

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

LUT Kemia

Kandidaatintyö

**POLYMEERIKALVOJEN HAPONKESTÄVYYS
BIOJALOSTAMOPROSESSISSA**

Emmi Kallio

SYMBOLILUETTELO

| | | |
|-------|---------------------------------|--|
| J_m | permeaattivuo, | $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ |
| P | permeabiliteetti, | $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ |
| PWP | puhtaan veden permeabiliteetti, | $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ |
| R | retentio, | % |

Lyhenteet

| | |
|------------------------|--|
| CA | selluloosa-asettaatti, <i>engl.</i> cellulose acetate |
| CTAB | setyylitrimetyyliammoniumbromidi, <i>engl.</i> cetyl trimethylammonium bromide |
| EDTA | etyleenidiamiinitetraetikkahappo, <i>engl.</i> ethylenediaminetetraacetic acid |
| FTIR | infrapunaspektroskopia, <i>engl.</i> Fourier Transform Infrared Spectroscopy |
| KOH | kaliumhydroksidi, <i>engl.</i> potassium hydroxide |
| NaOH | natriumhydroksidi, <i>engl.</i> sodium hydroxide |
| NF | nanosuodatus, <i>engl.</i> nanofiltration |
| NH_4OH | ammoniumhydroksidi, <i>engl.</i> ammonium hydroxide |
| MgSO_4 | magnesiumsulfaatti, <i>engl.</i> magnesium sulfate |
| PA | polyamidi, <i>engl.</i> polyamide |
| PAN | polyakrylinitriili, <i>engl.</i> polyacrylonitrile |
| PES | polyeetterisulfoni, <i>engl.</i> polyethersulfone |
| PP | polypropeeni, <i>engl.</i> polypropene |
| PS | polysulfoni, <i>engl.</i> polysulfone |
| PVDF | polyvinyliideenifluoridi, <i>engl.</i> polyvinylidene fluoride |
| RC | regeneroitu selluloosa, <i>engl.</i> regenerated cellulose |
| SDS | natriumlauryylisulfaatti, <i>sodium dodecyl sulphate</i> |
| SEM | pyyhkäisyelektronimikroskooppi, <i>engl.</i> scanning electron microscope |
| UF | ultrasuodatus, <i>engl.</i> ultrafiltration |

SISÄLLYