suodosta samanaikaisesti kolmella eri kalvolla: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Suodatusten välissä kalvoista määritettiin vesivuot vesihuuhtelun ja pesun jälkeen. Pesuaineena käytettiin Divos 100 (1 %).

Kuvasta 32 nähdään, että vuon aleneminen ilman esikäsittelyjä oli tässä koesarjassa voimakkaampaa kuin edellisessä. Tähän on syynä todennäköisesti koesarjoissa käytettyjen syöttöjen osittain erilaiset koostumukset (taulukot XIV ja XV). Kuvan 32 koesarjan kirkas suodos oli analyysien mukaan sameampaa, sen rautapitoisuus oli korkeampi ja TOC-pitoisuus matalampi kuin kuvan 31 koesarjassa käytetyssä kirkkaassa suodoksessa.

Syöttöjen erilaisuus näkyi erityisesti Desal-5 DL-kalvolla suodatettaessa. Vuon aleneminen oli tässä koesarjassa nopeampaa kuin edellisessä. Ilman esikäsittelyä tehdyssä suodatuksessa vuo oli viimeisessä mittauspisteessä alentunut 79 %:iin ensimmäisen mittauspisteen arvosta. Kuvan 31 suodatussarjassa vastaava arvo oli 86 %. Kaikilla Finnfix BDA-käsittelyannostuksilla vuo suodatuksen lopussa oli 87 % suodatuksen alussa mitatusta vuosta. Suurimmalla annostuksella oli nähtävissä mahdollinen kriittisen vuon yläpuolella suodattaminen, joka on aiheuttanut nopean vuon alenemisen suodatuksen alussa. Vuon kasvuun on vaikuttanut myös kalvon pesuaineena käytetty Di-

vos 100 (1 %), joka on modifioinut kalvoa. Kalvon vesivuo on noussut pesujen vaikutuksesta kokeen aikana. Tulosten mukaan voidaan kuitenkin sanoa, pesun vaikutuksesta huolimatta, Finnfix BDA-käsittelyn vaikuttaneen vuon alenemista estävästi.

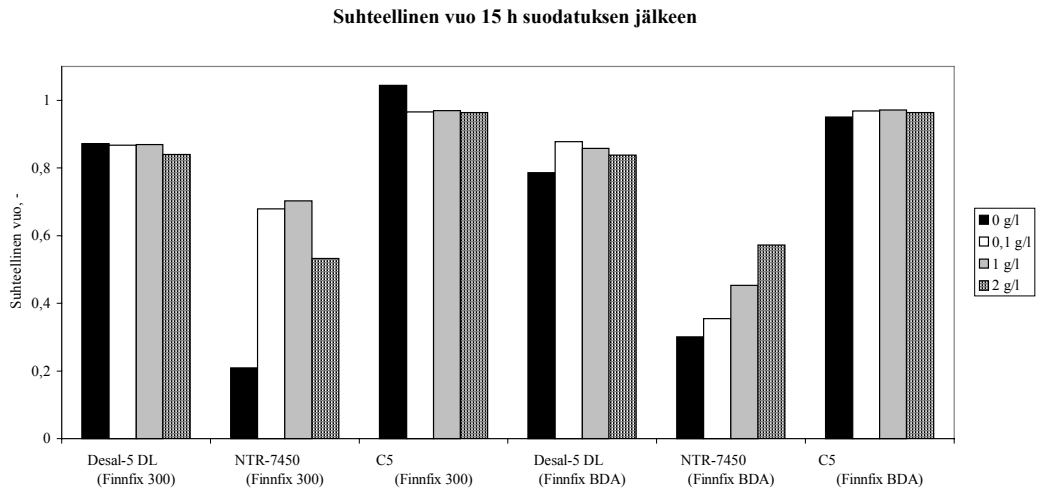
C5-kalvoa käytettäessä Finnfix BDA-käsittelyn vaikutus oli vuota nostava. Vaikutus oli pieni. Kahdella suurimmalla annostuksella viimeisen mittauspisteen vuo oli 96 % ensimmäisen mittauspisteen vuosta, kun ilman esikäsittelyä ko. arvo oli 94 %.

Suurin vaikutus syötön Finnfix BDA-käsittelyllä saavutettiin NTR-7450-kalvon suodatuksissa. Edellisissä koesarjoissa NTR-7450-kalvolla oli taipumus likaantua suodatuksen alussa nopeasti tietylle vuon tasolle, jonka jälkeen vuon aleneminen oli hidasta. Finnfix BDA-käsitellyn kirkkaan suodoksen suodatuksessa tämä nopea vuon aleneminen tapahtui hitaammin. Vuon alentuminen oli tulosten mukaan riippuvainen esikäsittelyannostuksesta. Suurimmalla annostuksella vuon aleneminen oli selvästi hitaampaa kuin pienemmillä annostuksilla.

Esikäsittelyn lisäksi mahdollisena osatekijänä hitaampaan vuon alenemiseen viimeisessä suodatuksessa oli ylimääräinen pesu, joka on voinut vaikuttaa kalvon ominaisuuksiin. Ensimmäisellä yrityksellä ko. suodatus keskeytyi sähkökatkon takia. Kalvo pestiin uudestaan, koska suodatus oli kestänyt pari tuntia ennen keskeytystä. NTR-7450-kalvoon ylimääräinen pesu on voinut vaikuttaa enemmän kuin kahteen muuhun kalvoon, koska sitä pestessä vesivuo ei yleensä palaudu hyvin.

Kuvasta 33 nähdään, että kalvoista C5:llä oli suurimmat suhteelliset vuot suodatusten lopussa (n. 95-97%). Desal-5 DL kalvolla suhteelliset vuot olivat 84-87 %. Pienimmät suhteelliset vuot olivat NTR-7450:llä (21-70%). C5- ja Desal-5 DL-kalvoilla suhteelliset vuot olivat riippumattomia käytetystä CMC-laadusta.

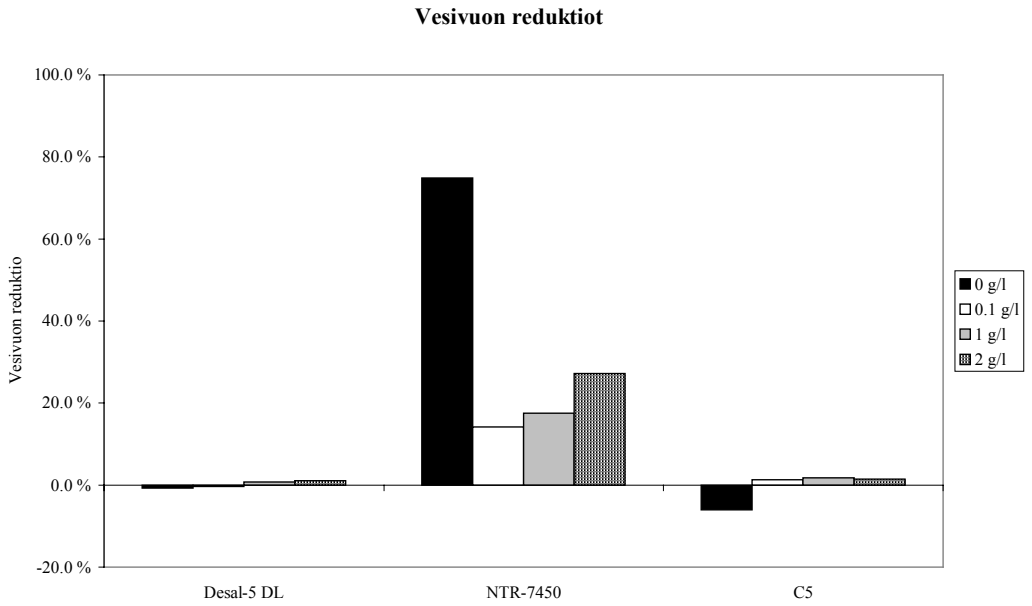
Kuvassa 33 on esitetty kalvojen suhteelliset vuot 15 h suodatuksen jälkeen.



Kuva 33 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus suhteelliseen vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Suhteellinen vuo määritettiin 15 h jälkeen suodatuksen lopussa. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

NTR-7450:n suhteellinen vuo riippui paljon kalvon puhtaudesta ennen suodatusta. Mitä korkeampi vesivuo kalvolla oli ennen suodatusta, sen enemmän suhteellinen vuo suodatuksen lopussa aleni. Ainoastaan suodatuksessa, jota edelsi aikaisemmin mainitun sähkökatkon takia tehdyt kaksi pesua, suhteellinen vuo oli poikkeus kalvon puhtauden ja suhteellisen vuon alenemisen väliseen riippuvuuteen. Tässä suurimmalla Finnfix BDA-käsittelyllä suhteellinen vuo suodatuksen lopussa oli korkeampi kuin pienemmällä annostuksella, vaikka vesivuo oli tässä jälkimmäisessä suodatuksessa korkeampi. Tämä voidaan selittää joko tehostuneella pesulla, joka on modifioinut kalvoa, tai esikäsittelyllä, joka on vähentänyt vuon alenemista.

CMC-esikäsittelyjen vaikutukset vesivuon reduktioihin ovat kuvissa 34 ja 35.

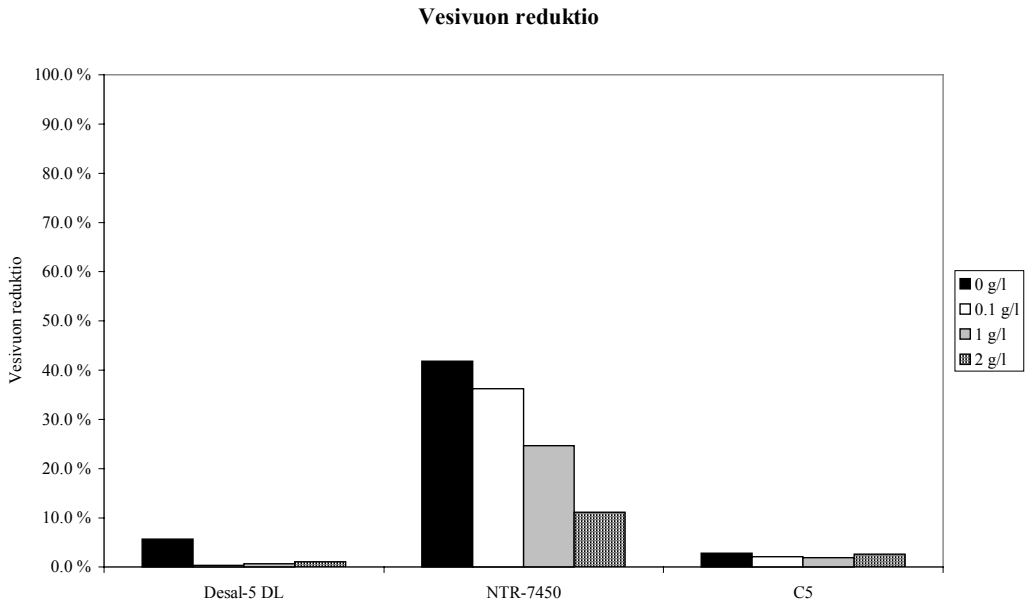


Kuva 34 CMC-käsittelyn (Finnfix 300) vaikutus vesivuon reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvien 34 ja 35 tuloksista huomataan erot vesivuon reduktioissa koesarjojen välillä, kun suodatetaan käsittelemätöntä kirkasta suodosta Desal-5 DL-kalvolla. Ensimmäisessä koesarjan suodatuksessa (kuva 34) vesivuon reduktiota ei ollut ja jälkimmäisessä koesarjan suodatuksessa (kuva 35) vesivuon reduktio oli 6 %. Eron syynä oli todennäköisesti jo em. käytettyjen kirkas suodos-erien erilaatuisuus. Molempien CMC-käsittelyjen 0,1 g/dm^3 annostuksella reduktio oli 0 % ja kahdella suurimmalla annostuksella (1 ja 2 g/dm^3) vesivuon reduktio nousi 1 %:iin. CMC-käsittelyt siis stabiloivat laadultaan erilaisten syöttöjen suodatusta. Kalvon likaantumisen estämisen kannalta paras annostus molemmilla CMC-laaduilla oli 0,1 g/dm^3.

NTR-7450-kalvoilla käsittelemättömän suodoksen suodatus aiheutti selvät vesivuon reduktiot. Kuvan 34 tuloksista nähdään, että Finnfix 300-käsittely pienensi vesivuon reduktiota. Paras tulos saavutettiin 0,1 g/dm^3:n annostuksella, jolloin vesivuon reduktio oli 14 %. Suuremmilla annostuksilla vesivuon reduktio kasvoi, mutta oli pienempi

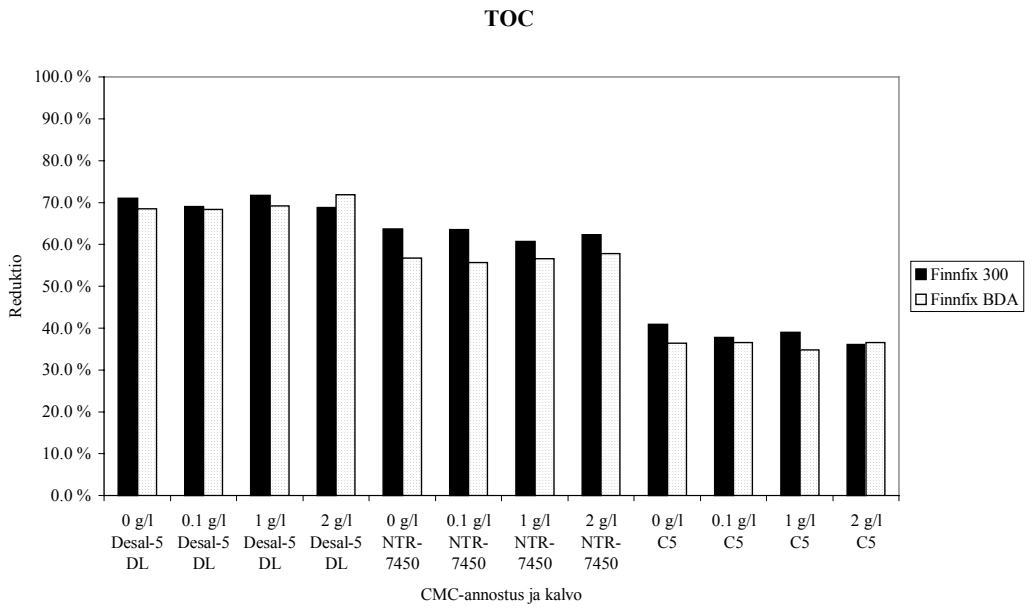
kuin ilman esikäsittelyä. Finnfix BDA-käsittelyllä vesivuon reduktio myös laski. Parhain tulos saavutettiin 2 g/dm^3:n annostuksella. Tällöin vesivuon reduktio oli 11 %.



Kuva 35 CMC-käsittelyn (Finnfix BDA) vaikutus vesivuon reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

C5-kalvolla tehtyihin suodatuksiin CMC-esikäsittelyistä Finnfix 300:lla vesivuon reduktio oli 1-2 %. Esikäsittelemättömän syötön suodatuksessa kalvo oli epästabiili, joten vesivuon reduktioksi saatu negatiivinen arvo on virheellinen eikä sitä voida käyttää vertailuarvona. Finnfix BDA-käsittely pienensi vesivuon reduktiota nimellisesti. Ilman esikäsittelyä reduktio oli n. 3 % ja kahdella pienimmällä CMC-annostuksella reduktio oli n. 2%.

CMC-käsittelyjen vaikutus TOC-reduktioon on esitetty kuvassa 36.

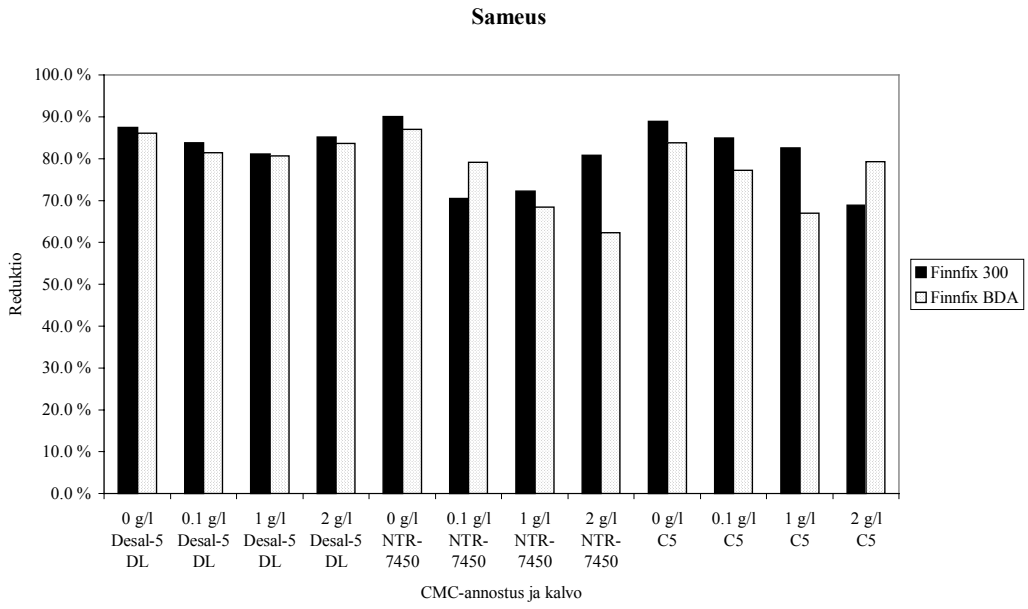


Kuva 36 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus TOC-reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat $T = 47^{\circ}C$, $p = 8$ bar ja $v = 5$ m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Tulosten perusteella Finnfix 300-käsittelyllä oli TOC-reduktiota hieman heikentävä vaikutus kaikilla kalvoilla. Finnfix BDA:lla vaikutus oli reduktiota hieman nostava. Parhaiten TOC-reduktiota nosti 2 g/dm^3:n annostus Finnfix BDA:ta, kun käytetään Desal-5 DL-kalvoa. Tällöin TOC-reduktio nousi 69 %:sta 72 %:in.

CMC-esikäsittelyn vaikutus sameuden reduktioon on esitetty kuvassa 37.

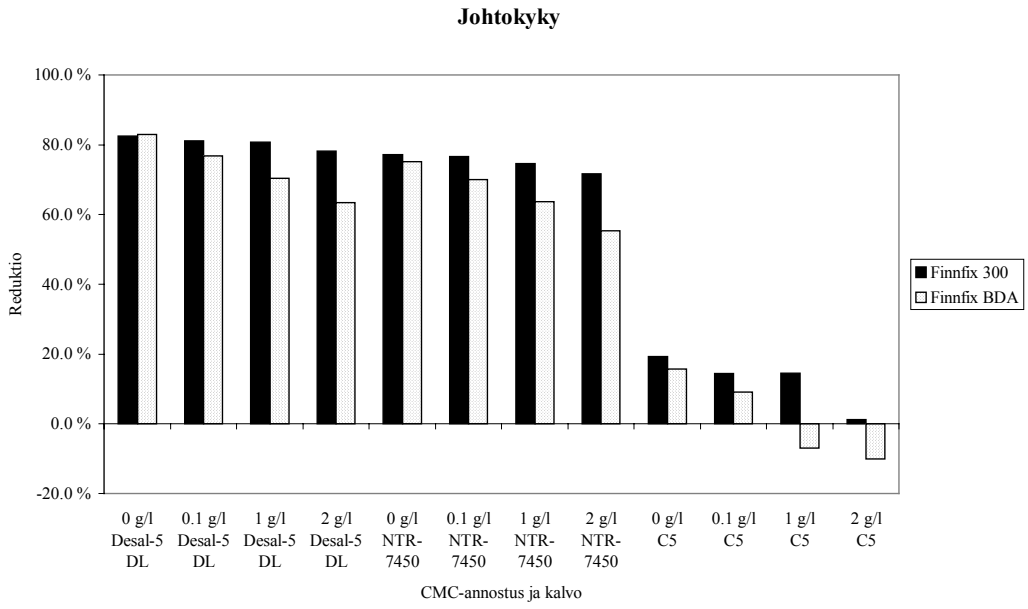
Kuvasta 37 nähdään, että CMC-käsittelyillä oli heikentävä vaikutus sameuteen kaikilla kalvoilla. Syynä sameuden reduktion pienentymiseen oli todennäköisesti liuennut CMC, joka ei pidäty täydellisesti kalvoille.



Kuva 37 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus sameuden reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvassa 38 esitetään CMC:n vaikutus johtokyvyn reduktioon.

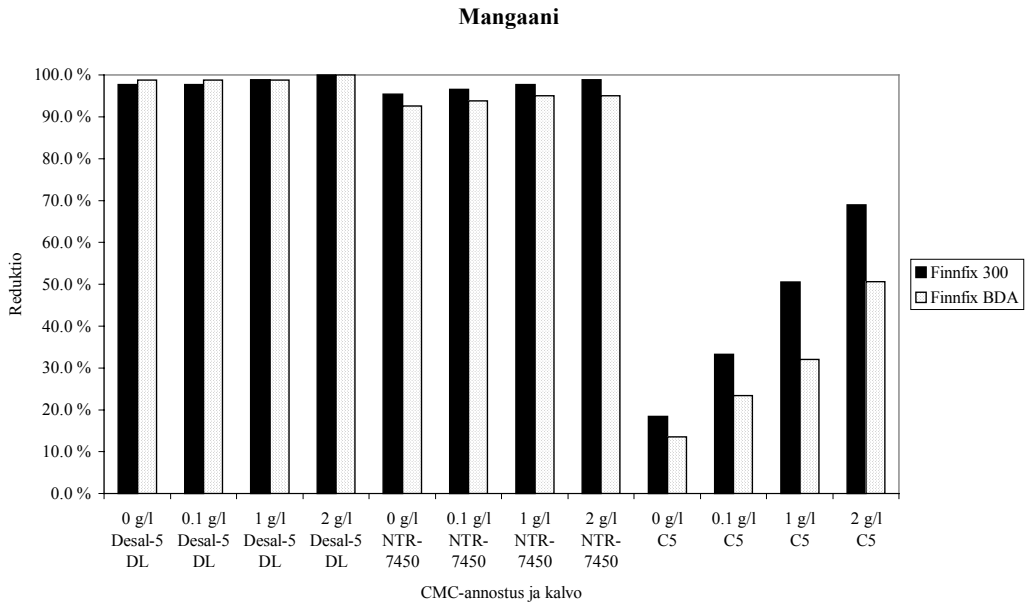
Kuvassa 38 esitettyjen tulosten perusteella Desal-5 DL pidätti eniten johtokykyä aiheuttavia ioneja. Huonoin johtokykyreduktio oli C5:llä. Finnfix 300-käsittelyllä oli johtokykyreduktiota lievästi heikentävä vaikutus. Ainoastaan suurimmalla 2 g/dm^3:n annostuksella C5-kalvolla suodatettaessa vaikutus oli merkittävä. Tällöin reduktio laski 19 %:sta 1 %:iin. Reduktion lasku johtui Finnfix 300:n sisältämästä natriumkloridista (max. 1,4 %). Muilla kalvoilla johtokykyreduktiot olivat 78-83 % (Desal-5 DL) ja 72-77 % (NTR-7450).



Kuva 38 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus johtokyvyn reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat $T = 47^{\circ}C$, $p = 8$ bar ja $v = 5$ m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Finnfix BDA:n vaikutus johtokykyreduktioon oli Finnfix 300:a suurempi. Kuvasta 38 nähdään, että kaikilla kalvoilla johtokykyreduktio laski Finnfix BDA:n annostuksen kasvaessa. C5:llä reduktio oli kahdella suurimmalla annostuksella negatiivinen. Syynä johtokykyreduktioiden laskuun oli Finnfix BDA:n sisältämät natriumkloridi (max. 32 %) ja -glykolaatti (max. 23 %).

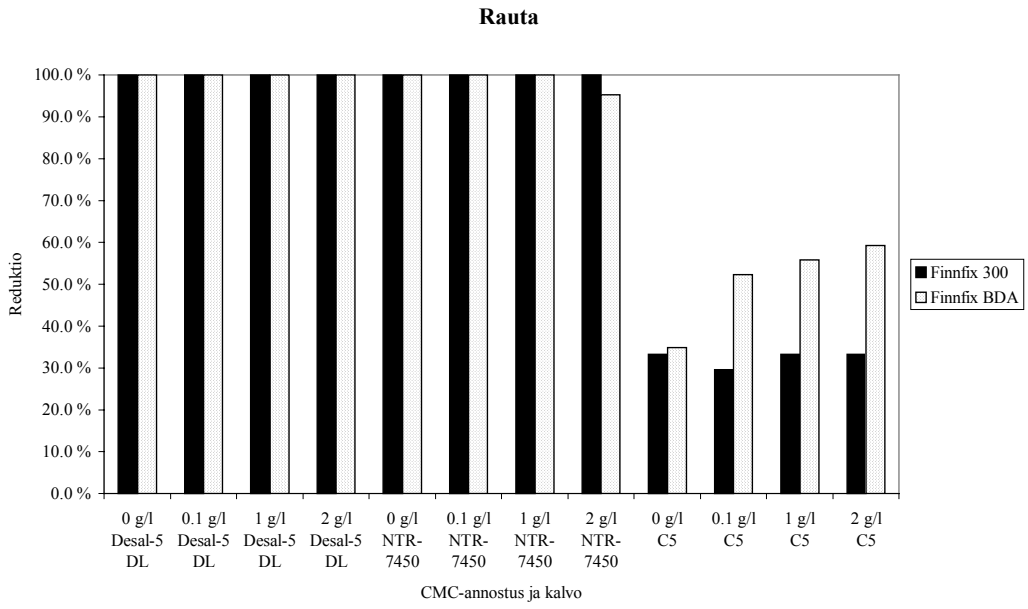
Kuvissa 39-45 on esitetty mangaanin, raudan, magnesiumin, natriumin, alumiinin, kalsiumin ja sulfaatin reduktiot.



Kuva 39 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus mangaanin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat $T = 47^{\circ}C$, $p = 8$ bar ja $v = 5$ m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

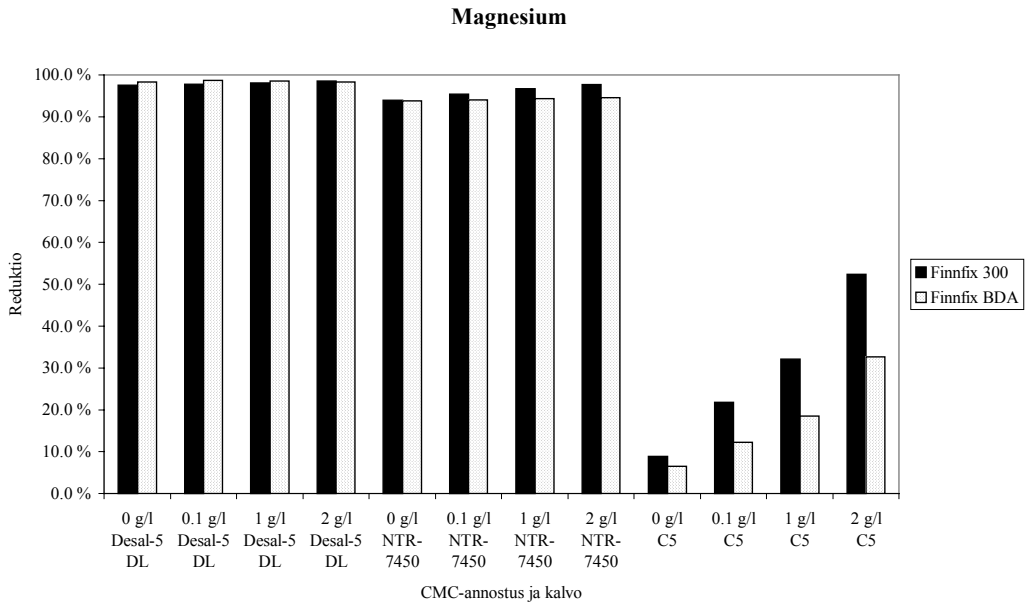
Kuvasta 39 nähdään, että mangaanin reduktio oli korkein käytettäessä Desal-5 DL-kalvoa. Molemmilla CMC-laaduilla oli reduktiota nostava vaikutus. Korkein mangaanireduktio oli 100 %, joka saavutettiin molemmilla CMC-laaduilla 2 g/dm^3:n esikäsittelyssä. Ilman esikäsittely reduktiot olivat 98-99 %.

Muilla kalvoilla mangaanireduktiot olivat myös korkeimmat suurimmilla CMC-annostuksilla. Suurin reduktiota nostava vaikutus CMC-käsittelyillä oli C5-kalvolla. 2 g/dm^3:n Finnfix 300-käsittely nosti mangaanireduktion 18 %:sta 69 %:iin. Käytettäessä Finnfix BDA:ta reduktio nousi 14 %:sta 51 %:iin. Tulosten mukaan molemmat CMC-tuotteet sitovat mangaani-ioneja. Sitova vaikutus tulee kalvon pinnalle muodostuvasta sekundäärikerroksesta, joka pidättää mangaania. Kahdelle muulle kalvolle sekundäärikerroksesta ei ole hyötyä, koska ne pidättävät mangaania muutoinkin.



Kuva 40 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus raudan reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

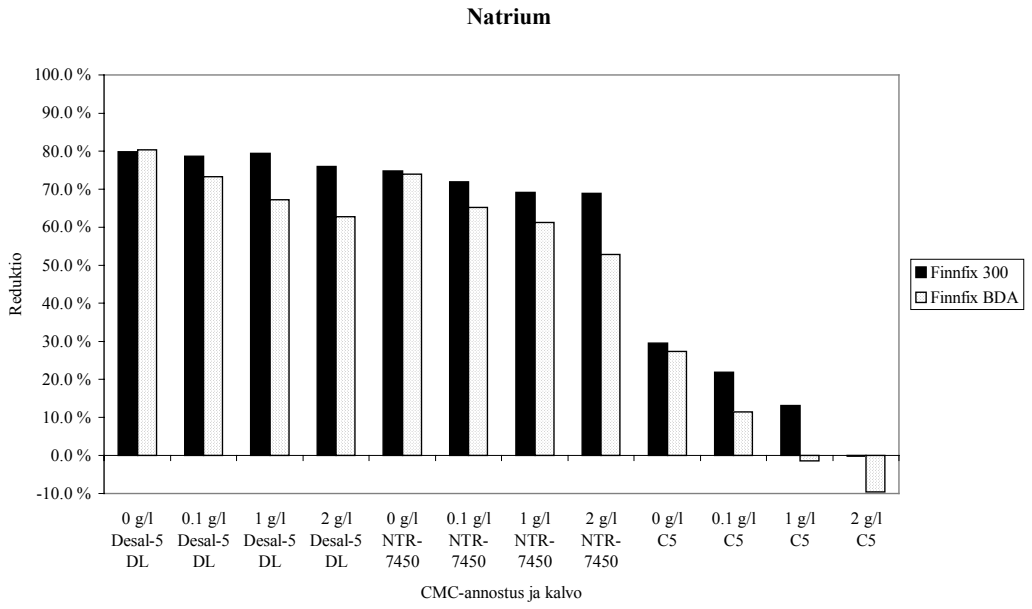
Kuvasta 40 nähdään, että Desal-5 DL- ja NTR-7450-kalvoilla rauta pidättyi 100 %:sti riippumatta CMC-käsittelyistä. C5-kalvoa käytettäessä Finnfix 300:lla ei ollut vaikutusta raudan reduktioon, mutta Finnfix BDA nosti 2 g/dm^3:n annostuksella reduktion 35 %:sta 59 %:iin. CMC-laatujen erilainen koostumus on todennäköisesti syynä erilaiseen raudan sitomiseen. Finnfix BDA suurempi kyky sitoa rautaa johtuu CMC-laatujen erilaisesta molekyylikoosta ja koostumuksesta. Todennäköisesti Finnfix BDA:lla on suurempi molekyylikoko, jolloin C5 pidättää sitä paremmin. Samalla CMC-molekyylien sitomat rautaionit pidättyvät paremmin. Myös Finnfix BDA:n sisältämät suuremmat natriumkloridi- ja natriumglykolaattipitoisuudet voivat vaikuttaa rautareduktioon.



Kuva 41 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus magnesiumin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat $T = 47^{\circ}C$, $p = 8$ bar ja $v = 5$ m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvan 41 tuloksista nähdään, että molemmilla CMC-laaduilla tehdyillä esikäsittelyillä oli magnesiumin reduktiota nostava vaikutus käytettäessä C5-kalvoa. Molemmilla CMC-tuotteilla magnesiumreduktio kasvoi annostusta lisättäessä. Korkein magnesiumreduktio ko. kalvolle saavutettiin 2 g/dm^3:n Finnfix 300-käsittelyllä, jota käytettäessä magnesiumreduktio nousi 9 %:sta 52 %:iin. Reduktiota nostava vaikutus perustui kalvon pinnalle muodostuvaan sekundäärikerrokseen, joka pidättää muutoin kalvon läpi pääsevät magnesiumionit. Lisäksi CMC:n anionisuus sitoo positiivisesti varautuneita Mg-ioneja.

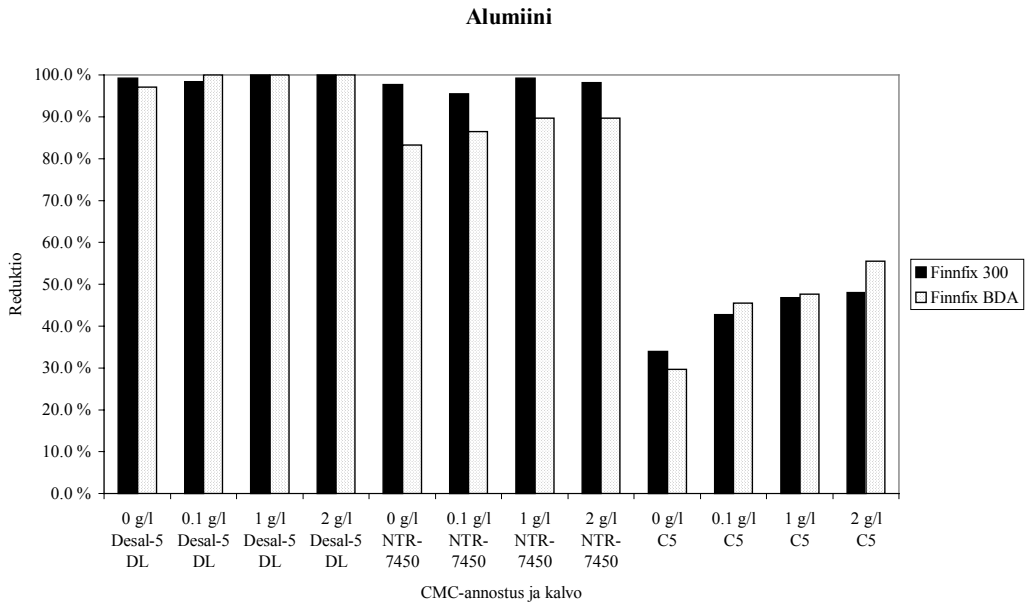
Parhaaseen reduktioon kaikista kalvoista päästiin Desal-5 DL:lla, jolla saavutettiin toisessa koesarjassa lähes 99 % reduktio. Magnesiumreduktio oli käytännössä riippumaton CMC-käsittelystä. NTR-7450:lla Finnfix 300-käsittely vaikutti reduktiota nostavasti, mutta vaikutus oli vain noin yhden prosenttiyksikön verran. Finnfix BDA-käsittelyllä ei ollut vaikutus magnesiumin reduktioon käytettäessä NTR-7450-kalvoa.



Kuva 42 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus natriumin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvan 42 tuloksista nähdään, että molemmilla CMC-laaduilla oli natriumin reduktiota heikentävä vaikutus kaikilla kalvoilla. Syynä heikentyneeseen natriumreduktioon oli kemikaalien sisältämät natriumyhdisteet: Na-CMC, natriumkloridi ja natriumglykolaatti. Finnfix BDA:lla vaikutus oli suurempi. Desal-5-kalvolla käsittelemättömän syötön reduktio oli 80 % ja suurimmalla esikäsittelyannostuksella natriumreduktio oli vain 63 %. NTR-7450-kalvolla vastaavat reduktiot olivat 74 % ja 53 %.

Negatiivisin vaikutus natriumreduktioon CMC-käsittelyillä oli suodatettaessa C5-kalvolla. Suurin CMC-annostus (2 g/dm^3) Finnfix 300:lla pudottaa alkuperäisen 30 %:n reduktion 0 %:iin ja Finnfix BDA-käsittely samalla annostuksella tuottaa negatiivisen reduktion (n. -10 %) eli natriumpitoisuus oli permeaatissa korkeampi kuin käsittelemättömässä kirkkaassa suodoksessa.

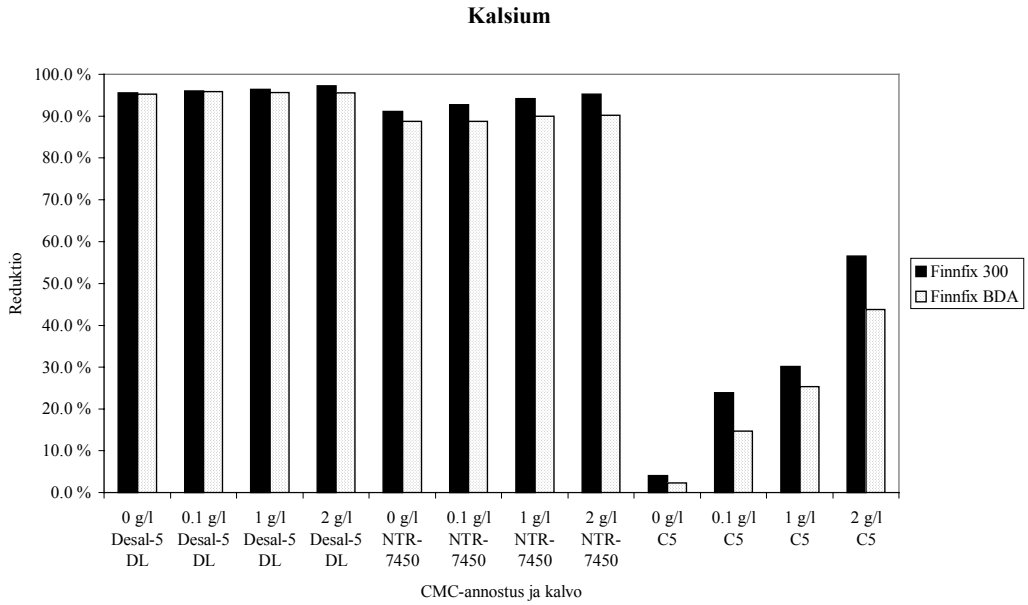


Kuva 43 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus alumiinin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvassa 43 esitetyistä tuloksista huomataan CMC-esikäsittelyillä olleen alumiinireduktiota nostava vaikutus. Desal-5 DL-kalvolla alumiinireduktio ilman esikäsittelyä oli 97-99 %. CMC-esikäsittelyt nostivat alumiinireduktion Desal-5 DL:llä 100 %:iin. Minimiannostukset, joilla 100 %:n alumiinireduktio saavutettiin olivat Finnfix 300:lla 1 g/dm^3 ja Finnfix BDA:lla 0,1 g/dm^3.

NTR-7450-kalvolla suodatettaessa kirkkaan suodoksen CMC-esikäsittelyillä oli erilaiset vaikutukset alumiinireduktioon. Ensimmäisessä koesarjassa, jossa esikäsittelyaineena oli Finnfix 300, vaikutus ei ollut selvä. Ilman esikäsittelyä reduktio oli 98 %. Esikäsittelyissä alumiinireduktiot olivat 96-99 %. Tulosten perusteella Finnfix 300-käsittelystä ei ollut hyötyä NTR-7450-kalvolla suodatettaessa. Finnfix BDA-käsittelyllä taas oli alumiinireduktiota nostava vaikutus. Ilman esikäsittelyä alumiinireduktio oli 83 %. Finnfix BDA-käsittelyt nostivat reduktiota 1 g/dm^3:n annostukseen asti, jolloin saavutettiin maksimireduktio 90 %.

C5-kalvolla tehtyihin suodatuksiin CMC-käsittelyillä oli myös alumiinireduktiota nostava vaikutus. Suurimman annostuksen Finnfix 300-esikäsittelyllä alumiinireduktio oli 48 %. Ilman esikäsittelyä reduktio oli 34 %. Finnfix BDA-käsittelyllä alumiinireduktiota nostava vaikutus oli vielä suurempi. Ilman esikäsittelyä alumiinireduktio oli 30 % ja 2 g/dm^3:n esikäsittelyllä reduktio oli 56 %.

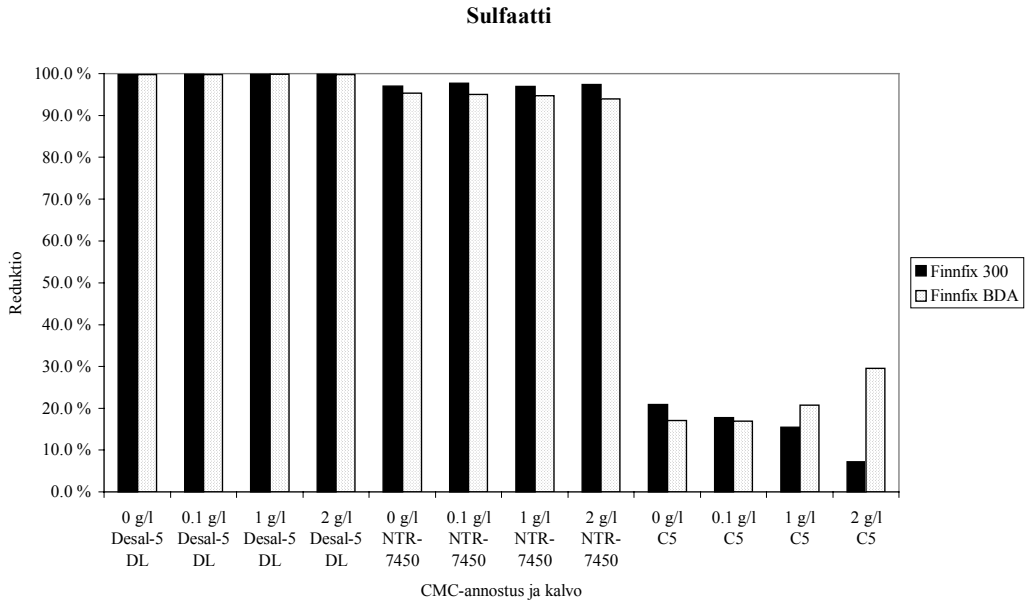


Kuva 44 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus kalsiumin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s.

CMC-esikäsittelyn vaikutus kalsiumreduktioon nähdään kuvasta 44. Finnfix 300-käsittelyllä oli kalsiumreduktiota nostava vaikutus. Suurin vaikutus sillä oli käytettäessä suodatuksessa C5-kalvoa. Tällöin kalsiumreduktio nousi 4 %:sta 57 %:iin. Muilla kalvoilla vaikutus kalsiumreduktioon oli pieni, mutta niillä kalsiumreduktiot olivat yli 90 % ilman syötön esikäsittelyä. Paras reduktio oli 97 %. Se saavutettiin Desal-5 DL-kalvolla, kun esikäsittely tehtiin Finnfix 300:lla 2 g/dm^3:n annostuksella.

Finnfix BDA:lla oli myös reduktiota nostava vaikutus. Suurin vaikutus sillä oli myös C5-kalvoa käytettäessä. Suurimmalla 2 g/dm^3:n annostuksella kalsiumreduktio nousi 2

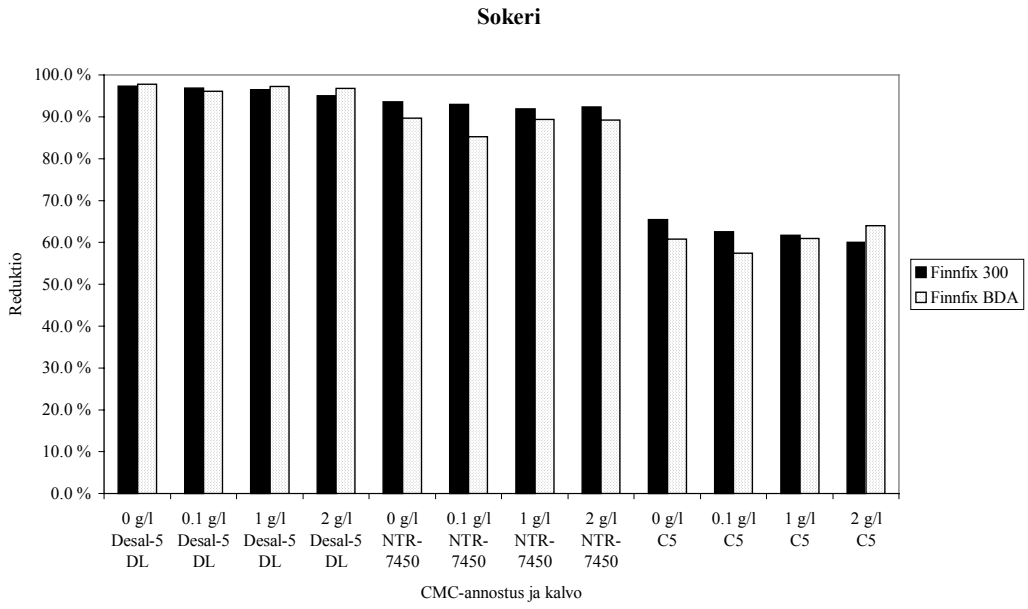
%:sta 44 %:iin. Kalsiumreduktion nousemisen syynä C5-kalvolla on kalsiumin sitoutuminen suurimolekyyliseen CMC:aan, jolloin kalsium pidättyy kalvolle. Käytetyt CMC-annostukset eivät riitä sitomaan kaikkea kalsiumia.



Kuva 45 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus sulfaatin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

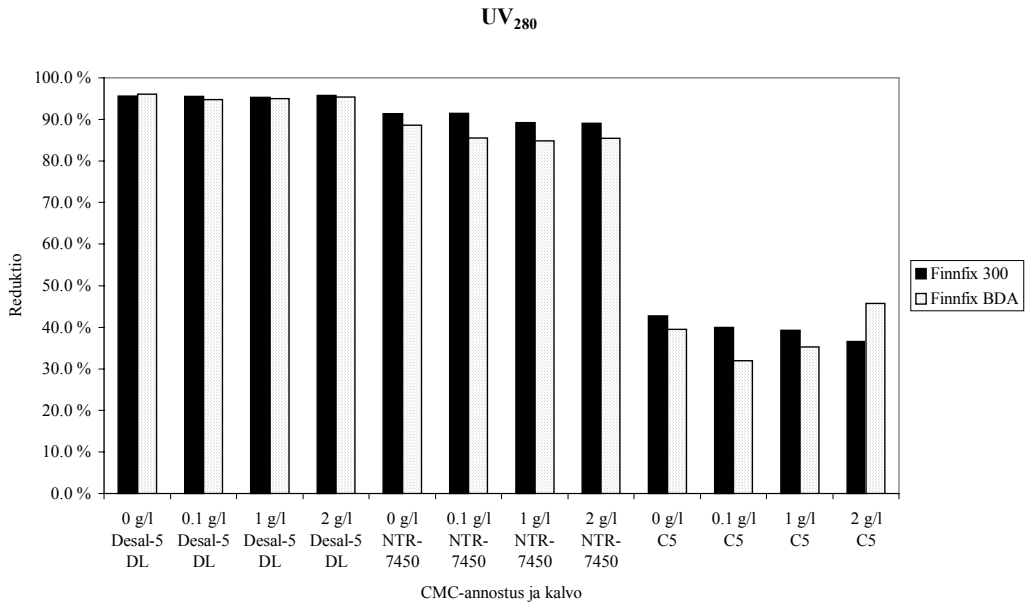
Kuvassa 45 on esitetty sulfaatin reduktiot suodatuksissa. Desal-5 DL:llä saavutettiin käytännössä 100 % reduktio riippumatta esikäsittelystä. NTR-7450:llä reduktiot olivat myös riippumattomia CMC-käsittelyistä. C5-kalvoa käytettäessä CMC-käsittelyt vaikuttivat toisiinsa nähden erilailla. Finnfix 300-käsittelyllä reduktio pieneni 21 %:sta (annostus 0 g/dm^3) 7 %:iin (annostus 2 g/dm^3). Finnfix BDA-esikäsittelyllä taas oli reduktiota nostava vaikutus. Ilman syötön esikäsittelyä sulfaattireduktio oli 17 % ja suurimmalla annostuksella 30 %.

Sokeri- ja ligniinireduktiot ovat kuvissa 46-48.



Kuva 46 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus sokerireduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47°C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

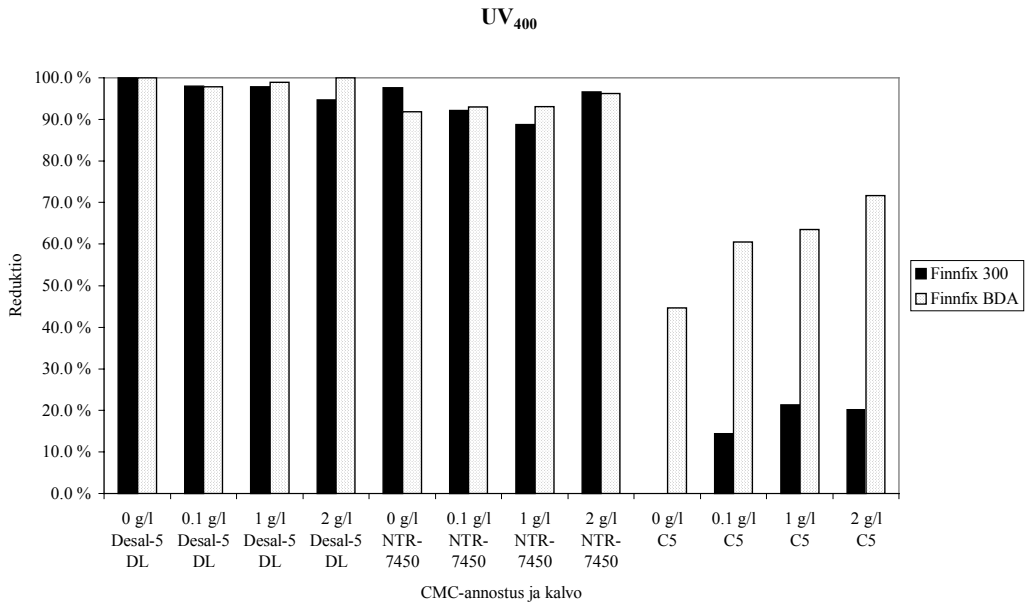
Kuvan 46 tulosten mukaan Desal-5 DL:llä oli paras sokerireduktio (97-98 %), joka oli riippumaton CMC-käsittelystä. Samoin NTR-7450:n sokerireduktio (85-94 %) oli riippumaton esikäsittelystä. C5:lla päästään maksimissaan 66 %:n sokerireduktioon. Finnfix 300-käsittelyn vaikutus oli C5:n sokerireduktiota pienentävä. Suurimmalla 2 g/dm^3:n annostuksella reduktio oli 60 % ja ilman esikäsittelyä 66 %. Finnfix BDA:n vaikutus oli reduktiota nostava. Ilman esikäsittelyä sokerireduktio oli 61 % ja suurimmalla annostuksella reduktio oli 64 %. Syinä erilaiseen vaikutukseen voivat olla syötön erilainen koostumus ja kemiallinen luonne sekä CMC-tuotteiden erilainen koostumus.



Kuva 47 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus UV_{280}-reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat $T = 47^{\circ}C$, $p = 8$ bar ja $v = 5$ m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvasta 47 nähdään, että UV_{280}-reduktioihin CMC-käsittelyillä ei ollut vaikutusta Desal-5-DL-kalvolla suodatettaessa. UV_{280}-reduktio ko. kalvolla oli 96 %. NTR-7450:llä suodatettaessa molemmat CMC-laadut laskivat UV_{280}-reduktiota. Ilman esikäsittelyä reduktio oli 91 % ja kahdella suurimman annostuksen Finnfix 300-käsittelyllä reduktio oli 89 %. Finnfix BDA-koesarjassa ilman esikäsittelyä UV_{280}-reduktio oli 89 % ja kahdella suurimmalla annostuksella reduktio oli 85 %.

Kuvasta 48 nähdään, että ilman esikäsittelyä Desal-5 DL-kalvolla saavutettiin 100 % UV_{400}-reduktio, jota CMC-käsittelyt alensivat. NTR-7450-kalvolla Finnfix 300 alensi UV_{400}-reduktiota. Finnfix BDA:lla taas oli reduktiota nostava vaikutus. Ilman esikäsittelyä UV_{400}-reduktio oli 92 % ja suurimmalla annostuksella reduktio oli 96 %.



Kuva 48 CMC-käsittelyjen (Finnfix 300 ja Finnfix BDA) vaikutus UV_{400}-reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Finnfix 300-koesarjan esikäsittelemättömän kirkkaan suodoksen suodatuksessa C5-kalvon reduktio oli 0 %. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

CMC-käsittelyillä oli suodatuksen kannalta syötön laatueroja tasoittava vaikutus. CMC-laaduista Finnfix BDA:lla oli pieni vuon alenemista ehkäisevä vaikutus. Ongelmia CMC-käsittelyissä ilmeni liukenemisessa, kun käytettiin suurinta annostusta. Kalvon likaantumiseen CMC-käsittelyillä oli Desal-5 DL:llä ja erityisesti NTR-7450:llä suodatettaessa estävä vaikutus. Erotusominaisuuksia CMC-käsittelyt paransivat parhaiten C5-kalvon suodatuksissa. Suurimmat reduktiota nostavat vaikutukset olivat mangaanin, magnesiumin, alumiinin, kalsiumin ja UV_{400}:n reduktioihin kummallakin CMC-laadulla. Lisäksi Finnfix BDA-käsittely paransi C5:n rautareduktiota. Finnfix 300-koesarjan käsittelemättömän kirkkaan suodoksen suodatuksessa saavutettu 0 %:n UV_{400}-reduktio johtuu todennäköisesti näytteenotto- ja analyysivirheestä.

11.1.3 Kuitukäsitellyn kirkkaan suodoksen kalvosuodatus 3-kennossuodattimella

Molemmilla kuitukemikaaleilla käytettiin 0,05, 0,1 ja 0,5 g/dm^3:n annostuksia. Taulukoissa XVI ja XVII on esitetty koesarjoissa käytettyjen kirkkaiden suodosten ominaisuudet.

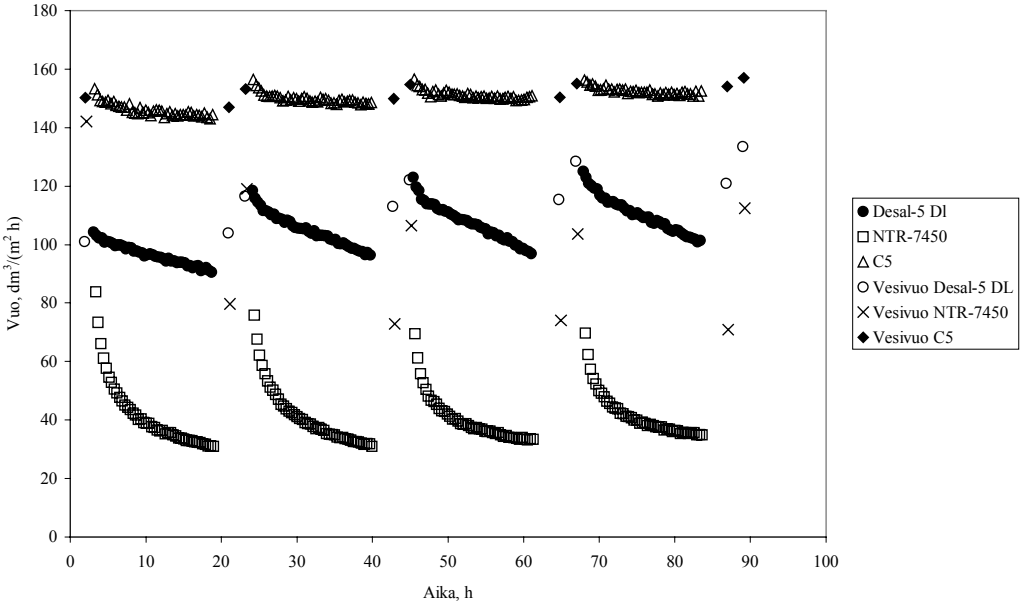
Taulukko XVI Kirkkaan suodoksen ominaisuudet ennen Lignoflok C 750-käsittelyä ja nanosuodatusta.

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Al}, ppm
251,4	1,02	1255	4,52	0,85	0,62	8,04	3,65
c_{Ca}, ppm	c_{Na}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
23,3	247	10,11	456	65,8	1,99	0,046	

Taulukko XVII Kirkkaan suodoksen ominaisuudet ennen Arbocel BE 600-30-käsittelyä ja nanosuodatusta.

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Al}, ppm
187,1	0,56	885,4	4,88	0,71	0,56	5,36	2,13
c_{Ca}, ppm	c_{Na}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
15,6	160	13,19	278,5	50,5	1,73	0,036	

Kuvissa 49 ja 50 on esitetty vuot suodatusten aikana molemmille koesarjoille.



Kuva 49 Lignoflok C 750-käsittelyn vaikutus kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa suodatettiin kirkasta suodosta samanaikaisesti kolmella eri kalvolla: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Suodatusten välissä kalvoista määritettiin vesivuot vesihuuhtelun ja pesun jälkeen. Pesuaineena käytettiin Divos 100 (1 %).

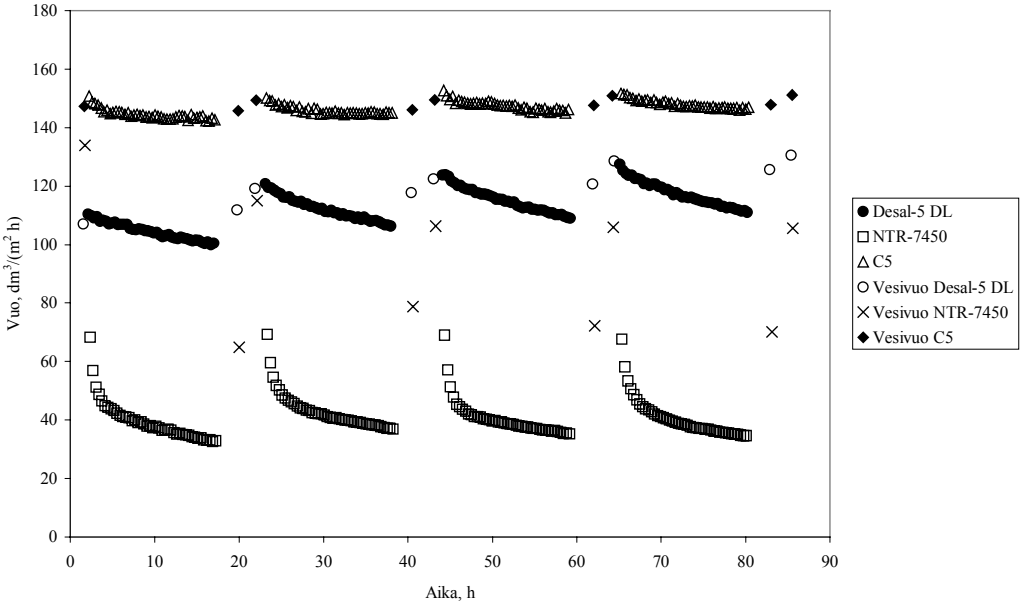
Kuvasta 49 nähdään Lignoflok C 750-esikäsittelyn vaikutus permeaattivuohon kirkkaan suodoksen nanosuodatuksessa. C5-kalvolla vuon aleneminen oli vähäisintä. Desal-5 DL-kalvolla vuo aleni suhteellisen tasaisesti suodatuksen edetessä. NTR-7450:llä vuo aleni eksponentiaalisesti. Ensimmäisen kahden tunnin aikana vuo aleni nopeasti tietylle vuon tasolle, jonka jälkeen aleneminen hidastui. Kalvon likaantuminen johtui NTR-7450:llä kalvon hydrofobisesta luonteesta ja huokoisuudesta. Hydrofobiset foulantit pääsivät helposti kalvolle ja adsorboituivat kalvon huokosiin. Koska kalvon pinta on huokoinen, kalvolla on suuri ominaispinta-ala. Tällöin kalvolla on runsaasti paikkoja, joihin foulanttimolekyylit pääsevät adsorboitumaan. Tämä likaantumisvaihe tapahtui suodatuksen alkuvaiheessa.

Kuvassa 49 olevien tulosten perusteella korkeimman vuon omaavalla C5-kalvolla Lignoflok C 750-esikäsittelyt pienensivät hieman vuon alenemista. Ilman esikäsittelyä vuo

oli suodatuksen lopussa 94 % suodatuksen alussa mitatusta. Suurimmalla Lignoflok C 750-annostuksella viimeisen mittauspisteen vuo oli 98 % suodatuksen alussa mitatusta. Desal-5 DL-kalvolla tapahtuvaan suodatukseen Lignoflok C 750-käsittelyllä oli vuon alenemista lisäävä vaikutus. Ilman esikäsittelyä viimeisessä mittauspisteessä vuo oli laskenut 87 %:iin ensimmäisen mittauspisteen vuosta. Kuitukäsittelyillä vuo oli laskenut viimeisessä mittauspisteessä 79-81 %:iin ensimmäisessä mittauspisteessä mitatusta vuon arvosta. Desal-5 DL:n vuon alenemiseen vaikutti todennäköisesti myös Divos 100:lla tehtyjen kalvon pesujen kalvoa modifioiva vaikutus. Tämä ilmenee selvästi vuon tason kasvuna pesun jälkeen. Suodatuksen aikana todennäköisesti Desal-5 DL:n vuo oli kriittisen vuon yläpuolella, joka selittää suodatuksen alkuvaiheessa tapahtuvan vuon alenemisen. Tämä alkuvaiheen vuon aleneminen oli jyrkempää pestyille kalvoille kuin pesemättömälle uudelle kalvolle. Tämän perusteella voidaan perustella pesun vaikutusta vuon alenemiseen suodatuksen alussa.

NTR-7450-kalvolla viimeisestä ja ensimmäistä vuomittausta verrattaessa kuitulisäyksellä oli vuon alenemista estävä vaikutus. Ilman esikäsittelyä vuo 15 h jälkeen oli 31 % ensimmäisen mittauspisteen vuosta. Suurimmalla annostuksella tämä arvo oli 50 %. Tähän vuon alenemiseen vaikutti myös kalvon puhtaus eli vuon lähtötaso. Tämä huomioon ottaen voidaan sanoa, että vuon alenemista pienentävä vaikutus NTR-7450:llä oli lähinnä nimellistä.

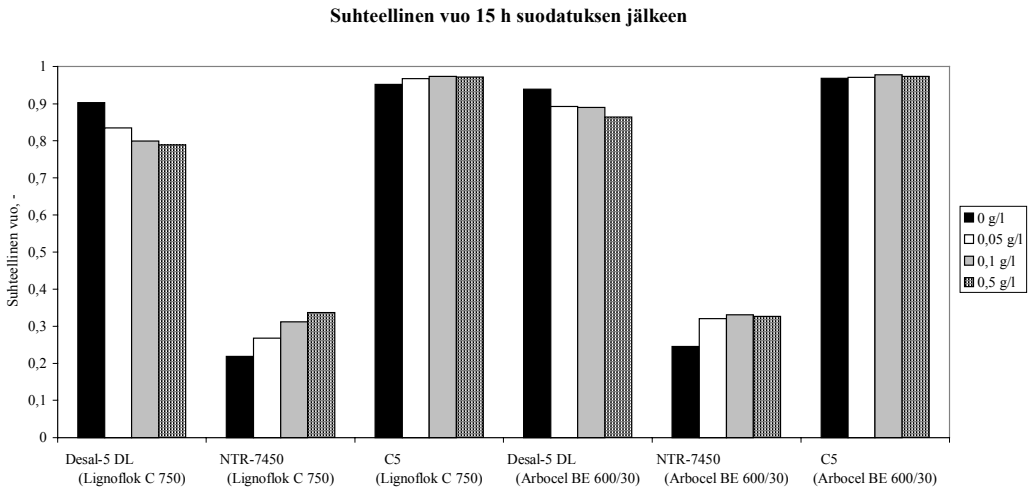
Kuvasta 50 nähdään, että suurin vaikutus Arbocel BE 600-30-käsittelyllä oli Desal-5 DL- ja NTR-7450-kalvoilla tehtyihin nanosuodatuksiin. Desal-5 DL –kalvoa käytettäessä kuitukäsittelyllä oli vuon alenemista lisäävä vaikutus. Ilman esikäsittelyä vuo oli laskenut viimeisessä mittauspisteessä 91 %:iin ensimmäisestä mittauksesta. Suurimman kuituannostuksen käsittely alensi ko. arvon 86 %:iin. NTR-7450:a käytettäessä ilman esikäsittelyä viimeisen mittauspisteen vuon arvo oli 48 % ensimmäisestä mittauspisteestä ja esikäsittelyillä ko. arvot pienimmästä kuituannostuksesta suurimpaan olivat 53 %, 51 % ja 51 %. Suodatusten vuot olivat samalla lähtötasolla, joten em. arvot olivat keskenään suhteellisen vertailukelpoisia. Niiden perusteella voidaan sanoa, että Arbocel BE 600-30-käsittelyllä oli pieni vuon alenemista hidastava vaikutus NTR-7450-kalvolla suodatettaessa.



Kuva 50 Arbocel BE 600-30:n vaikutus kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Kokeessa suodatettiin kirkasta suodosta samanaikaisesti kolmella eri kalvolla: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Syötön lämpötila oli 47˚C, toimintapaine oli 8 bar ja virtausnopeus oli 5 m/s. Suodatusten välissä kalvoista määritettiin vesivuot vesihuuhtelun ja pesun jälkeen. Pesuaineena käytettiin Divos 100 (1 %).

Kuvan 50 tulosten mukaan C5-kalvolla Arbocel BE 600-30-käsittely vähensi hieman vuon alenemista. Ilman esikäsittelyä vuo oli alentunut suodatuksen lopussa 95 %:iin suodatuksen alusta. Kuitukäsittely vähensi alentumista, mutta ei ollut riippuvainen kuitukonsentraatiosta. Kuitukäsitellyn kirkkaan suodoksen suodatuksessa vuo aleni suodatuksen aikana 97-98 %:a. NTR-7450-kalvolla suodatettaessa Arbocel BE 600-30-käsittely vähensi myös alenemista, mutta vaikutus oli nimellistä. Desal-5 DL:llä kuitukäsittely lisäsi vuon alenemista, mikä voidaan nähdä kuvasta hieman jyrkempinä vuokäyrinä.

Suodatusten suhteelliset vuot viimeisessä mittauspisteessä molemmissa kuitukäsittelykoesarjoissa ovat kuvassa 51.



Kuva 51 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus suhteelliseen vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Suhteellinen vuo määritettiin 15 h jälkeen suodatuksen lopussa. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

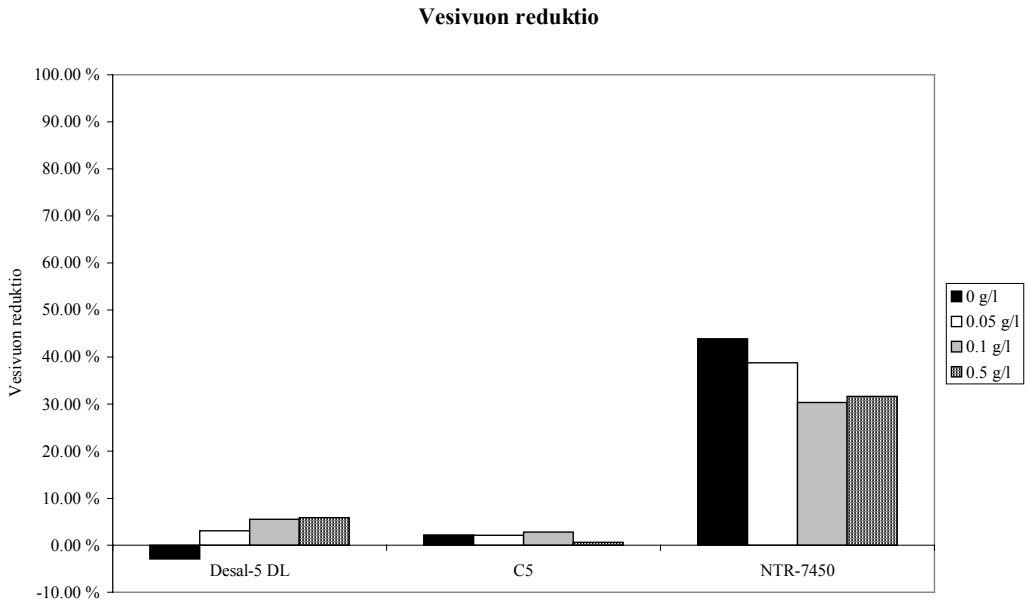
Kuvan 51 tuloksista nähdään, että C5-kalvoa käytettäessä kuitukäsittelyillä oli vuon alenemista lievästi estävä vaikutus. Lignoflok C 750-käsittely nosti suhteellista vuota maksimissaan kaksi prosenttiyksikköä. Arbocel BE 600-30-käsittely nosti suhteellista vuota maksimissaan yhden prosenttiyksikön. Optimiannostus oli molemmilla kuiduilla 0,1 g/dm^3. Suurimmillaan suhteellinen vuo suodatuksen lopussa oli 98 %, kun esikäsittelyaineena käytettiin Arbocel BE 600-30:ä.

Desal-5 DL-kalvolla suhteelliset vuot laskivat kuitukäsittelyä käytettäessä. Lignoflok C 750-käsittely pudotti suhteellisen vuon 90 %:sta 79 %:iin, kun käytettiin 0,5 g/dm^3:n kuituannostusta. Samalla annostuksella Arbocel BE 600-30-käsittely laski suhteellisen vuon 94 %:sta 86 %:iin.

NTR-7450-kalvolla suhteelliset vuot nousivat. Lignoflok C 750-käsittely suurimmalla annostuksella nosti suhteellista vuota suodatuksen lopussa 22 %:sta 34 %:iin. Arbocel BE 600-10:n suurin annostus pienensi suhteellisen vuon 25 %:sta 33 %:iin. Tähän suhteellisen vuon kasvuun suodatuksen lopussa on vaikuttanut myös puhtaan kalvon

korkea vesivuo ensimmäisessä suodatuksessa. Sitä seuraavissa vesivuot ennen suodatusta ovat matalammalla tasolla.

Kuvassa 52 on vesivuon reduktiot Lignoflok C 750-esikäsittelykokeen suodatuksissa.



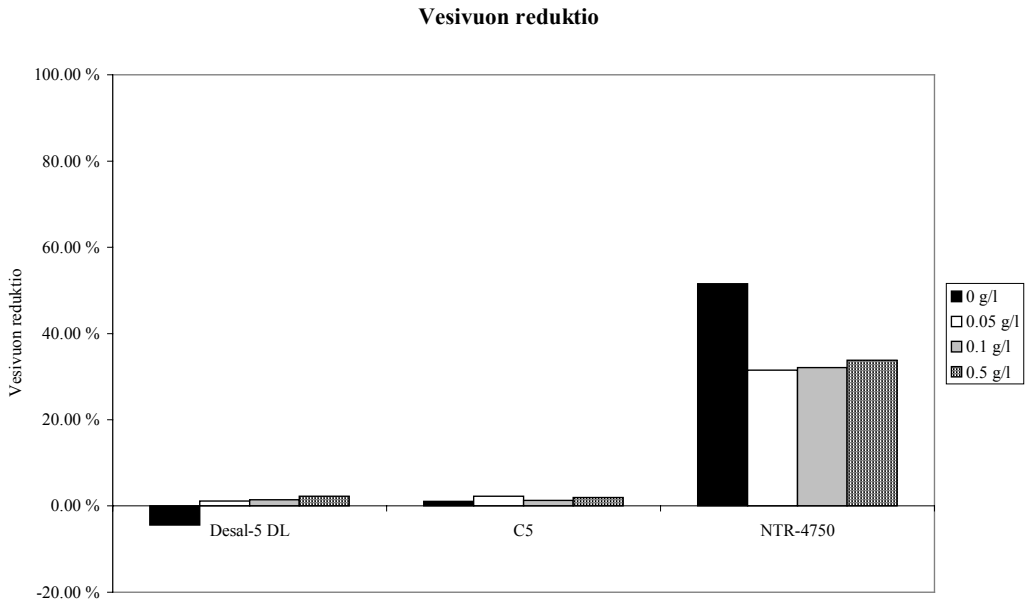
Kuva 52 Lignoflok C 750-käsittelyn vaikutus vesivuon reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvasta 53 nähdään, että vesivuon reduktiota ilmeni jokaisella kalvolla käytettäessä kuitukäsittelyä. Pienintä vesivuon reduktio oli C5-kalvolla. C5:llä pienin vesivuon reduktio oli 0,5 g/dm^3:n kuituannostuksella alle 1 %:a. Muilla annostuksilla C5:n vesivuon reduktio oli 2-3 %:a.

Desal-5 DL:lla Lignoflok C 750-käsittely nosti vesivuon reduktiota ollen maksimissaan hieman alle 6 %. Ilman esikäsittelyä vesivuon reduktio oli negatiivinen, johon oli syynä kalvon epästabiilius ensimmäisen vesivuomäärityksen aikana. NTR-7450-kalvolla Lignoflok C 750-käsittely pienensi vesivuon reduktiota

optimikuitukonsentraation ollessa 0,1 g/dm^3. Optimikonsentraatiolla vesivuon reduktio oli 30 %. Ilman esikäsittelyä vesivuon reduktio oli 44 %.

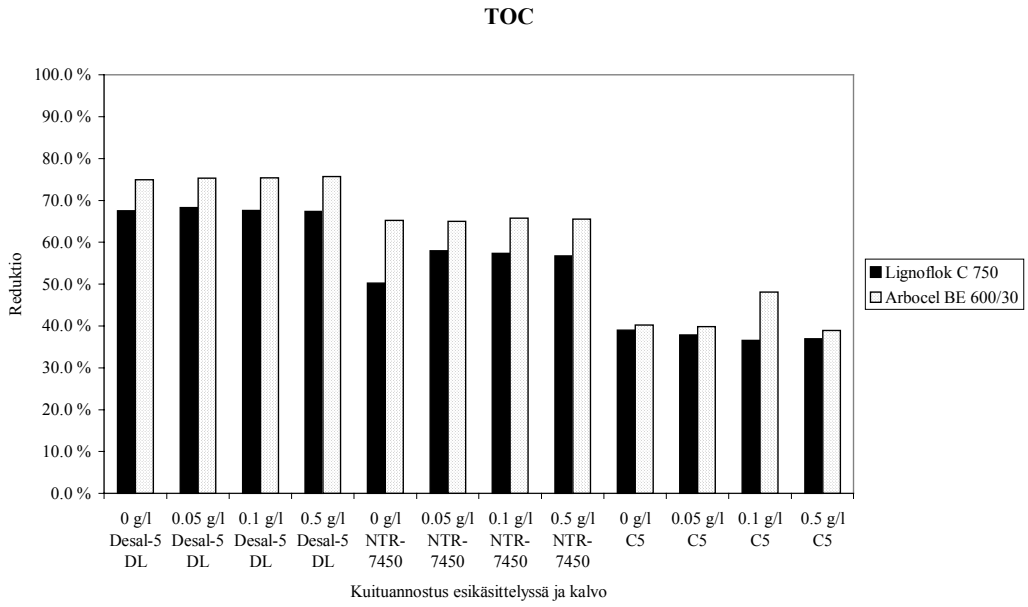
Kuvassa 53 ovat vesivuon reduktiot Arbocel BE 600-30-esikäsittelykokeen suodatuksissa



Kuva 53 Arbocel BE 600-30-käsittelyn vaikutus vesivuon reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s.

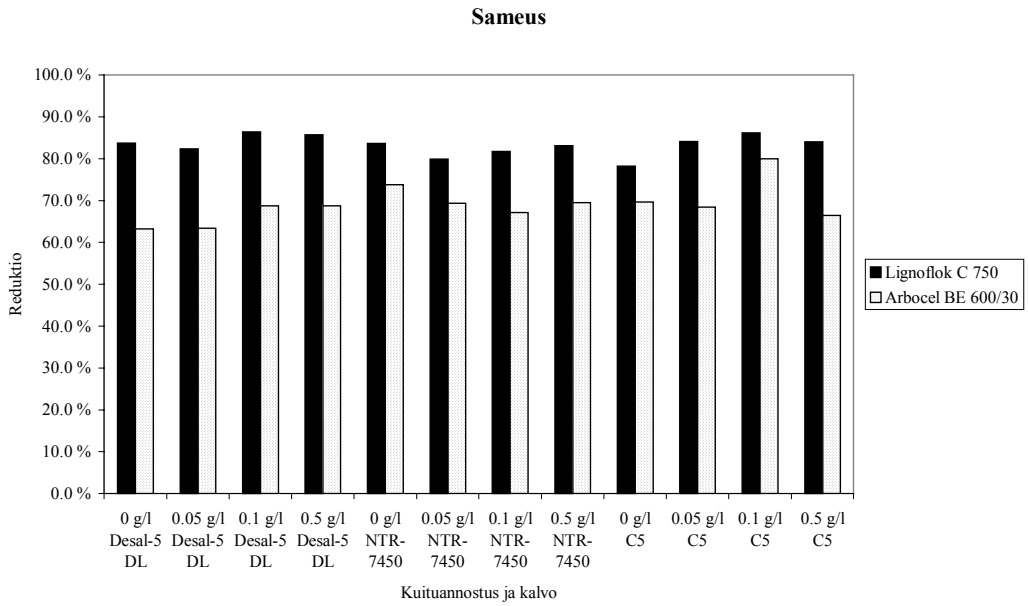
Kuvasta 53 nähdään, että Desal-5 DL:llä vesivuon reduktio oli maksimissaan kaksi prosenttia. Ensimmäisessä vesivuon määrityksessä kalvo oli ollut samoin kuin Lignoflok C 350-koesarjassa epästabiili, jonka vuoksi vesivuon reduktio oli ollut negatiivinen ensimmäisen suodatuksen aikana. C5-kalvolla suodatettaessa vesivuon reduktiot olivat 1-2 % eivätkä olleet riippuvaisia kuitukäsittelyistä. NTR-7450:llä kuitukäsittelyllä oli vesivuon reduktiota alentava vaikutus. Ilman Arbocel BE 600-30-käsittelyä vesivuon reduktio oli 52 %, kun kuitukäsitellyn syötön suodatuksen jälkeen vesivuon reduktio oli 31-33 %.

TOC-, sameus-, johtokyky-, ioni-, sokeri UV_{280}-reduktiot ja UV_{400}-reduktiot molemmissa kuitukäsittelykoesarjoille ovat kuvissa 54-67.



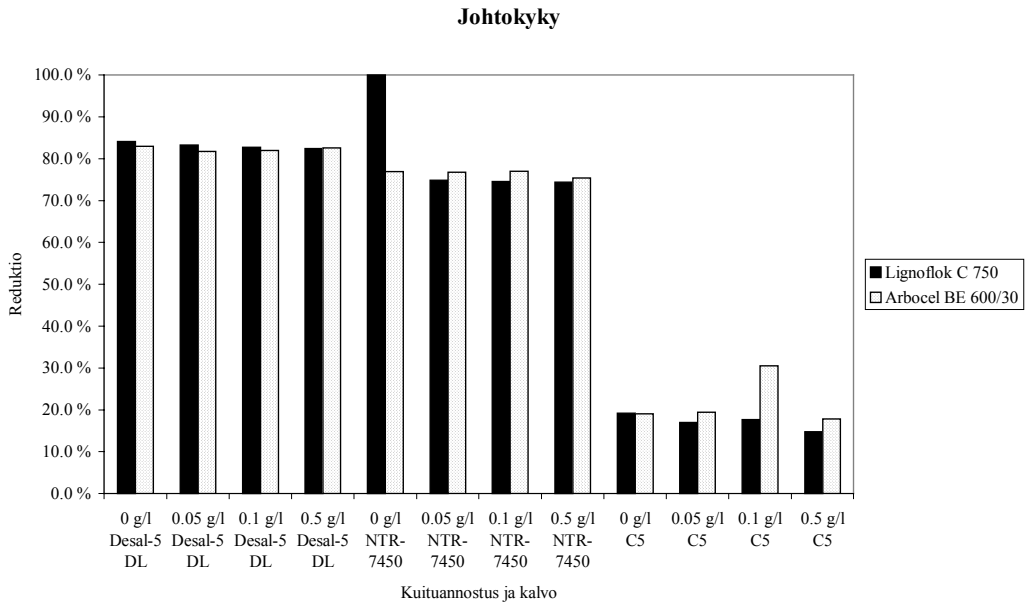
Kuva 54 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus TOC-reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvasta 54 nähdään kuitukäsittelyjen vaikutus TOC-reduktioon. Tulosten perusteella voidaan sanoa, että kuitukäsittelyillä ei ollut selvää vaikutusta TOC-reduktioon millään kalvolla. Ainoastaan C5-kalvon suodatuksissa TOC-reduktio pieneni 39 %:sta 1-2 prosenttiyksikköä ja NTR-7450-kalvolla Lignoflok C 750-käsittely nosti TOC-reduktion 50 %:sta 57-58 %:iin. Paras TOC-reduktio saavutettiin Desal-5 DL-kalvolla, jolla reduktio oli 67-76 %. Matalin TOC-reduktio oli C5:llä (n. 40 %). Arbocel BE 600-30-käsittelyn 0,1 g/dm^3:n annostuksella saatu reduktion kasvu C5-kalvolle on todennäköisesti analyysi- ja/tai näytteenottovirheestä johtuva.



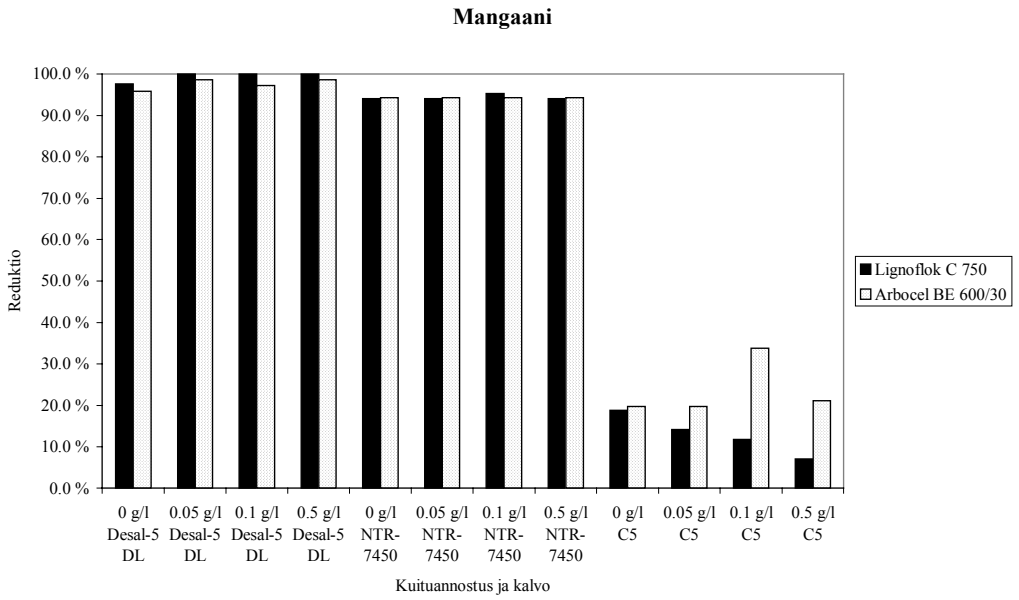
Kuva 55 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus sameuden reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvan 55 tulosten perusteella oli vaikea päätellä kuitukäsittelyiden vaikutusta sameuden reduktioon. Tulosten mukaan Desal-5 DL-kalvoa käytettäessä kuitukäsittelyillä oli reduktiota hieman nostava vaikutus. Kuitukäsittelyt nostivat reduktiota 2-5 %-yksikköä. NTR-7450-kalvolla suodatettaessa kuitukäsittelyt pienensivät sameuden reduktiota. C5-kalvon suodatuksiin kuitukäsittelyistä Lignoflok C 750:llä oli sameusreduktiota nostava vaikutus. Lignoflok C 750-käsittelyllä sameusreduktio nousi 78 %:sta 84-86 %:iin. Arbocel BE 600-30-käsittely alensi sameusreduktiota maksimissaan 70 %:sta 66 %:iin. Mahdollinen reduktiota nostava vaikutus perustuu sameutta aiheuttavien komponenttien (mm. rasvat ja hartsit) adsorbointiin. Reduktiota alentavia mahdollisia mekanismeja ovat kuiduista liukenevat komponentit, esim. hiilihydraatteja ja uuteaineita.



Kuva 56 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus johtokyvyn reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

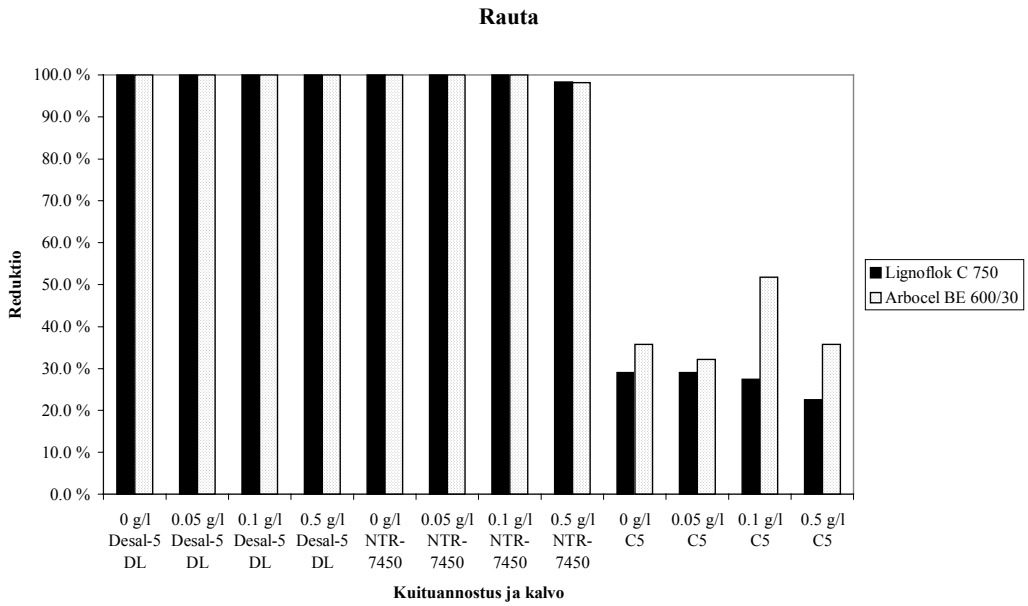
Kuvassa 56 olevien tulosten mukaan kuitukäsittelyillä ei ollut käytännössä lainkaan vaikutusta permeaatin johtokykyreduktioon. Paras johtokykyreduktio saavutettiin Desal-5 DL-kalvolla, jonka johtokykyreduktiot olivat 82-84 %. Heikoin reduktio oli C5:llä, jonka johtokykyreduktiot olivat 74-77 % riippuen koesarjasta. C5-kalvolla 0,1 g/dm^3:n Arbocel BE 600-30-annostustuksella johtokykyreduktio on 30 %. Korkeampi reduktio oli paksummasta sekundaarikerroksesta tai näytteenottovirheestä johtuva.



Kuva 57 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus mangaanin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s.

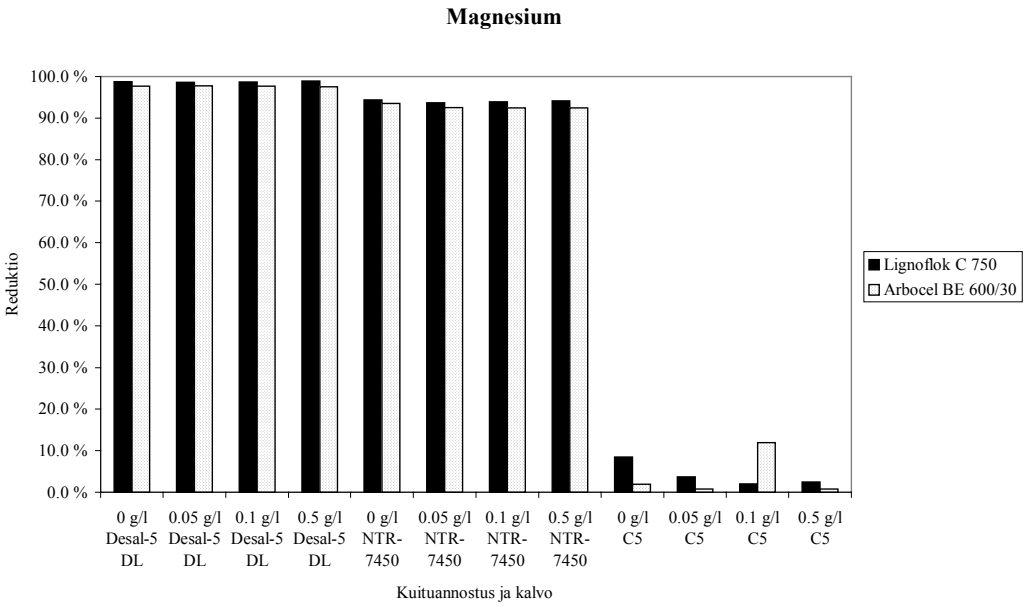
Kuvasta 57 nähdään, että Desal-5 DL-kalvolla saavutettiin paras mangaanireduktio. Kuitukäsittelyillä oli reduktiota nostava vaikutus (2-3 %-yksikköä). Maksimivaikutus mangaanireduktioon saavutettiin pienimmällä 0,05 g/dm^3:n kuituannostuksilla molemmissa kuitukemikaaleilla, jolloin mangaanireduktiot olivat 100 % (Lignoflok C 730-koesarja) ja 99 % (Arbocel BE 600-30-koesarja).

NTR-7450-kalvolla suodatettaessa reduktio oli hieman pienempi, 94-95 %. Kuitukäsittelyllä ei ollut vaikutusta mangaanireduktioon. C5-kalvolla oli heikoin mangaanireduktio, jota Lignoflok C 750-käsittely heikensi. Tämä reduktiota heikentävä vaikutus oli riippuvainen käytetystä kuitukonsentraatiosta. Arbocel BE 600-30-käsittelyllä on 0,1 g/dm^3:n annostuksella saatu reduktiota nostava vaikutus, joka näkyi myös johtokykyreduktiossa. Ilman esikäsittelyä reduktio oli n. 20 % ja em. annostuksella reduktio oli 34 %.



Kuva 58 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus raudan reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvasta 58 nähdään, että kuitukäsittelyillä ei ollut positiivista vaikutusta raudan reduktioon. Desal-5 DL:lla rautareduktio oli 100 % riippumatta onko syöttö kuitukäsitelty vai ei. NTR-7450:lla kuitukäsittelyt alensivat 100 %:n reduktiota suurimmalla kuituannostuksella vajaalla kahdella prosenttiyksiköllä. C5:lla Lignoflok C 750-käsittely pienensi rautareduktiota. Arbocel BE 600-30-käsittelyllä C5-kalvon rautareduktioon oli vaikutusta 0,1 g/dm^3:n annostuksella. Tällöin reduktio nousi 36 %:sta (c = 0 g/dm^3) 52 %:iin. Kuitu on mahdollisesti muodostanut sekundäärikerroksen kalvon pinnalle, joka sitoo rautaa. Myös näytteenottovirhe on mahdollinen selitys yhden mittauspisteen korkeaan reduktioon.

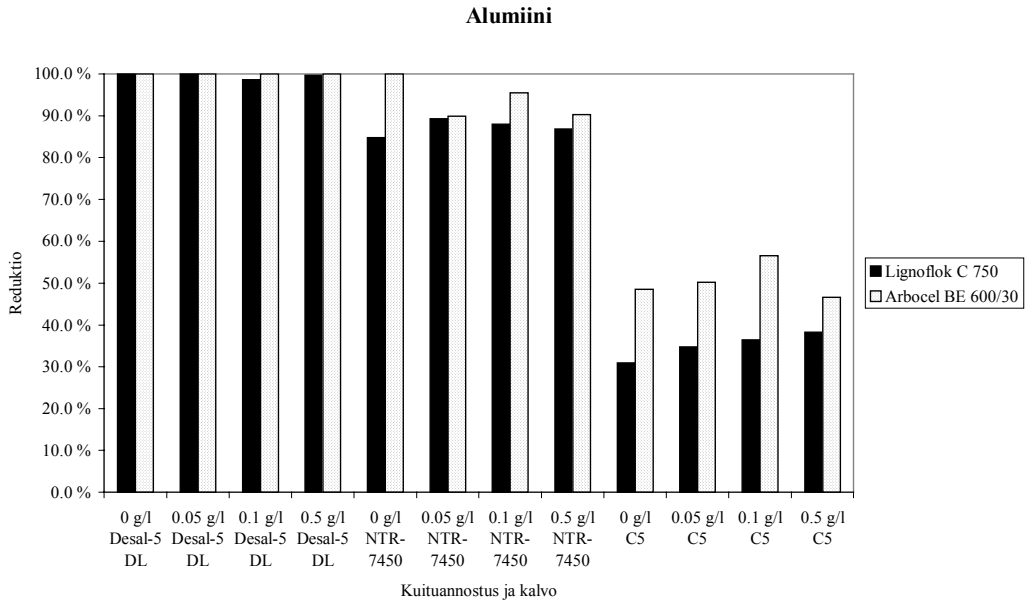


Kuva 59 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus magnesiumin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvasta 59 nähdään, että parhaimmat magnesiumreduktiot saavutettiin Desal-5 DL:llä (98-99 %) ja NTR-7450:llä (92-94 %). Näitä kalvoja käytettäessä kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa ei kuitukäsittelyillä ole tulosten mukaan vaikutusta magnesiumreduktioon. C5:lla kuitukäsittelyt alensivat magnesiuminreduktiota, joka ilman esikäsittelyä oli Lignoflok C 750-koesarjassa 9 %. Lignoflok C 750-esikäsittelyt alensivat magnesiumreduktiot 2-4 %:iin. Arbocel BE 600-30-käsittelyllä 0,1 g/dm^3:n annostuksella magnesiumreduktio nousi 2 %:sta 12 %:iin verrattaessa reduktiota, joka saavutettiin ilman esikäsittelyä. Reduktio kasvoi ioneja sitovan sekundäärikerroksen muodostumisesta kalvon pinnalle tai ko. näyte on sisältänyt oleellisesti näytteenottovirhettä.

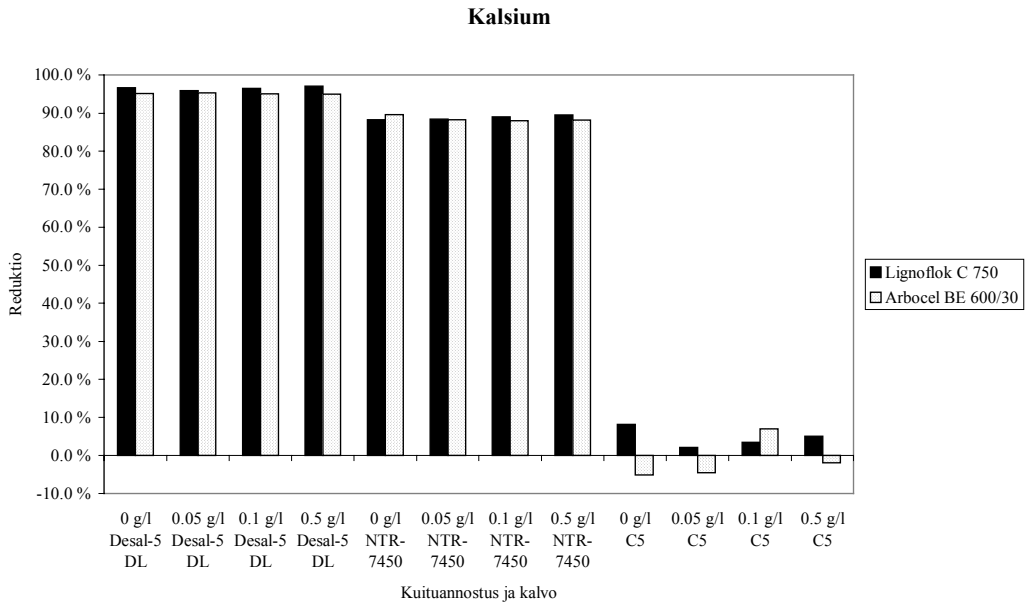
Syynä kuitukäsittelyn magnesiumreduktiota pienentävään vaikutukseen C5-kalvolla on todennäköisesti magnesiumionien sitoutuminen kuiduista irtoavien orgaanisten komponenttien kanssa. C5-kalvo ei pidätä kaikkia syntyneitä kompleksiyhdisteitä,

jolloin mangaanin reduktio pienenee. Tätä johtopäätöstä tukee myös pienentynyt TOC-reduktio C5:llä.



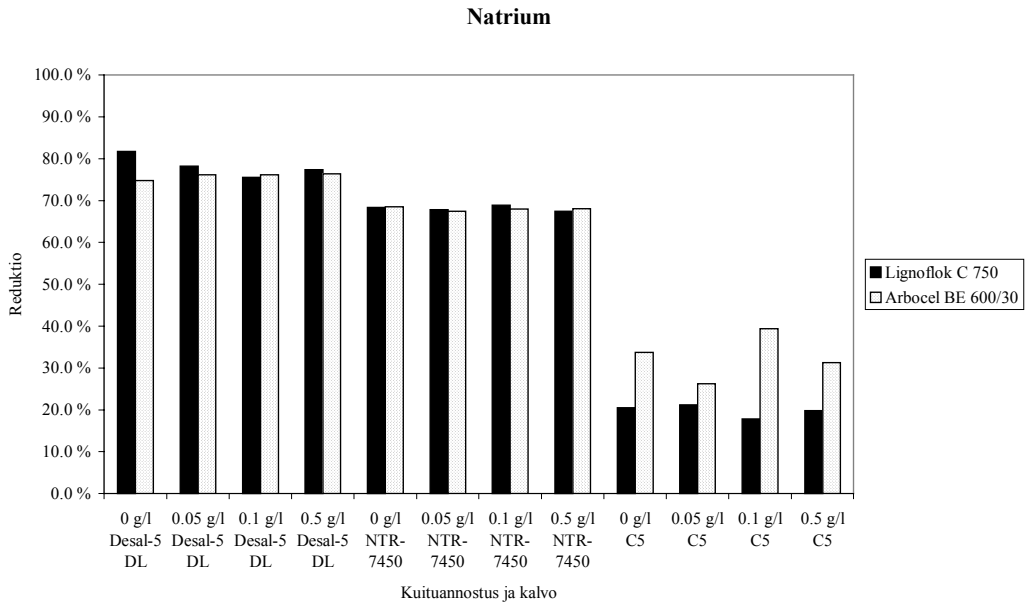
Kuva 60 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus alumiinin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuitukäsittelyiden vaikutus alumiinireduktioon on esitetty kuvassa 60. Tulosten mukaan ainoastaan C5-kalvoa käytettäessä kuitukäsittelyt nostivat alumiinin reduktiota ja tällöinkin vaikutus oli pieni, parhaimmillaan noin 8 %-yksikköä. Desal-5 DL-kalvolla alumiinireduktio oli 100 %. Kuitukäsittelyllä ei ollut vaikutusta alumiinireduktioon. NTR-7450-kalvolla kuitukäsittelyillä ei ollut selvää vaikutusta alumiinin reduktioon.



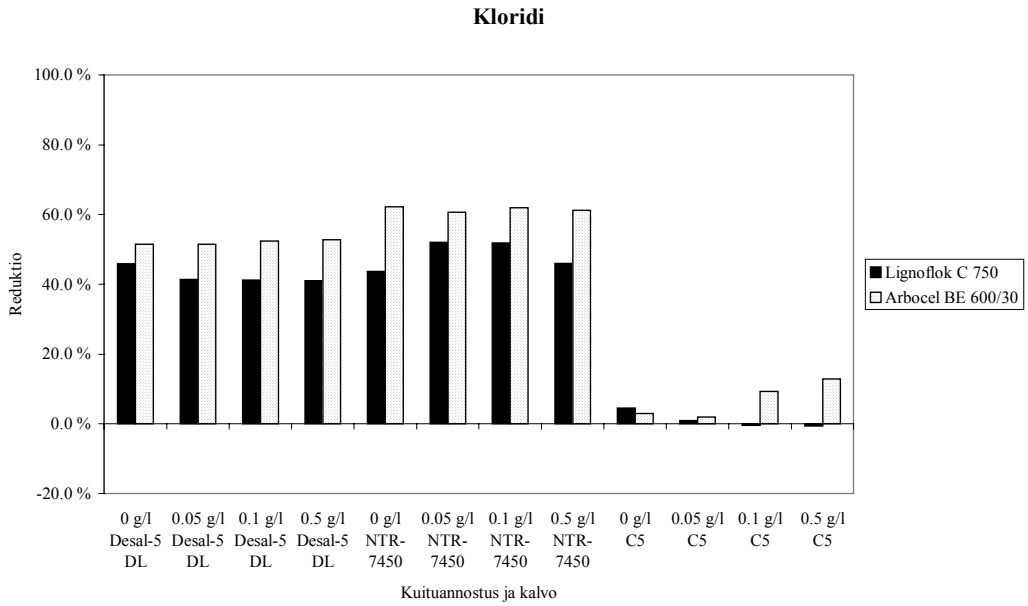
Kuva 61 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus kalsiumin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvan 61 tulosten mukaan kalsiumin reduktioon kuitukäsittelyillä ei ollut selvää vaikutusta. Paras reduktio saavutettiin käytettäessä Desal-5 DL-kalvoa, jolla reduktiot olivat 95-97 %. C5:llä reduktio pieneni Lignoflok C 750-käsittelystä 8 %:sta 2-5 %:iin. Arbocel BE 600-30-koesarjassa yhdellä annostuksella kalsiumreduktio oli 7 %, mutta muissa koesarjan suodatuksissa kalsiumreduktio oli negatiivinen. Tähän on syynä, joko näytteenottovirhe tai jostain syystä syntyvä paksumpi sekundaarikerros kalvon pinnalle.



Kuva 62 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus natriumin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvassa 62 esitetään suodatusten natriumreduktiot kuitukäsittelykokeissa. Korkein natriumreduktio, 75-82 %, saavutettiin Desal-5 DL-kalvolla. Desal-5 DL:llä Lignoflok C 750:llä oli natriumin reduktiota alentava vaikutus. Arbocel BE 600-30:llä oli hieman reduktiota nostava vaikutus. C5-kalvolla natriumreduktiot olivat pienimmät: reduktiot vaihtelivat 18-40 %:iin. Selvää vaikutusta C5:n natriumreduktioihin kuitukäsittelyillä ei ollut. NTR-7450:llä kuitukäsittelyillä ei ollut vaikutusta natriumreduktioihin, jotka olivat 67-69 %.

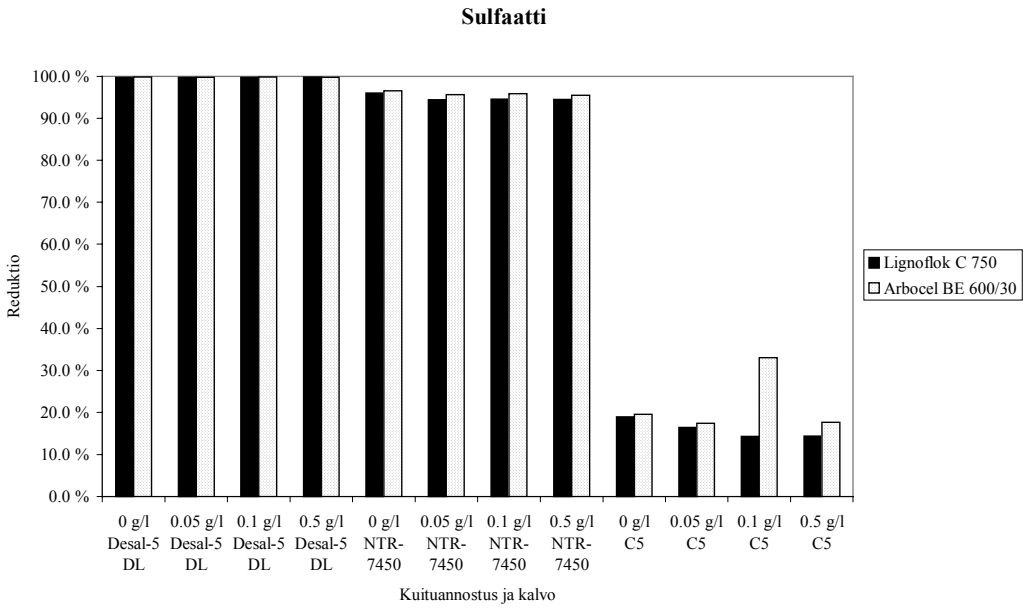


Kuva 63 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus kloridin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvan 63 tulosten mukaan kloridireduktiot olivat korkeimmat NTR-7450-kalvolla, jolla parhaimmillaan saavutettiin 62 % kloridireduktio. Kuitukäsittelyistä Lignoflok C 750-käsittelyllä oli reduktiota nostava vaikutus 0,05 ja 0,1 g/dm^3:n annostuksilla, joilla 44 % reduktio nousi 52 %:iin. Arbocel BE 600-30-käsittelyillä ei ollut vaikutusta kloridireduktioon suodatettaessa NTR-7450-kalvolla.

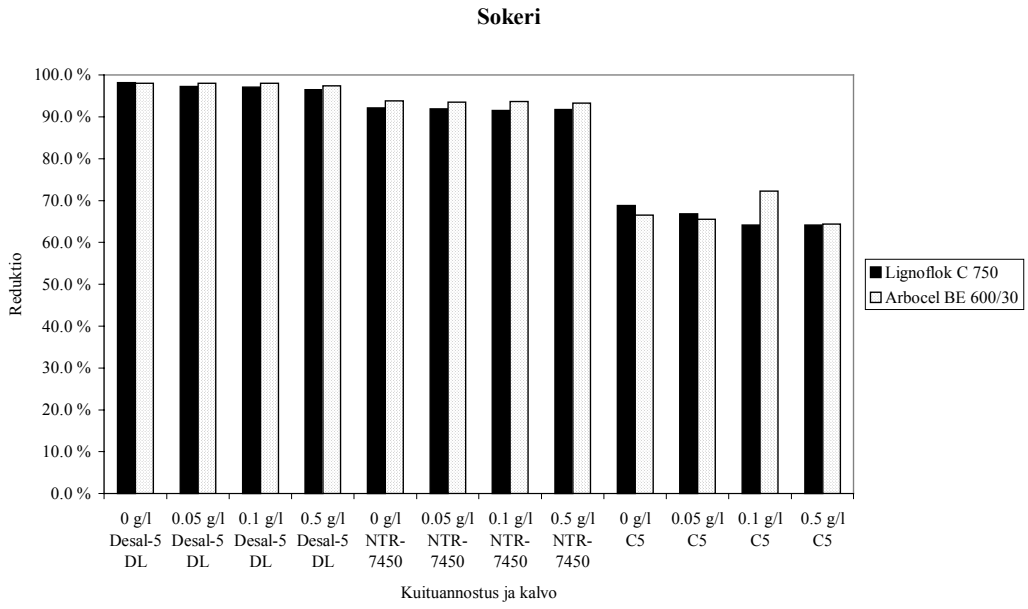
Desal-5 DL-kalvolla suodatettaessa Lignoflok C 750-käsittelyillä oli reduktiota alentava vaikutus. Reduktio laski 46 %:sta 41 %:iin. Arbocel BE 600-30-käsittelyillä ei ollut vaikutusta kloridireduktioon. Pienimmän kloridireduktion omaavalla C5-kalvolla Lignoflok C 750-käsittely alensi kloridireduktiota ja Arbocel BE 600-30-käsittely nosti reduktiota. Suurimmalla Arbocel BE 600-30:n annostuksella kloridireduktio nousi 3 %:sta 13 %:iin. Arbocel BE 600-30 muodostaa kalvon pinnalle kloridia sitovan kerroksen. Lignoflok C 750 taas toimii kuten CMC-käsittelyt eli kloridin reduktio C5-

kalvolle alentui. Käsittely vaikuttaa todennäköisesti kalvon ja kloridi-ionien pintavarausten aiheuttamiin vuorovaikutuksiin.



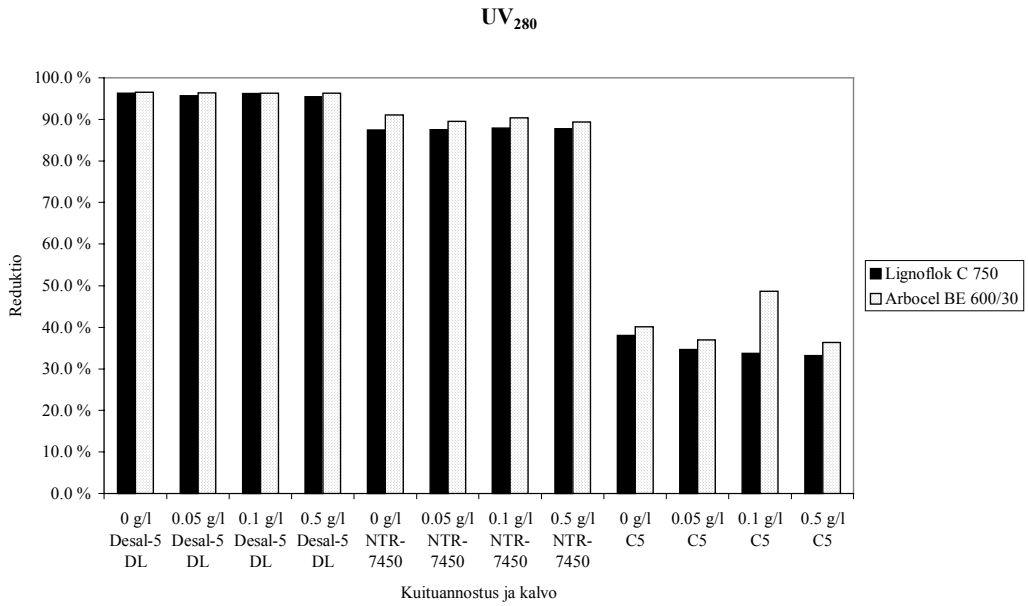
Kuva 64 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus sulfaatin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvan 64 tulosten mukaan kuitukäsittelyillä oli vaikutusta sulfaatin reduktioon vain C5-kalvolla tehtyihin suodatuksiin Lignoflok C 750-käsittely laski reduktiota 19 %:sta 14 %:iin. Arbocel BE 600-30-käsittelyllä vaikutus oli pienempi. Lisäksi 0,1 g/dm^3:n annostuksella reduktio oli muita korkeampi. Tämä jo muilla ioneilla huomattu vaikutus on peräisin tehokkaammasta sekundäärikerroksesta tai näytteenottovirheestä Muilla kalvoilla ei ollut vaikutusta reduktioihin, jotka olivat Desal-5 DL-kalvolla 100 % ja NTR-7450-kalvolla 94-96 %.



Kuva 65 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus sokerin reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvassa 65 esitettyjen tulosten mukaan kuitukäsittelyillä ei ollut vaikutusta sokerireduktioon käytettäessä Desal-5 DL- ja NTR-7450-kalvoa. Niiden reduktiot olivat edelliselle 97-98 % ja jälkimmäiselle 92-94 %. C5-kalvolla suodatettaessa Lignoflok C 750-käsittelyllä oli sokerireduktiota alentava vaikutus. Ilman esikäsittelyä sokerireduktio oli 69 % ja suurimmalla annostuksella reduktio oli 64 %. Arbocel BE 600-30-käsittelyn sokerireduktiota alentava vaikutus oli pienempi. Sokerireduktiota pienentävä vaikutus perustui todennäköisesti kuiduista liukeneviin hiilihydraattikomponentteihin, jotka eivät pidättyneet C5-kalvolle. Arbocel BE 600-30-käsittelyn 0.1 g/dm^3:n annostuksella reduktio oli muita mittauspisteitä korkeampi. Tämä voidaan selittää kuten ionireduktioiden kohdalla kalvon pinnalle muodostuneesta sekundaarikerroksesta tai näytteenotossa tapahtuneesta virheestä.



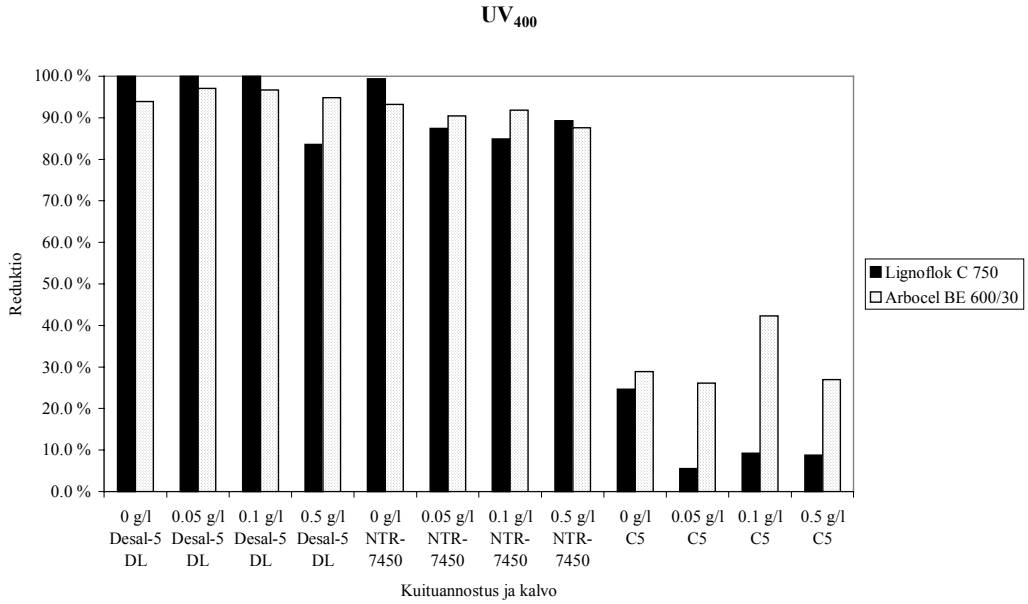
Kuva 66 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus UV_{280}-reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

Kuvissa 66 ja 67 on esitetty kuitukäsittelykokeiden suodatusten UV_{280}- ja UV_{400}-reduktiot. Desal-5 DL-kalvolla tehdyissä suodatuksissa kummallakaan kuitukäsittelyllä ei ollut vaikutusta UV_{280}-reduktioon, joka oli 95-97 %. UV_{400}-reduktioon Lignoflok C 750-käsittely vaikutti heikentävästi suurimmalla annostuksella. Ilman kuitukäsittelyä UV_{400}-reduktio oli 100 % ja suurimmalla annostuksella reduktio oli 84%. Arbocel BE 600-30-käsittely nosti 94 %:n UV_{400}-reduktiota 97 %:iin kahdella pienimmällä kuituannostuksella.

NTR-7450:llä Lignoflok C 750-käsittelyllä oli UV_{400}-reduktioon pienentävä vaikutus, mutta UV_{280}-reduktioon sillä ei ollut vaikutusta. Ilman kuitukäsittelyä UV_{400}-reduktio oli 99 % ja Lignoflok C 750-käsittelyillä se oli 85-89 %. Arbocel BE 600-30-käsittelyllä oli nimellisesti UV_{280}- ja UV_{400}-reduktioita pienentävä vaikutus.

C5-kalvolla suodattaessa kuitukäsittelyillä oli UV_{280}- ja UV_{400}-reduktioita pienentävä vaikutus. Merkittävä vaikutus oli Lignoflok C 750-käsittelyllä, jolla 25 %:n UV_{400}-

reduktio saatiin laskemaan alle 10 %:iin. Lisäksi tuloksista huomataan Arbocel 600-30-käsittelyn 0,1 g/dm^3:n annostuksella saavutettu 49 % reduktio, joka n. 10 %-yksikköä korkeampi kuin koesarjan muut UV_{280}-reduktiot. Kalvon pinnalle on muodostunut tehokkaammin ligniiniä sitova kerros tai näytteenotossa on tapahtunut virhe.

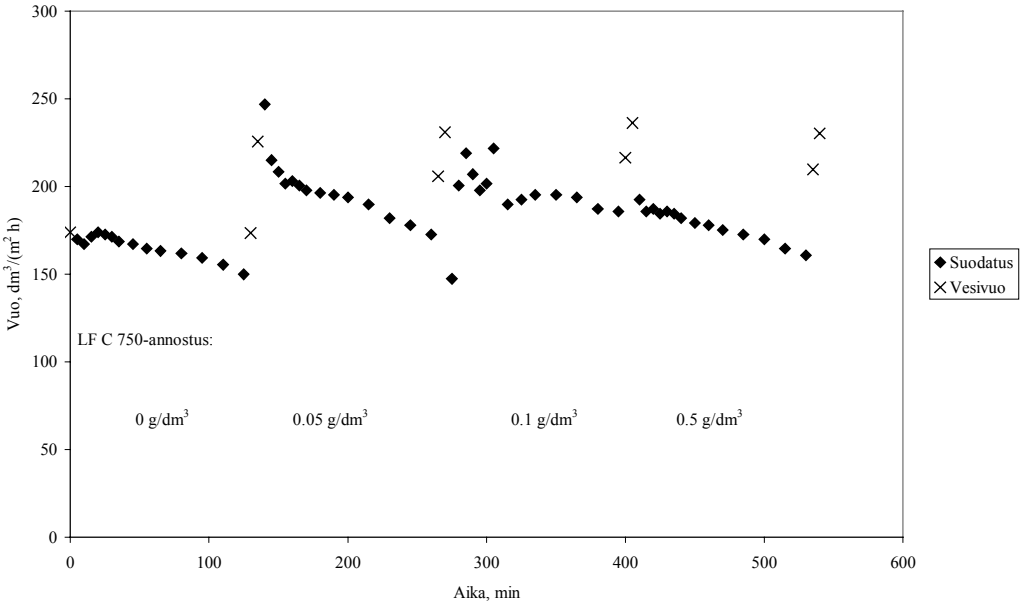


Kuva 67 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus UV_{400}-reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin rinnakkain kolmea eri kalvoa: Desal-5 DL, NTR-7450 ja C5. Suodatusolosuhteet olivat T = 47˚C, p = 8 bar ja v = 5 m/s. Kalvot pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %).

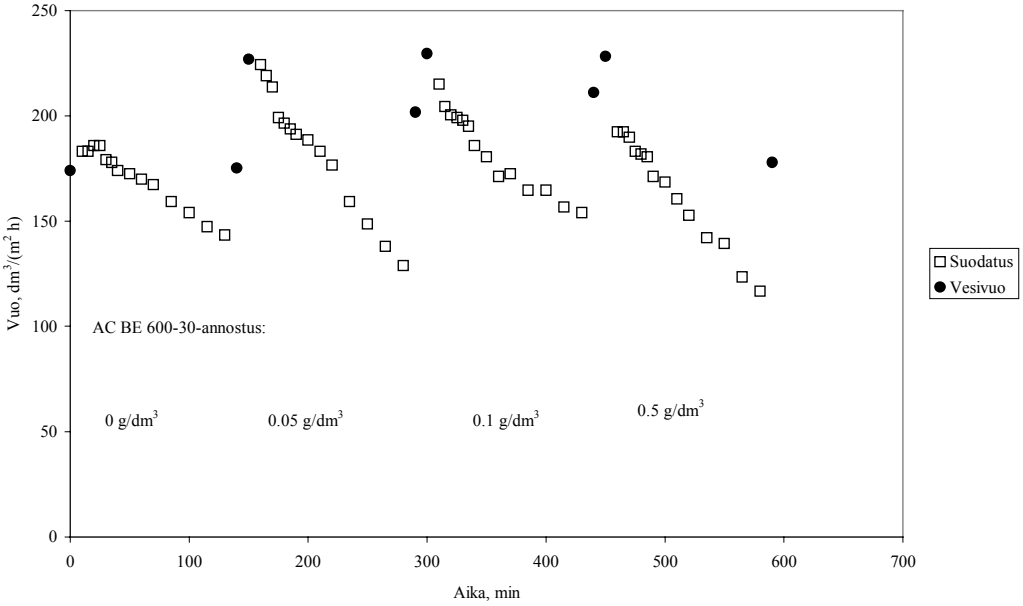
Kuitukäsittelyillä oli vuon alenemista estävää vaikutusta NTR-7450- ja C5-kalvoilla tehtyihin suodatuksiin. Vaikutusmekanismina oli todennäköisesti kuitujen fyysiset vuorovaikutukset kalvon kanssa eli laskeuttamisen jälkeen syöttöön jääneet kuidut suodatuksen aikana osuivat kalvoon. Tällöin syntyi turbulenttisuutta kalvon pinnalle, jolloin fouling väheni. Kuitujen vaikutus reduktioihin oli selvästi pienempi kuin muiden esikäsittelyjen.

11.1.4 Kuitukäsittelyn vaikutus VSEP-suodatuksessa

Esikäsittelykokeet VSEP-suodatuslaitteella käsittivät kahdenlaisia suodatuksia, jotka on kuvattu kappaleissa 9.2.1 ja 9.2.2. Kaikissa kuitukäsittelykokeissa käytettiin 0,05, 0,1 ja 0,5 g/dm^3:n annostuksia. Kuvissa 68 ja 69 esitetään pitkien koesarjojen suodatusten vuot suodatusten aikana sekä vesivuot.



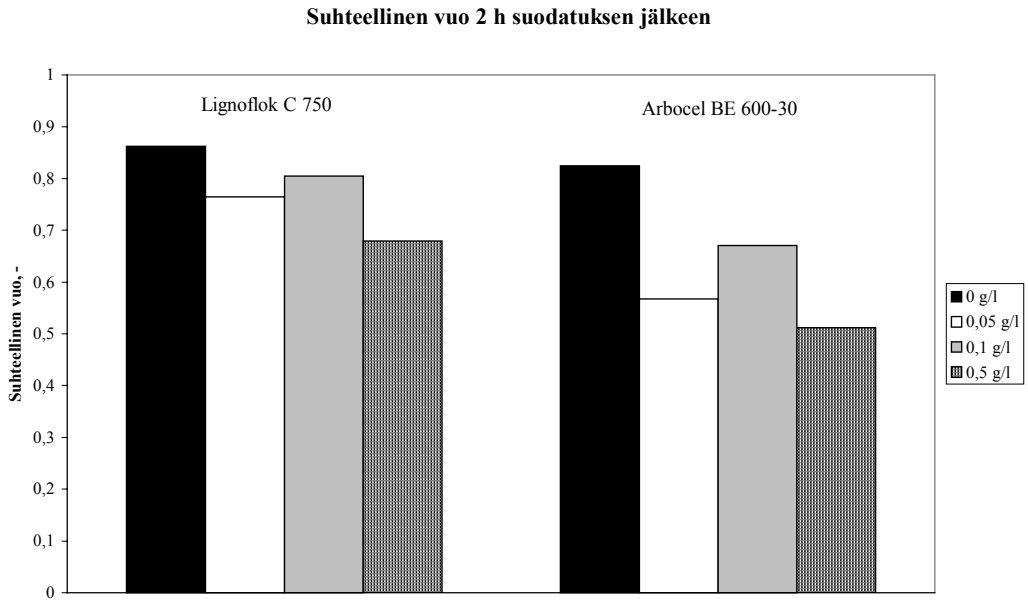
Kuva 68 Lignoflok C 750-käsittelyn vaikutus vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”). Kalvo pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %). Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen pesun.



Kuva 69 Arbocel BE 600-30-käsittelyn vaikutus vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön oli lämpötila 47˚C ja amplitudi oli 2,22 cm (7/8”). Kalvo pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %). Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen pesun.

Kuvista 68 ja 69 nähdään, että molemmilla kuitukäsittelyillä 0,1 g/dm^3:n annostuksilla vuon aleneminen näyttää hidastuvan ja jäävän korkeammalle tasolle kuin ilman esikäsittelyä. Vuon tasoon on vaikuttanut myös pesu (Divos 100, 1 %), joka on nostanut puhtaan kalvon vesivuota. Samalla vuon arvo suodatuksessa on noussut selvästi yli kriittisen vuon arvon. Todennäköisesti tämä on syynä erityisesti suodatuksen alussa tapahtuvalle vuon alenemiselle. Kaikissa kuitukäsittelyissä on havaittavissa kuitukerroksen muodostumista suodatuksen alkuvaiheessa, erityisesti suurimmalla annostuksella. Vuon alenemista hidastava vaikutus perustuu todennäköisesti kuitujen turbulenttisuutta lisäävään vaikutukseen kalvon pinnalle.

Kuvissa 70 ja 71 esitetään suhteelliset vuot suodatusten viimeisessä mittauspisteessä eli 120 minuutin kohdalla.



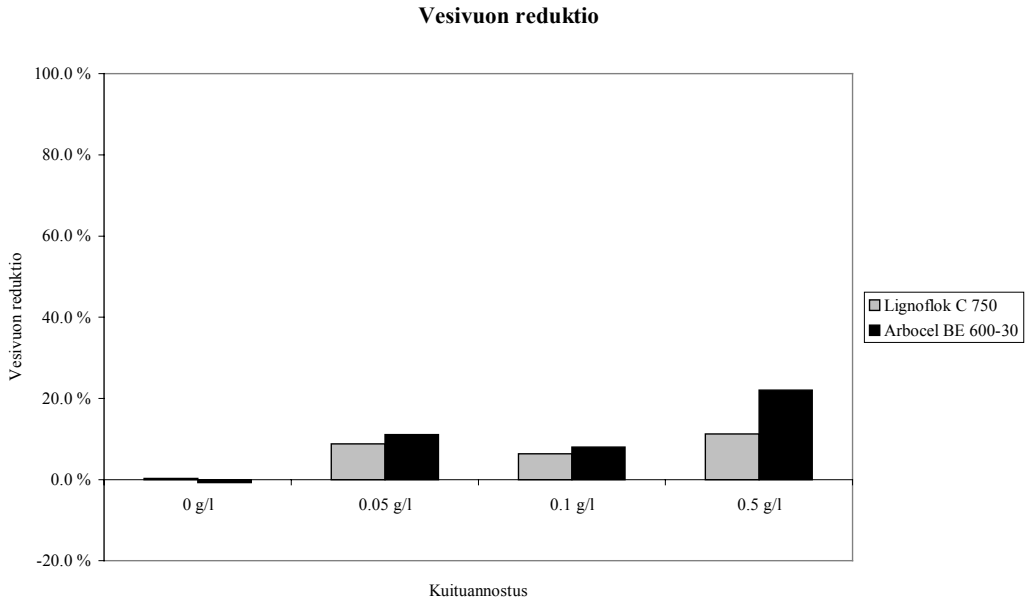
Kuva 70 Lignoflok C 750- ja Arbocel BE 600-30-käsittelyn vaikutus suodatuksen lopussa määritettyyn suhteelliseen vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”). Kalvo pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %). Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen pesun.

Kuvasta 70 voidaan todeta, että 0,05 ja 0,1 g/dm^3:n Lignoflok C 750-kuituannostuksilla suhteellinen vuo suodatuksen lopussa oli samaa tasoa kuin ilman kuitulisäystä, vaikka väkevöitymisasteet kuitukäsittelysuodatuksissa olivat korkeammat kuin ilman kuitulisäystä. Väkevöitymisasteet suodatusten lopussa olivat kuvan 68 suodatuksissa 1,59, 1,77, 1,80 ja 1,67. Suurempi väkevöitymisaste suodatuksen lopussa eli panossuodatuksen korkeampi kapasiteetti johtui pesun kalvoa modifioivasta vaikutuksesta, jolloin vuon lähtötaso pesun jälkeen oli korkeampi kuin alkuperäinen lähtötaso. Suurimmalla 0,5 g/dm^3:n Lignoflok C 750-annostuksella suhteellinen vuo oli selvästi laskenut vaikka väkevöitymisaste oli matalampi kuin alemmilla kuituannostuksilla. Syynä tähän oli kuidun aiheuttama lisävastus kalvolle.

Arbocel BE 600-30-lisäyksillä suhteellinen vuo oli matalampi kuin ilman lisäystä. Suurimmalla kuituannostuksella suhteellinen vuo oli matalin. Tulosten mukaan

Arbocel BE 600-30-kuidun lisääminen lisää vuon alenemista. Väkevöitymisasteet suodatusten lopussa olivat kuvan 69 suodatuksille 1,61, 1,63, 1,65 ja 1,53.

Kuvassa 71 on suodatuskokeiden vesivuon reduktiot.



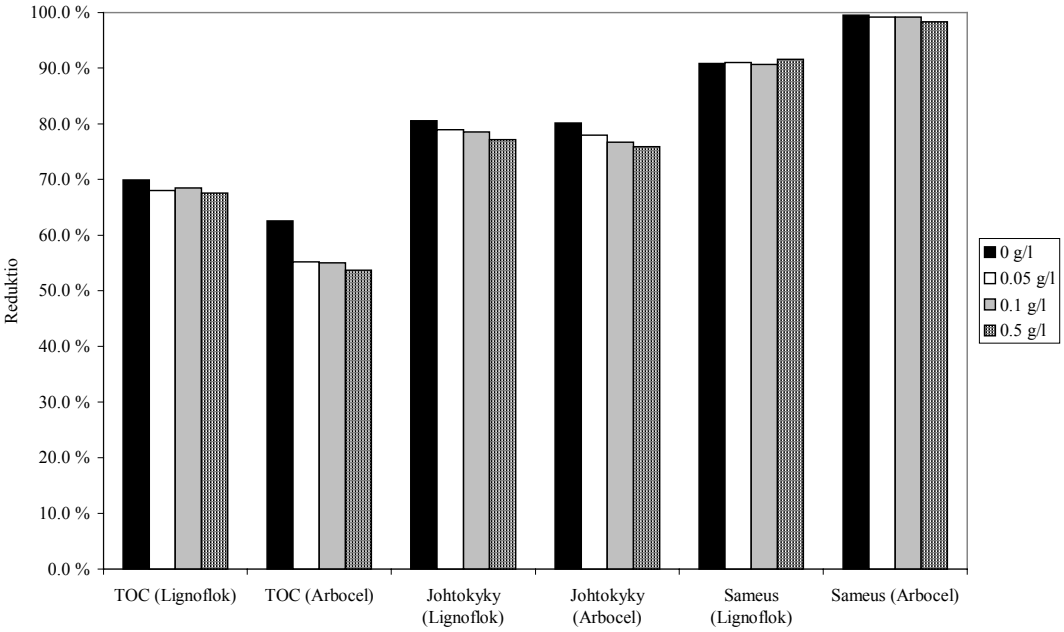
Kuva 71 Lignoflok C 750- ja Arbocel BE 600-30-käsittelyn vaikutus vesivuon reduktioon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”).

Kuvasta 71 nähdään, että Lignoflok C 750-lisäyksellä oli vesivuon reduktiota lisäävä vaikutus. Ilman kuitulisäystä vesivuon reduktio oli 0 %. Suodatuksissa, joissa syöttöön lisättiin Lignoflok C 750-kuitua, vesivuon reduktio oli 6-11 %.

Tulosten mukaan Arbocel BE 600-30-lisäyksellä oli vesivuon reduktiota lisäävä vaikutus. Arbocel BE 600-30-lisäyksellä vesivuon reduktio oli 8-22 %, kun ilman kuitulisäystä se oli -0 %.

Kuvassa 72 esitetään TOC- , johtokyky- ja sameusreduktiot molemmissa kuitulisäyskoesarjojen VSEP-suodatuksista. Kuvan 72 tulosten mukaan molemmilla kuitulisäyksillä oli TOC-reduktiota laskeva vaikutus. Samoin johtokykyreduktio laskee

kuitulisäyksestä. Sameuteen kuitulisäyksellä ei ollut tulosten mukaan suurta vaikutusta. Tuloksista voidaan päätellä, että kuiduista liukenee kirkkaaseen suodokseen orgaanisia komponentteja, jotka läpäisevät kalvon permeaatin mukana.

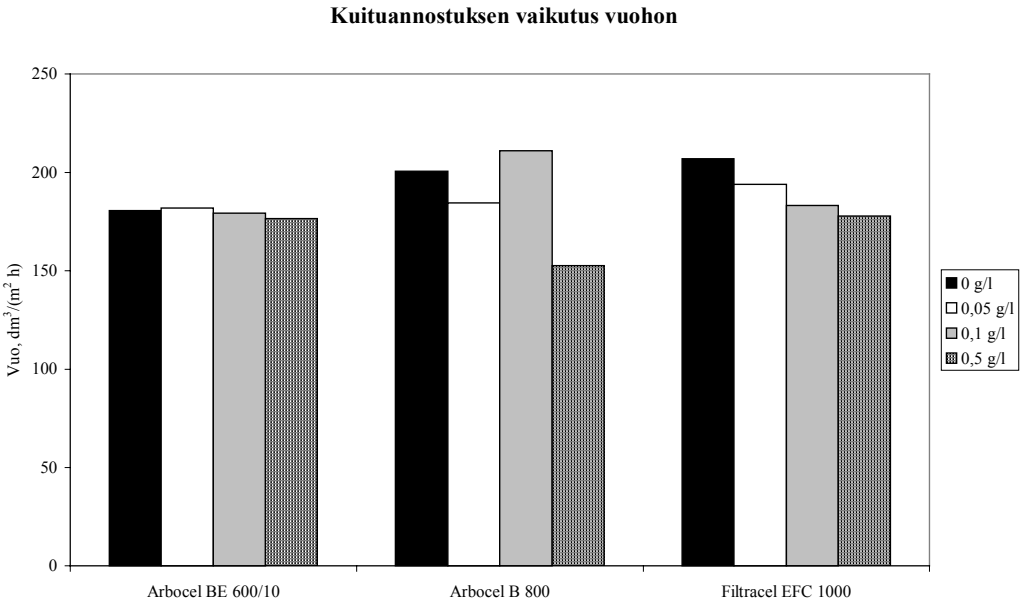


Kuva 72 Kuitukäsittelyjen (Lignoflok C 750 ja Arbocel BE 600-30) vaikutus reduktioihin kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 7/8”. Kalvon pesussa käytettiin Divos 100 (1 %). Kalvot pestiin suodatusten jälkeen.

Kolmen muun kuitukemikaalin vaikutusta vuon alenemiseen kokeiltiin kolmessa lyhyessä suodatuskokeessa. Kuitukemikaalit on esitetty taulukossa XII. Kokeessa saman suodatuksen aikana määritettiin vuot ilman kuitulisäystä sekä kolmella eri kuitukonsentraatiolla vakiosyöttötilavuudessa eli sekä permeaatti että konsentraatti palautettiin syöttöön. Kuvassa 73 on esitetty vuot kussakin käytetyssä kuitukonsentraatiossa.

Kuvan 73 tuloksista nähdään, että Arbocel BE 600-10:llä oli pienimmällä kuitulisäyksellä vuota hieman nostava vaikutus. Ilman Arbocel BE 600-10-lisäystä vuo

oli 181 $dm^3/(m^2\ h)$ ja 0,05 g/dm^3:n lisäyksellä vuo oli 182 $dm^3/(m^2\ h)$. Suuremmilla konsentraatioilla vuo laski alle 180 $dm^3/(m^2\ h)$.



Kuva 73 Kuitukäsittelyjen (Arbocel BE 600-10, Arbocel B 800 ja Filtracel EFC 1000) vaikutus vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”).

Arbocel B 800:lla vuo nousi keskimmäisellä annostuksella ja laski kahdella muulla konsentraatiolla. Suurimmalla kuitukonsentraatiolla vuo (150 $dm^3/(m^2\ h)$) laski huomattavasti verrattuna ilman kuitulisäystä saavutettuun arvoon (200 $dm^3/(m^2\ h)$). 0,1 g/dm^3:n annostuksella vuo oli 211 $dm^3/(m^2\ h)$. Filtracel EFC 1000:lla oli selvä vuota laskeva vaikutus. Kahdella matalimmalla kuitukonsentraatiolla vuon lasku oli lineaarista, mutta lasku taittui suurimmalla annostuksella.

VSEP-suodatuksissa kuidut jätettiin kirkkaaseen suodokseen. Neljän suodatuksen koesarjoissa Lignoflok C 750- ja Arbocel BE 600-30-käsittelyt stabiloivat vuota suodatuksen loppupuoliskolla. Stabiloivan vaikutuksen varmistamiseksi tarvitaan pitempi suodatusaika. Muutoin kuidut näyttävät tulosten mukaan vain lisäävän foulingia. Haluttua foulingia vähentävää vaikutusta kalvon pinnan ja kuitujen

fyysisellä vuorovaikutuksella ei ollut. Kuidut vain pääasiassa lisäävät aineensiirtovastusta kalvon pinnalla.

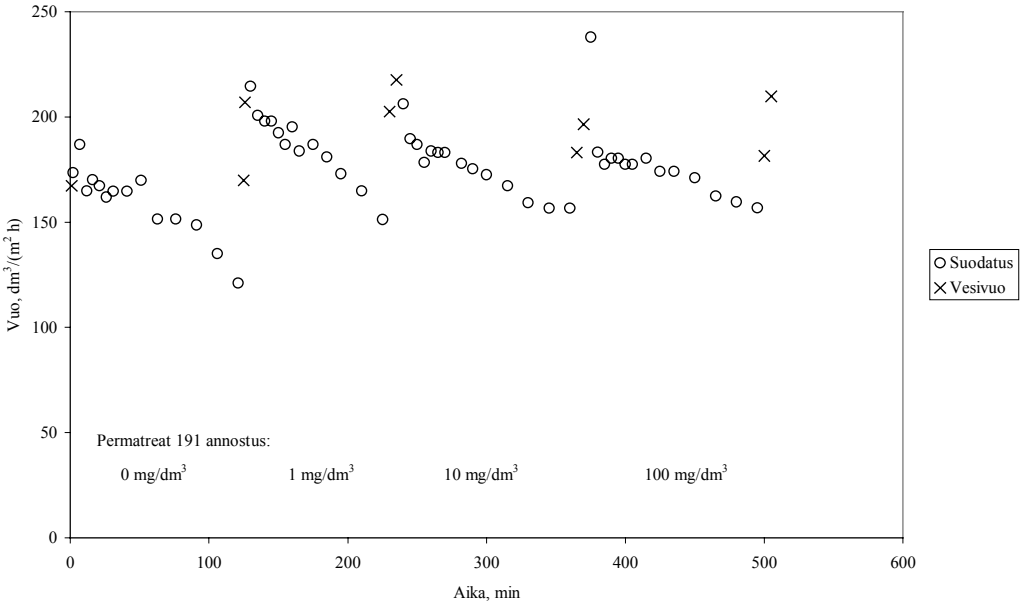
11.1.5 Antiskalanttikäsittelyn vaikutus VSEP-suodattimella

Koesarjan suodatuksissa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet ovat taulukossa XVIII.

Taulukko XVIII Kirkkaan suodoksen ominaisuudet ennen Lignoflok C 750-käsittelyä ja nanosuodatusta.

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Al}, ppm
237,5	0,33	1,22	4,78	1,13	0,72	9,94	2,97
c_{Ca}, ppm	c_{Na}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
20,9	251,1	12,58	471	80,6	1,87	0,042	

Vuo kokeen suodatusten aikana on esitetty kuvassa 74.

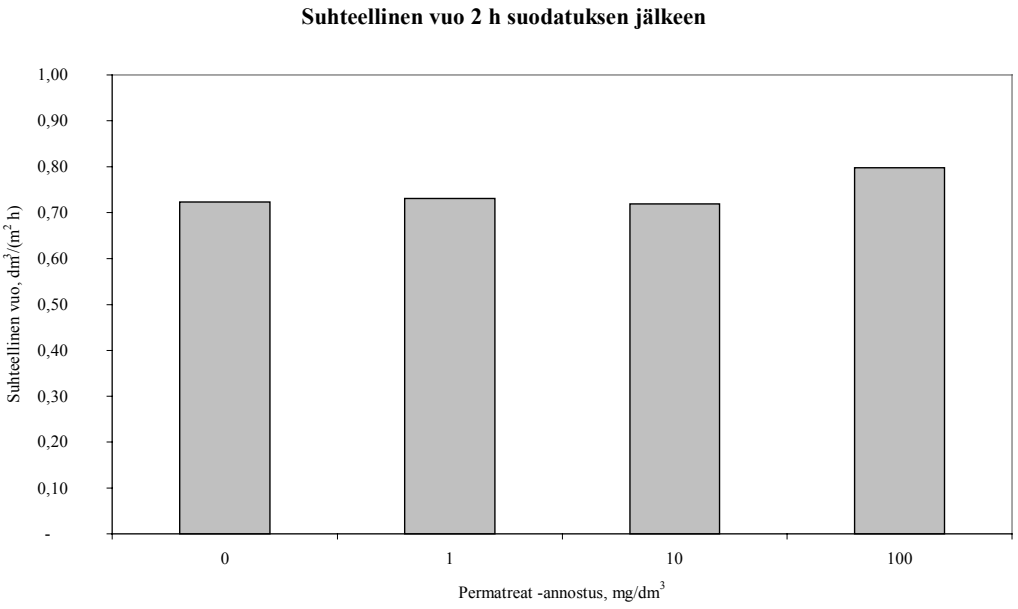


Kuva 74 Permatreat 191-lisäyksen vaikutus vuohon kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”). Kalvo pestiin suodatusten välillä Divos 100:lla (1 %). Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen pesun.

Kuvasta 74 nähdään, että kahdessa ensimmäisessä suodatuksessa ($c_{Permatreat\ 191}$ = 0 mg/dm^3 ja 1 mg/dm^3) vuo laski jyrkemmin kuin kahdessa seuraavassa suodatuksessa ($c_{Permatreat\ 191}$ = 10 mg/dm^3 ja 100 mg/dm^3). Tämä johtui ensisijaisesti syötön väkevöitymisnopeuksien eroista. Kahdessa ensimmäisessä suodatuksessa syötön lähtötilavuus oli 20 dm^3 ja kahdessa seuraavassa 50 dm^3. Syynä erilaisiin lähtötilavuuksiin oli kirkkaan suodoksen puute. Valtakunnallinen lakko pysäytti prosessit paperitehtaassa.

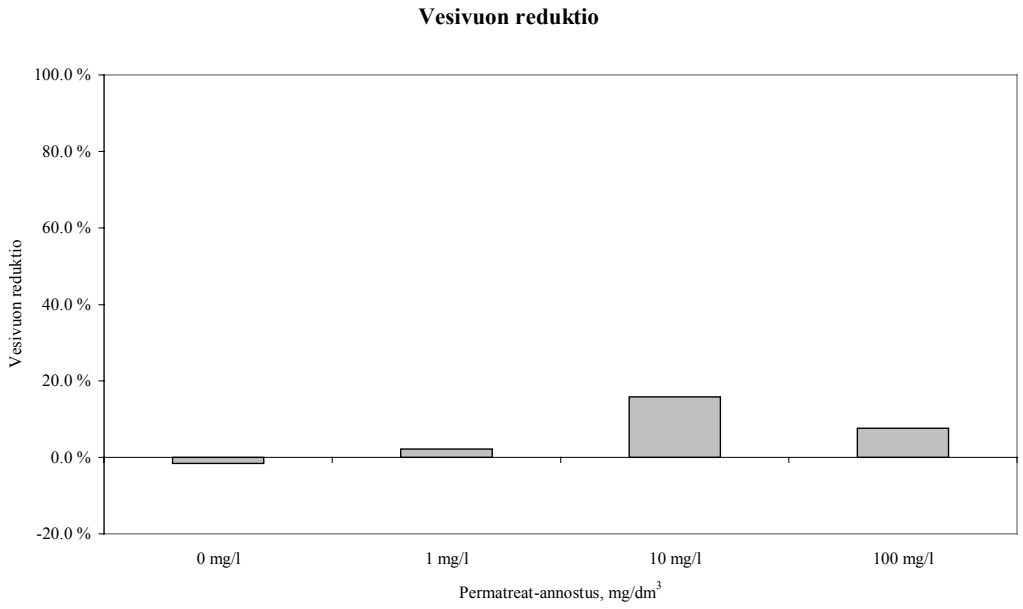
Ensimmäisessä suodatuksen viimeisessä mittauspisteessä vuo laski 70 %:iin ensimmäisestä mittauspisteestä. Toisessa suodatuksessa vastaava arvo oli 71 %. Kahdessa jälkimmäisessä suodatuksessa tämä arvo oli 75 %. Tulosten perusteella ei siis voida sanoa, että Permatreat 191 vaikuttaisi vuon alenemiseen. Tosin suodatusaika oli lyhyt ja lakosta johtuneet erikokoiset syöttötilavuudet ovat mahdollisia suuria virhelähteitä. Vuon alenemiseen on todennäköisesti eniten vaikuttanut kalvon pesuaineen (Divos 100) kalvoa modifioiva vaikutus. Kalvon vuon taso nousi pesujen vaikutuksesta. Mitä korkeammalle vuon taso ennen suodatusta oli, sitä nopeammin vuo aleni. Tämä johtui toimimisesta kriittisen vuon yläpuolella.

Suodatusten suhteelliset vuot ajan hetkellä 120 min ovat kuvassa 75. Tuloksista nähdään, että suhteelliset vuot olivat kolmessa ensimmäisessä suodatuksessa hieman yli 0,7 ja viimeisessä suodatuksessa 0,8. Tämän tuloksen mukaan suurin vuon alenemista estävä vaikutus oli suurimmalla eli 100 mg/dm^3:n Permatreat 191-annostuksella. Suhteelliseen vuohon suodatuksen lopussa vaikuttaa myös liuoksen väkevyys. Kahdessa ensimmäisessä suodatuksessa liuoksen väkevöitymisasteet olivat 3,57 ja 3,41. Kahdessa jälkimmäisessä suodatuksessa väkevöitymisasteet olivat 1,4 ja 1,45.



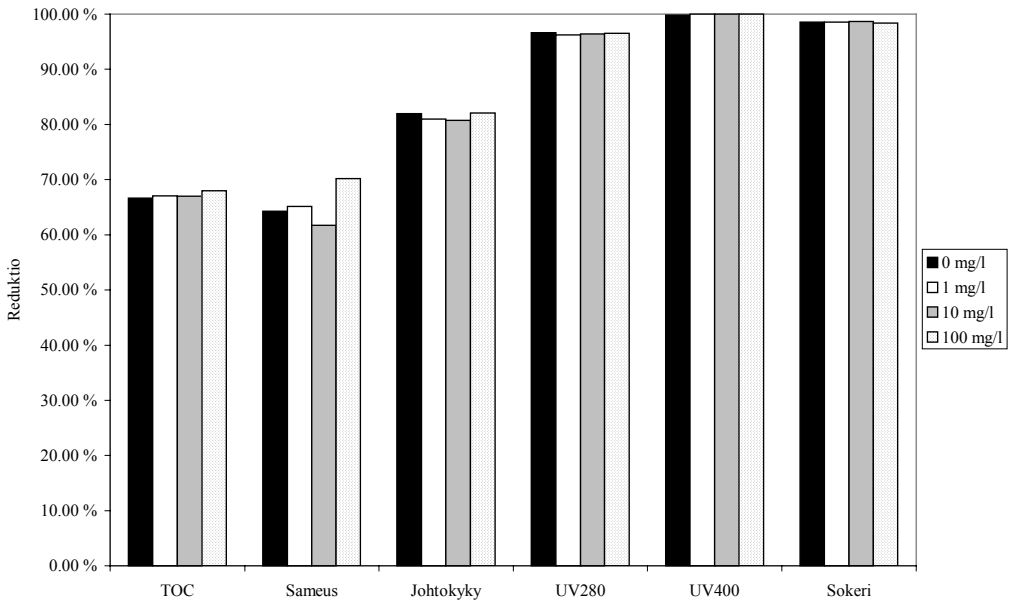
Kuva 75 Permatreat 191-lisäyksen vaikutus suhteelliseen vuohon suodatuksen lopussa. Kirkasta suodosta suodatettiin VSEP-suodattimella. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”).

Kuvassa 76 on suodatusten vesivuon reduktiot. Tuloksista nähdään, että ensimmäisessä suodatuksessa (ei Permatreat 191-lisäystä) vesivuon reduktio oli negatiivinen. Tämä voi johtua kalvon epästabiilisuudesta. Suurin vesivuon reduktio oli suodatuksessa, jossa Permatreat 191-annostus oli 10 mg/dm^3. Tällöin reduktio oli 16 %. Tämän voidaan sanoa johtuvan suuremmasta syöttöpanoksesta, jolloin syötettävä liuos sisälsi enemmän kalvoon adsorboituvia foulantteja. Korkeimmalla eli 100 mg/dm^3:n Permatreat 191-annostuksella vesivuon reduktio oli hieman vajaat 8 %. Tämän perusteella voidaan todeta Permatreat 191:n vähentävän kalvon likaantumista.



Kuva 76 Permatreat 191-lisäyksen vaikutus vesivuon reduktioon kalvosuodatuksessa. Kirkasta suodosta suodatettiin VSEP-suodattimella. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2.22 cm (7/8”).

Kuvassa 77 esitetään TOC-, sameus-, johtokyky-, sokeripitoisuuden sekä UV-adsorbanssireduktiot aallonpituuksilla 280 ja 400 nm.

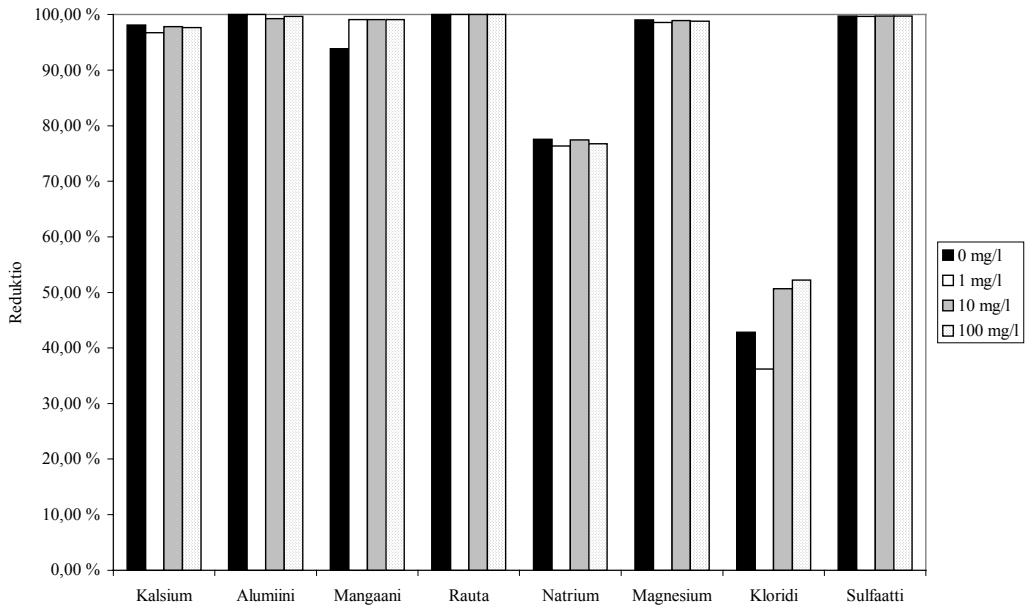


Kuva 77 Permatreat 191-lisäyksen vaikutus reduktioihin. Kirkasta suodosta suodatettiin VSEP-suodattimella. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatusolosuhteet olivat Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”). Kalvo pestiin suodatusten jälkeen Divos 100:lla (1 %).

Kuvasta 77 nähdään, että Permatreat 191-lisäyksellä oli erittäin pieni vaikutus TOC-reduktioon. Ilman Permatreat 191-lisäystä TOC-reduktio oli hieman alle 67 % ja suurimmalla Permatreat 191-annostuksella TOC-reduktio oli 68 %. Sameusreduktioissa päästään parhaimmillaan 70 % reduktioon suurimmalla PT191-annostuksella. Selvää vaikutusta sameuteen Permatreat 191:llä ei kuitenkaan tulosten mukaan ollut. Samoin johtokykyreduktioon Permatreat 191:llä ei ollut selvää vaikutusta. Suurin johtokykyreduktio 82 % saavutettiin ilman Permatreat 191-lisäystä ja suurimmalla annostuksella.

UV-adsorbansseissa 280 ja 400 nm aallonpituuksilla reduktiot olivat samassa järjestyksessä 96-97 % ja 100 %. Kemikaalikäsittelyllä ei ollut vaikutusta ko. reduktioihin. Myöskään sokeripitoisuuden reduktioon Permatreat 191-käsittelyllä ei ollut vaikutusta. Sokeripitoisuuden reduktiot olivat n. 98-99 %.

Ionien reduktiot ovat kuvassa 78.



Kuva 78 Permatreat 191-lisäyksen vaikutus ionireduktioihin. Kirkasta suodosta suodatettiin VSEP-suodattimella. Vesivuot määritettiin ennen ja jälkeen suodatuksen. Suodatuksessa käytettiin kalvona Desal-5 DL:ä. Suodatusolosuhteet olivat Suodatuksissa paine oli 15 bar, syötön lämpötila 47˚C ja amplitudi 2,22 cm (7/8”). Suodatusten jälkeen kalvo pestiin Divos 100:lla

Tuloksista nähdään, että mangaanin ja kloridin reduktioihin Permatreat 191-lisäyksellä oli reduktiota nostava vaikutus. Mangaanilla 94 %:n reduktio nousi kaikilla Permatreat 191:n annostuksilla 99 %:iin. Kloridilla 43 %:n reduktio nousi suurimmalla 100 mg/dm^3 annostuksella 52 %:iin. Permatreat 191 sitoo tulosten mukaan em. ioneja, jolloin ne eivät läpäise kalvoa. Muihin ionireduktioihin Permatreat 191:llä ei ollut nostavaa vaikutusta.

Permatreat 191:n vaikutus perustuu siis saostuvien aineiden liukoisuuden lisäämiseen. Kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa VSEP-suodattimella ei Permatreat 191:llä ollut suurta vaikutusta ionien sitojana. Suurin vaikutus oli kloridin reduktioon.

11.2 Pesukokeet

Kitosaanikoesarjaa lukuunottamatta kaikissa esikäsittelykokeissa käytettiin pesuaineena Divos 100:a. Kitosaanikoesarjan suodatusten kalvonpesuun käytettiin peretikkahappoa. Pesukokeissa Divos 100 käytettiin referenssipesuaineena, johon ADD-3 lisäaineen ja Divos 98 PE entsyymipohjaisen pesuaineen pesutehokkuutta verrattiin. Pesutehokkuutta mitattiin pesun jälkeisestä vesivuosta määritettynä vesivuon reduktiona. Taulukossa XIX ovat esikäsittelykokeiden suodatuksissa käytettyjen Divos 100 ja peretikkahapon pesutehokkuudet koesarjojen ensimmäisten suodatusten jälkeisissä pesuissa.

Taulukko XIX Pesuaineiden keskimääräiset pesutehokkuudet. Pesutehokkuudet määritetty pesun jälkeen määritettynä vesivuon reduktioina. Arvot määritetty koesarjojen ensimmäisistä suodatuksista, joissa ei ole käytetty esikäsittelyä.

Kalvo	Divos 100 (1 %)	Peretikkahappo, (0,4 ml/l)
Desal-5 DL	-9,1	-0,2
NTR-7450	27,8	56,6
C5	-3,0	-0,1

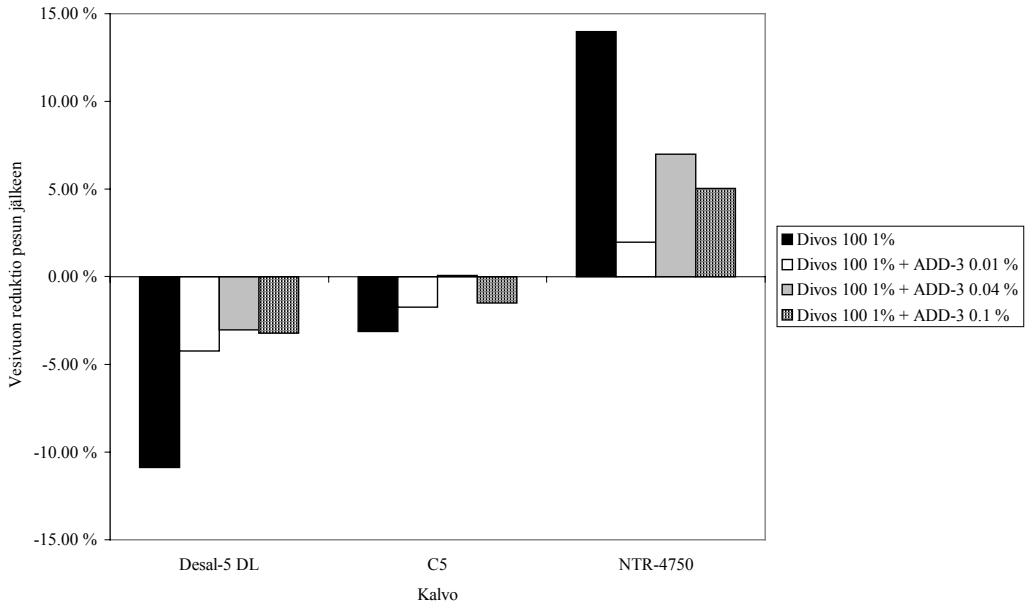
Taulukon XIX tulosten mukaan Divos 100:n 1 %:lla pesuliuoksella oli Desal-5 DL- ja C5-kalvoihin modifioiva vaikutus. Niiden vesivuot olivat pesun jälkeen korkeammat kuin ennen suodatusta. Peretikkahappopesulla Desal-5 DL- ja C5-kalvojen vesivuot palautuivat ennalleen. NTR-7450-kalvon likaantumiseen Divos 100 tehosi paremmin kuin peretikkahappo, mutta kumpikaan ei pystynyt paluttamaan vesivuota täydellisesti. Kokonaisen suodatussarjan aikana Divos 100:n pesun jälkeen määritetyt vesivuon reduktiot olivat C5:llä ja Desal-5 DL:llä negatiivisia, kun taas peretikkahappopesun jälkeiset vesivuon reduktiot olivat positiivisia kaikilla kalvoilla.

Taulukossa XX on esitetty koesarjan suodatuksissa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet. Koesarjassa tutkittiin pesuntehostaja ADD-3:n vaikutusta Divos 100:lla (1%-liuos) tehtyihin pesuihin.

Taulukko XX Pesukokeissa (Divos 100 1 % ja ADD3 pesuntehostaja) käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Na}, ppm
194,6	1,62	486,3	4,93	0,55	0,5	7,06	176
c_{Al}, ppm	c_{Ca}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
1,49	10,9	8,96	297,1	41	1,55	0,048	

Kuvassa 79 ovat vesivuon reduktiot pesujen jälkeen. Kuvan 82 tulosten mukaan ADD-3:sta oli hyötyä NTR-7450-kalvon pesussa. Ilman ADD-3:sta Divos 100-pesulla saavutettiin 14 % vesivuon reduktio. ADD-3-lisäyksellä vesivuon reduktio oli 2-7 %. Paras pesuteho eli 2 % vesivuoreduktio saavutettiin 0,01 %:n ADD-3-annostuksella. C5- ja Desal-5 DL-kalvojen pesutulos heikkeni ADD-3:sta käytettäessä pesuliuoksessa. Toisaalta pesutehokkuudet eivät olleet huonoja, koska vesivuot kasvoivat verrattuna ennen suodatusta mitattuihin arvoihin.



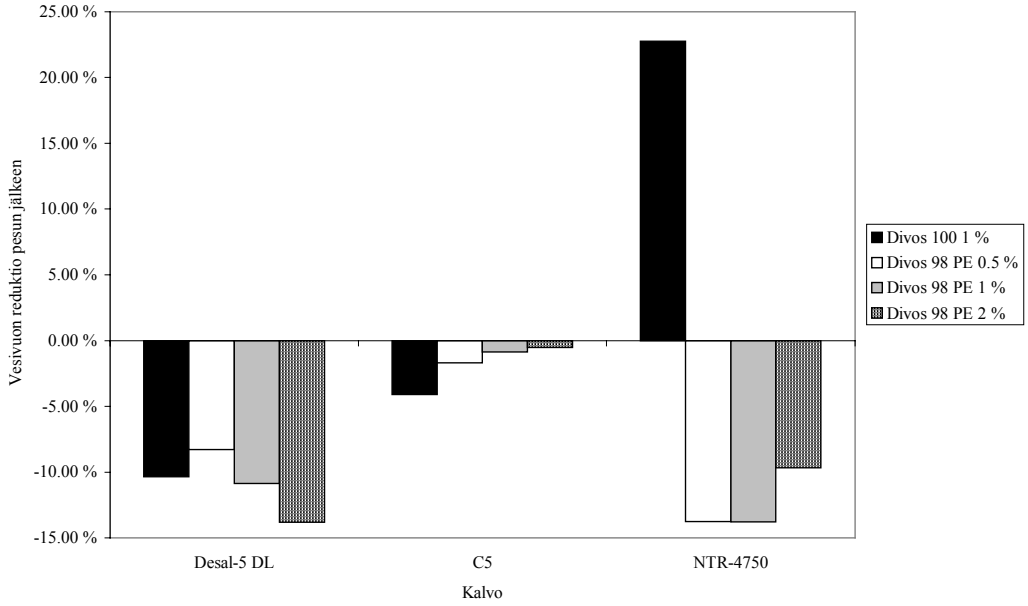
Kuva 79 Pesuntehostaja vaikutus pesutehoon. Kirkasta suodoksen suodatuksen jälkeen kalvojen pesuun käytettiin Divos 100 (1 %). Pesuntehostajana käytettiin ADD3:sta kolmella eri konsentraatiolla. Pesuliuoksen lämpötila oli 45˚C, paine oli alle 1 bar ja pesuaika oli 15 min.

Taulukossa XXI on esitetty Divos PE 98-pesuainekoesarjan suodatuksissa käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet.

Taulukko XXI Pesukokeissa (Divos PE 98) käytetyn kirkkaan suodoksen ominaisuudet.

TOC, ppm	Sameus, NTU	Johtokyky, µS/cm	pH, -	c_{Mn}, ppm	c_{Fe}, ppm	c_{Mg}, ppm	c_{Na}, ppm
361,2	23,9	983	4,66	0,94	1,1	12,4	425,5
c_{Al}, ppm	c_{Ca}, ppm	c_{Cl^-}, ppm	$c_{sulfaatti}$, ppm	c_{Sokeri}, ppm	UV_{280}, abs.	UV_{400}, abs.	
4,26	20,4	9,73	624	76,1	2,44	0,130	

Kuvassa 80 ovat Divos PE 98:lla suoritettujen pesukokeiden vesivuon reduktiot. Divos 98 PE käytettäessä pesun suoritus poikkesi Divos 100:lla tehdystä pesusta. Divos 98 PE:llä pesuaika oli 40 min, kun Divos 100:lla pesuaika oli 15 min. Pitempää pesuaikaa käytettiin, koska valmistajan ohjeet suosittelivat sitä. Kuvan 80 tuloksista nähdään, että Desal-5 DL-kalvon pesussa Divos 98 PE:lla saavutettiin korkeimmalla konsentraatiolla Divos 100:sta parempi pesutulos. Divos 100:lla (1 %-liuos) vesivuon reduktio oli -10 % ja Divos 98 PE:llä (2 %-liuos) vesivuon reduktio oli -14 %. Vesivuot olivat siis suurempia pesun jälkeen kuin ennen suodatusta.



Kuva 80 Entsyymipohjaisen pesuaineen (Divos 98 PE) konsentraation vaikutus pesutehoon. Pesu suoritettiin kalvoille, joilla oli suodatettu käsittelemätöntä kirkasta suodosta. Referenssipesuaineena käytettiin Divos 100 (1 %). Pesuliuoksen lämpötila oli 45˚C, paine oli alle 1 bar ja pesuaika Divos 98 PE:lla oli 40 min. Divos 100:lla pesuaika oli 15 min.

C5-kalvolla Divos 98 PE:n pesutehokkuudet olivat heikompia kuin Divos 100:lla, mutta vesivuon reduktiot olivat silti negatiivisia. NTR-7450:a pestessä Divos 98 PE:llä saavutettiin erittäin hyvä pesutulos. Divos 100:lla vesivuon reduktio oli 23 %, kun taas Divos 98 PE:llä saavutettiin -14 % reduktiot. Optimikonsentraatio Divos 98 PE:lle NTR-7450:a pestessä oli 0,5 %.

Molemmista koesarjoista määritettiin samat reduktiot kuin kolmikennosuodattimella tehdyissä koesarjojen suodatuksissa. Nämä on esitetty liitteessä II. Tulosten mukaan ADD3-koesarjan suodatuksissa C5-kalvolla kalsiumin reduktio nousi 1 %:sta 11 %:iin. Samoin samassa koesarjassa C5-kalvon sulfaattireduktio nousi suurimmalla ADD3-annostuksella 17 %:sta 30 %:iin. Muutoin ADD3-koesarjassa reduktioiden muutokset olivat selvästi pienempiä.

Divos 98 PE-koesarjan suodatuksissa C5-kalvolla johtokykyreduktio laski 17 %:sta 8 %:iin suurimmalla pesuainekonsentraatiolla. Saman kalvon kalsiumreduktio nousi suurimmalla pesuainekonsentraatiolla 7 %:ta 13 %:iin. NTR-7450-kalvolla Divos PE 98-koesarjan suurimmalla pesuainekonsentraatiolla kloridin reduktio tippui lähes 60 %:sta negatiiviseksi. Tähän on syynä joko täydellinen muutos kalvon ominaisuuksissa tai tulos on täysin virheellinen.

12 VIRHEARVIO

Mahdollisia virhelähteitä suodatuksissa olivat mittauslaitteiden virheet, jotka ovat aiheuttaneet virhettä vuon arvoihin. Itse suodatusolosuhteisiin vaikuttivat paineen ja virtausnopeuden tahattomat muutokset suodatusten aikana. Näytteenoton virhelähteitä olivat pääasiassa astiat, joihin permeaatti kerättiin. Astiat olivat avoimia, joten niihin saattoi kulkeutua epäpuhtauksia suodatuksen aikana. Analyyseihin virhettä mahdollisesti aiheutti näytteiden säilöntä. Permeaattinäytteissä pitoisuudet olivat alhaisia, jolloin analyysin sisältä varianssi oli korkeampi. Tämä aiheutti luotettavuuden vähenemisen ko. näytteiden tuloksiin.

13 YHTEENVETO

Työssä tutkittiin esikäsittelyn ja pesun vaikutusta paperikoneen kirkkaan suodoksen kalvosuodatuksessa. Suodatuksiin käytettiin kahta laboratoriomittakaavan kalvosuodatinta. Kolmikennoisella kalvosuodattimella suodatettiin samanaikaisesti kolmella eri kalvolla. Kalvoina käytettiin Desal-5 DL:ä, NTR-7450:ä ja C5:ä. VSEP-suodattimella kalvona käytettiin Desal-5 DL:ä. Esikäsittelyn vaikutusta kalvosuodatuksiin tutkittiin molemmilla suodattimilla. Pesuainekokeet tehtiin kolmikennoisella suodattimella. Esikäsittelyaineina käytettiin mikrokiteistä kitosaania, karboksimetyylisellulooosaa (CMC), selluloosa- ja puukuituja sekä kaupallista antiskalanttia.

Kitosaanikäsittelyllä oli vuon alenemista hidastavaa vaikutusta Desal-5 DL-kalvolla suodatettaessa. Viimeisessä mittauspisteessä vuo oli 93 %:a ensimmäisen mittauspisteen vuosta, kun kirkas suodos esikäsiteltiin 5 g/dm^3:n kitosaaniannostuksella. Ilman esikäsittelyä ko. arvo oli 85 %. Desal-5 DL-kalvon suodatuksiin esikäsittelyistä CMC-käsittelyillä oli myös vuon alentumista estävä vaikutus. Finnfix BDA-käsittelyssä viimeisen mittauspisteen vuo oli ensimmäisen mittauspisteen vuosta 87 %, kun annostuksena oli 2 g/dm^3. Ilman esikäsittelyä em. vuon aleneminen oli 79 %. Myös toisella CMC-laadulla oli vuota nostava vaikutus, mutta vaikutus oli pienempi.

C5-kalvolla vuon aleneminen oli pientä ilman esikäsittelyjäkin. Näin ollen esikäsittelyjen vaikutus oli pientä. Parhaiten C5-kalvon suodatuksissa vuon alenemiseen vaikuttivat kuidut. Ilman kuitukäsittelyä vuo suodatuksen lopussa oli 94 % suodatuksen alussa mitatusta vuosta. Lignoflok C 750-käsittely nosti em. arvon 98 %:iin. Arbocel BE 600-30:llä vaikutus oli pienempi. NTR-7450-kalvolla suodatettaessa vuon alenemista vähensivät Finnfix BDA ja kuidut. Parhaiten vaikuttivat Finnfix BDA, jolla vuo suodatuksen lopussa oli 67 % ensimmäisen mittauspisteen vuon arvosta. Ilman esikäsittelyä ko. arvo oli 42 %. Lignoflok C 750:llä vaikutus oli myös aika merkittävä. Ilman esikäsittelyä vuo suodatuksen lopussa oli 37 % suodatuksen alussa mitatusta vuosta ja 0,5 g/dm^3:n kuituannostuksella vastaavasti 50 %. Kitosaanikoesarjaa lukuunottamatta kaikilla kalvoilla vuon alenemiseen vaikutti myös käytetty pesuaine (Divos 100). Erityisesti Desal-5 DL:n tuloksiin sen merkitys oli erittäin todennäköinen. Suodatuksissa toimittiin Desal-5 DL:n kriittisen vuon yläpuolella. Kriittisen vuon yläpuolella suodattaminen edistää foulingia. Pesuaine nosti pesun jälkeistä vuon tasoa, jolloin koesarjojen edetessä pesuaineen vaikutus vuon alenemiseen kasvoi.

Orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden reduktioon esikäsittelyistä reduktiota nostavasti vaikutti kitosaanikäsittely, kun käytettiin Desal-5 DL- ja NTR-7450-kalvoja. Molemmissa optimiannostus TOC-reduktion kannalta oli 1 g/dm^3. Desal-5 DL-kalvon TOC-reduktio nousi em. kitosaaniannostuksella 75 %:sta 84 % ja vastaavasti NTR-7450-kalvon 69 %:sta 82 %:iin.

Ionireduktioihin C5-kalvolla merkittävimmät vaikutukset olivat kitosaanikäsittelyllä rauta- ja alumiinireduktioon sekä CMC-käsittelyillä mangaanin, magnesiumin, raudan ja kalsiumin reduktioihin. Paperikoneen ainetaseen kannalta haitallisen alumiinin reduktio nousi 1 g/dm^3:n kitosaanikäsittelyllä 50 %:sta 96 %:iin. Toisen haitallisen ionin, raudan, reduktio nousi 5 g/dm^3:n kitosaanikäsittelyllä 30 %:sta 55 %:iin. Finnfix 300-käsittely nosti mangaanin reduktiota 18 %:sta 69 %:iin 2 g/dm^3:n annostuksella. Finnfix BDA-käsittely nosti samalla annostuksella mangaanireduktion 14 %:sta 51 %:iin.

C5:n magnesiumreduktiota molemmat CMC-laadut nostivat, mutta Finnfix 300:n vaikutus oli suurempi. 2 g/dm^3:n Finnfix 300-annostuksella magnesiumreduktio nousi 9 %:sta 52 %:iin. Myös kalsiumin reduktioon CMC-käsittelyillä oli nostava vaikutus. Finnfix 300:n 2 g/dm^3:n annostus nosti kalsiumreduktion 4 %:sta 57 %:iin. Finnfix BDA-käsittely nosti samalla annostuksella reduktion 2 %:sta 44 %:iin. Raudan reduktioon nostavasti vaikutti Finnfix BDA. 2 g/dm^3:n annostus nosti C5-kalvon rautareduktion 35 %:sta 59 %:iin.

Desal-5 DL-kalvolla esikäsittelyt vaikuttivat nostavasti mangaanin, raudan, natriumin ja kloridin reduktioihin. Vaikutukset olivat pienempiä kuin C5-kalvolla, koska reduktiot olivat korkeammalla tasolla ilman esikäsittelyäkin. Kitosaani nosti mangaanin ja raudan reduktiot 1 g/dm^3:n annostuksella 90-95 %:n 100 %:iin. Natrium- ja kloridireduktiot nousivat 1 g/dm^3:n annostuksen kitosaanikäsittelyllä 81 %:sta 89 %:iin (natrium) ja 42 %:sta 53 %:iin (kloridi). Lisäksi Permatreat 191-käsittelyllä oli positiivista vaikutusta kloridin ja mangaanin reduktioihin. 100 mg/dm^3:n annostuksella kloridin reduktio nousi 43 %:sta 52 %:iin. Mangaanin reduktio nousi 94 %:sta 99 %:iin 1 mg/dm^3:n Permatreat 191-annostuksella.

NTR-7450-kalvon reduktioita nostava vaikutus oli vain kitosaanikäsittelyllä. Kitosaanikäsittely nosti raudan ja alumiinin reduktiot 0,1 g/dm^3:n annostuksella 90-95 %:n reduktiot 100 %:iin. Natriumreduktiota 1 g/dm^3:n kitosaaniannostus nosti 77 %:sta 87 %:iin.

Käytetyistä pesuaineista peretikkahappo oli käyttökelpoista vain Desal-5 DL-kalvolle. Se oli ainoa kalvo, jonka vesivuo ei pienentynyt koesarjan suodatusten aikana suuressa määrin. Divos 100:lla oli pesukokeissa Desal-5 DL- ja C5-kalvojen vesivuota lisäävä vaikutus. Desal-5 DL:n keskimääräinen vesivuon reduktio oli -9 % ja C5:n em. reduktio oli -3 %. NTR-7450:llä Divos 100:n vesivuon reduktio oli n. 15-30 %. Pesuaineesta riippuva peseytyvyys johtuu NTR-7450:n hydrofobisuudesta ja ennen kaikkea suuresta huokoisuudesta.

Pesuntehostaja ADD3:sta käytettiin 1%:n Divos 100:n kanssa. Hydrofiilisten C5- ja Desal-5 DL-kalvojen vesivuot kasvoivat pesujen jälkeen. Pesuntehostajan käyttö vähensi vesivuon kasvua. NTR-7450:llä ADD3 paransi pesutehoa. Pienin vesivuon reduktio, 2 %, saavutettiin pienimmällä ADD3-konsentraatiolla (0,01%).

Entsyymipohjainen Divos PE 98:lla oli selvästi parhain pesuteho. Se nosti vesivuota enemmän kuin Divos 100 käytettäessä Desal-5 DL ja NTR-7450-kalvoja. Suurimmalla konsentraatiolla Divos PE 98:lla saavutettiin -14 % vesivuon reduktio Desal-5 DL:llä. NTR-7450-kalvonpesussa Divos PE 98:n optimikonsentraatio oli 0,5 %, jolla saavutettiin -14 %:n vesivuon reduktio. Divos PE 98 siis pesi hydrofobisen ja huokoisen NTR-7450-kalvon tehokkaasti. Lisäksi se nosti vesivuota. Ainoa mahdollinen haitta voi olla kloridireduktion pienentyminen. Toiseksi suurimman konsentraation jälkeisessä suodatuksessa kloridin reduktio oli muuttunut negatiiviseksi. Mikäli analyysitulos ei ole virheellinen, tämä sulkenee pois Divos PE 98:n käytön NTR-7450-kalvon pesun pitkäaikaisessa käytössä. Tämä edellyttäen, että suodatuksen jälkeen ei ole kloridin poistoprosessia.

Millään käytetyistä esikäsittelyaineista ei ollut halutunlaista suurta vuon alenemista estävää vaikutusta. Parhaiten vuon alenemista ehkäisivät kitosaani-, CMC- ja kuitu-käsittelyt Desal-5 DL-kalvon suodatuksissa. Mahdollisia lisäkokeita ko. aineilla voitaisiin tehdä suuremmilla annostuksilla (kitosaani ja CMC) ja erilaisilla laaduilla (kitosaani, CMC ja kuidut). Kitosaanikäsittelyssä suurempaa annostusta voisi kokeilla. Samalla täytyisi suunnitella esikäsittely- ja suodatusprosessi sellaiseksi, ettei suodatus

häiriintyisi kitosaanista. CMC-tuotteita olisi mahdollista kokeilla erilaisilla laaduilla, sillä kahdessa käytetyssä laadussa oli selviä eroja. Myös kuiduilla oli VSEP-suodatuksissa 0,1 g/dm^3:n annostuksilla havaittavissa vuon stabiloitumista tietylle tasolle. Näin ollen pidempi suodatusjakso VSEP-suodattimella kuitukäsitellylle (em. konsentraatiolla) kirkkaalle suodokselle on suositeltavissa.

Reduktioihin esikäsittelyt vaikuttivat pääasiassa C5-kalvolla suodatettaessa. Tämä johtui sekundaarikerroksen muodostumisesta, joka sitoi ioneja ja orgaanista ainetta. Muut kalvot pidättivät pienemmän huokoskoon omaavina em. komponentit ilman esikäsittelyä, jolloin syntyvällä kerroksella ei ole vaikutusta reduktioihin.

Pesukokeissa käytetyistä aineista referenssipesuaine Divos 100 oli tehokas pesuaine Desal-5 DL- ja C5-kalvoille. Entsyymipohjaisen Divos PE 98:n mahdollinen kloridireduktiota heikentävän ominaisuuden varmistaminen vaatii lisäkokeita.

LÄHDELUETTELO

1 Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1992, 281-311

2 Zhu, X., Elimelech, M., Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanism, *Environmental Science and Technology,* **31**(1997)12, 3654-3662

3 Kuparinen, A., Kalvosuodatusten tehostaminen kemikaalikäsittelyn avulla, diplomityö, LTKK, kemiantekniikan osasto, 1997

4 Jönsson, A.-S., Concentration polarization and fouling during ultrafiltration of colloidal suspensions and hydrophobic solutes, *Separation Science and Technology,* **30**(1995)2, 301-312

5 Song, L., Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanism and modeling of membrane fouling, *Journal of Membrane Science,* **139**(1998), 183-200

6 Jönsson, A.-S., Trägårdh, G., Fundamental principles of ultrafiltration, *Chemical Engineering and Processing,* **27**(1990)2, 67-81

7 Nuortila-Jokinen, J., Kuparinen, A., Nyström, M., Tailoring an economical membrane process for internal purification in the paper industry, *Desalination*, **119**(1998), 11-19

8 Hong, S., Elimelech, M., Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science,* **132**(1997), 159-181

9 Jönsson, A.-S., Lindau, J., Wimmerstedt, R., Brinck, J., Jönsson, B., Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction of a polyethersulphone ultrafiltration membrane, *Journal of Membrane Science,* **135**(1997), 117-128

10 Upton, B.H., Krishnagopalan, G.A., Abubakr, S., Deinking flexographic newsprint: using ultrafiltration to close the water loop, *Tappi Journal,* **80**(1997)2, 155-164

11 Nuortila-Jokinen, J., Choice of optimal membrane processes for economical treament of paper machine clear filtrate, Doctoral Thesis, Research Papers 58, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1997

12 Cho., J., Amy, G., Pellegrino, J., Yoon, Y., Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization, *Desalination,* **118**(1998), 101-108

13 Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., The effect of colloid stability on membrane fouling, *Desalination,* **118**(1998), 143-152

14 Mänttäri, M., Fouling management and retention in nanofiltration of integrated paper mill effluents, Doctoral thesis, Acta Universitatis Lappeenrantaensis 78, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1999

15 Nyström, M., Nuortila-Jokinen, J., Current trends in membrane technology, *Kemia-Kemi,* **23**(1996)8, 663-672

16 Valmet Flootek Oy:n sähköinen yritys- ja tuote-esittely [viitattu: 27.4.2000], Saatavissa: http://www.valmetflootek.com/membrane.html

17 New Logic Int. Inc sähköinen yritys- ja tuote-esittely [viitattu: 27.4.2000], Saatavissa: http://www.vsep.com/techpage3.htm

18 Mänttäri, M., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M., Influence of filtration conditions on the performance of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent, *Journal of Membrane Science,* **137**(1997), 187-199

19 Mänttäri, M., Martin H., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M., Using a spiral wound nanofiltration element for the filtration of paper mill effluents; pretreatment and fouling, *Advances Environmental Research*, **3**(1999)2, 202-214

20 Mänttäri, M., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M., Evaluation of nanofiltration membranes for filtration of paper mill total effluent, *Filtration & Separation,* **34**(1997)3, 275-280

21 Reiss, C.R., Taylor, J.S., Robert, C., Surface water treatment using nanofiltration – pilot testing results and design considerations, *Desalination,* **125**(1999), 97-112

22 Wilbert, M.C., Pellegrino, J., Zydney, A., Bench-scale testing of surfactant-modified reverse osmosis/nanofiltration membranes, *Desalination,* **115**(1998), 15-32

23 Chen, V., Fane, A.G., Fell, C.J.D., The use of anionic surfactants for reducing fouling of ultrafiltration membranes: their effects and optimization, *Journal of Membrane Science,* **67**(1992), 249-261

24 Lee, S., Kim, J., Lee, C.-H., Analysis of $CaSO_4$ scale formation mechanism in various nanofiltration modules, *Journal of Membrane Science,* **163**(1999), 63-74

25 Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions, *Desalination,* **118**(1998), 109-122

26 Baker, J.S., Dudley, L.Y., Biofouling in membrane systems – a review, *Desalination,* **118**(1998), 81-90

27 Alawadhi, A.A., Pretreatment plant design – key to a successful reverse osmosis desalination plant, *Desalination,* **110**(1997), 1-10

28 Redondo, J.A., Lomax, I., Experiences with the pretreatment of raw water with high fouling potential for reverse osmosis plant using FILMTEC membranes, *Desalination,* **110**(1997), 167-182

29 Trägårdh, G., Membrane cleaning, *Desalination*, **71**(1989), 325-335

30 Riedl, K., Girard, B., Lencki, R.W., Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification, *Journal of Membrane Science,* **139**(1998), 155-166

31 Heng, M.H., Glatz, C.E., Flux enchancement in hollow fiber ultrafiltration for the recovery of acid cheese whey precipitates, *Biotechnology Progress,* **6**(1990), 129-134

32 Carlsson, D.J., Dal-Cin, M.M., Black, P., Lick, C.N., A surface spectroscopic study of membranes fouled by pulp mill effluent, *Journal of Membrane Science,* **142**(1998), 1-11

33 Taniguchi, Y., An overview of pretreatment technology for reverse osmosis desalination plants in Japan*, Desalination,* **110**(1997), 21-36

34 Shorrock, C.J., Bird, M.R., Membrane cleaning: chemically enhanced removal of deposits formed during yeast cell harvesting, *Trans IchemE*, **76 part C**(1998), 30-38

35 Waite., T.D., Schäfer, A.I., Fane, A.G., Heuer, A., Colloidal fouling of ultrafiltration membranes: Impact of aggregate structure and size, *Journal of Colloid and Interface Science,* **212**(1999), 264-274

36 Butt, F.H., Rahman, F., Baduruthamal, U., Identification of scale deposits through membrane autopsy, *Desalination,* **101**(1995), 219-230

37 Ning, R.Y., Operational characteristics of reverse osmosis process chemistry, *Ultrapure Water,* **16**(1999)4, 39-42

38 De Pinho, M.N., Geraldes, V.M., Rosa, M.J., Afonso, M.D., Figueira, H., Taborda, F., Almeida, G., Ganho, R., Creusen, R., Hanemaaijer, J., Gaeta, S., Amblard, P., Gavach, C., Guizard, C., Water recovery from bleached pulp effluents, *Tappi Journal,* **79**(1996)12, 117-124

39 Maartens, A., Swart, P., Jacobs, E.P., Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter, *Journal of Membrane Science,* **163**(1999), 51-62

40 Maartens, A., Swart, P., Jacobs, E.P., Enzymatic cleaning of ultrafiltration membranes fouled in wool-scouring effluent, *Water SA,* **24**(1998)1, 71-76

41 Jacobs, E.P. Swart, P., Brouckaert, C.J., Hart, O.O., Membrane performance restoration. I: Abattoir process streams, cleaning regimes for UF membranes, *Water SA,* **19**(1993)2, 127-132

42 Maartens, A., Swart, P., Jacobs, E.P., An enzymatic approach to the cleaning of ultrafiltration membranes fouled in abattoir effluent, *Journal of Membrane Science,* **119**(1996), 9-16

43 Ruohomäki, K., Väisänen, P., Metsämuuronen, S., Kulovaara, M., Nyström, M., Characterization and removal of humic substances in ultra- and nanofiltration, *Desalination,* **118**(1998), 273-283

44 Flemmig, H.-C., Schaule, G., Griebe, T., Schmitt, J., Tamachkiarowa, A., Biofouling – the Achilles heel of membrane processes, *Desalination,* **113**(1997), 215-225

45 Speth, T.F., Summers, R.S., Gusses, A.M., Nanofiltration foulants from a treated surface water, *Environmental Science and Technology,* **32**(1998)22, 3612-3617

46 Chakravorty, B., Layson, A., Ideal feed pretreatment for reverse osmosis by continuos microfiltration, *Desalination,* **110**(1997), 143-150

47 Rautenbach, R., Linn, T., High-pressure reverse osmosis and nanofiltration, a "zero discharge" process combination for the treatment of waste water with severe fouling/scaling potential, *Desalination,* **105**(1996), 63-70

48 Altman, M., Semiat, R., Hasson, D., Removal of organic foulants from feed waters by dynamic membranes, *Desalination,* **125**(1999), 65-75

49 Miller, J.W., O'Neill, J.J., Reitz, R.L., Use of chelating agents in water desalination, patentti, EP0140519, 1985

50 Amjad, Z., Masler III, W.F., Compositions containing phosphonalkane carboxylic acid for scale inhibition, patentti, EP0311070, 1989

51 Jaffer, A.E., The application of a novel chemical treatment program to mitigate scaling and fouling in reverse osmosis units, *Desalination,* **96**(1994), 71-79

52 Low, K.C., Koskan, L.P., Synthetic polyaspartic acid and its uses, *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering,* **69**(1993), 253-254

53 Bolto, B.A., Soluble polymers in water purification*, Progress in Polymer Science,* **20**(1995), 987-1041

54 Xiao, H., Pelton, R., Hamielec, A., Retention mechanism for two-component systems based on phenolic resins and PEO or new PEO-copolymer retention aids, *Journal of Pulp and Paper Science,* **22**(1996)12, J475-J485

55 van de Ven, T.G.M., Alince, B., Association-induced polymer bridging: new insights into the retention of fillers with PEO, *Journal of Pulp and Paper Science,* **22**(1996)7, J257-J263

56 van de Ven , T.G.M., Mechanism of fines and filler retention with PEO/cofactor dual retention aid systems, *Journal of Pulp and Paper Science,* **23**(1997)9, J447-J451

57 Pelton, R., Xiao, H., Brook, M.A., Hamielec, A., Flocculation of polystyrene latex with mixtures of poly(*p*-vinylphenol) and poly(ethylene oxide), *Langmuir,* **12**(1996)24, 5756-5762

58 Huang, C., Chen, S., Pan, J.R., Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles, *Water Research,* **34**(2000)3, 1057-1062

59 Gomoiu, I., Catley, B.J., Properties of a kaolin-flocculating polymer elaborated by *Byssochlamys nivea*, *Enzyme and Microbial Technology,* **19**(1996), 45-49

60 Bogliolo, M., Bottino, A., Capannelli, G., De Petro, M., Servida, A., Pezzi, G., Vallini, G., Clean water recycle in sugar extraction process: performance analysis of reverse osmosis in the treatment of sugar beet press water, *Desalination,* **108**(1996), 261-271

61 Thompson, J.A, Jarvinen, G, Using water-soluble polymers to remove dissolved metal ions, *Filtration & Separation,* **36**(1999)5, 28-32

62 Smith, B.F., Robison, T.W., Water-soluble polymers for recovery of metal ions from aqueous streams, patentti, US5766478, 1998

63 Seo, G.T., Suzuki, Y., Ohgaki, S., Biological powdered activated carbon (BPAC), microfiltration for wastewater reclamation and reuse, *Desalination,* **106**(1996), 39-45

64 Karanfil, T., Schlautman, M.A., Kilduff, J.E., Weber jr, W.J, Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon. 2. Influence of dissolved oxygen, *Environmental Science and Technology,* **30**(1996)7, 3225-3233

65 Karanfil, T., Kitis., M., Kilduff, J.E., Wigton, A., Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 2. Natural organic matter, *Environmental Science and Technology,* **33**(1999)18, 3225-3233

66 Brasquet, C., Le Cloirec, P., Effects of activated carbon cloth surface on organic adsorption in aqueous solutions. Use of statistical methods to describe mechanism, *Langmuir,* **15**(1999)18, 5906-5912

67 Takatsuji, W., Yoshida, H., Adsorption of organic acids on polyaminated highly porous chitosan: Equilibria, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **37**(1998)4, 1300-1309

68 Chen, L.A., Carbonell, R.G., Serad, G.A., Recovery of proteins and other biological compounds from food processing wastewaters using fibrous materials and polyelectrolytes, *Water Research,* **34**(2000)2, 510-518

69 Grondin, G., Sain, M.M., Daneault, C., Zeolite microparticles in flotation deinking and their effect on system closure, *Pulp & Paper Canada,* **100**(1999)8, 46-50

70 dos Santos, S.B., Assi, V.V., de Figueiredo, G.V.G., Solving the fouling problems in the RO system at Aracruz pulp mill, *Ultrapure Water,* **16**(1999)6, 29-36

71 Li, D., Ma, M., Nanoporous polymers: New nanosponge absorbent media, *Filtration & Separation,* **36**(1999)10, 26-28

72 Blanchard, A.P., Bird, M.R., Wright, S.J.L., Peroxygen disinfection of *pseudomonas aeruginosa* biofilms on stainless steel discs, *Biofouling,* **13**(1998)3, 233-253

73 Tran-Ha, M.H., Wiley, D.E., The relationship between membrane cleaning efficiency and water quality, *Journal of Membrane Science,* **145**(1998), 99-110

74 Coolbear, T., Monk, C., Peek, K., Morgan, H.W., Daniel, R.M., Laboratory-scale investigations into the use of extremely thermophilic proteinases for cleaning ultrafiltration membranes fouled during whey processing, *Journal of Membrane Science,* **67**(1992), 93-101

75 Amjad, Z., Advances in membrane cleaners for reverse osmosis systems, *Ultrapure Water,* **6**(1989)6, 38-42

76 Ebrahim, S., El-Dessouky, H., Evaluation of commercial cleaning agents for seawater reverse osmosis membranes, *Desalination,* **99**(1994), 169-188

77 Bartlett, M., Bird, M.R., Howell, J.A., An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model, *Journal of Membrane Science,* **105**(1995), 147-157

78 Bird, M.R., Bartlett, M., CIP optimisation for the food industry: relationships between detergent concentration, temperature and cleaning time, *Trans IchemE,* **73 part C**(1995), 63-70

79 Muñoz-Aguado, M.J., Wiley, D.E., Fane, A.G., Enzymatic and detergent cleaning of a polysulfone ultrafiltration membrane fouled with BSA and whey, *Journal of Membrane Science,* **117**(1996), 175-187

80 Sayed Razavi, S.K., Harris, J.L., Sherkat, F., Fouling and cleaning of membranes in the ultrafiltration of the aqueous extract of soy flour, *Journal of Membrane Science,* **114**(1996), 93-104

81 Kumar, C.G., Tiwari, M.P., Use of alkaline proteases for ultrafiltration membrane cleaning, *Biotechnology Techniques,* **13**(1999), 235-238

82 Fremont, H.A., Agar, R.C., Bray, J.W., Marquart, G.W., Membrane cleaning process, patentti, US4740308, 1988

83 Bird, M.R., Espig, S.W.P., Cost optimisation of dairy cleaning in place (CIP) cycles*, Trans IchemE,* **72 part C**(1994), 17-20

84 Wang, X.-L., Tsuru, T., Nakao, S., Kimura, S., the electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science,* **135**(1997), 19-32

85 Majewska-Nowak, K., Kabsch-Korbutowicz, M., Winnicki, T., Salt effect on the dye separation by hydrophilic membranes, *Desalination,* **108**(1996), 221-229

86 Fu, P., Ruiz, H., Lozier, J., Thompson, K., Spangenberg, C., A pilot study on groundwater natural organics removal by low-pressure membranes, *Desalination,* **102**(1995), 47-56

LIITELUETTELO

LIITE I Suodatusdata

LIITE II Analyysitulokset ja niistä lasketut reduktiot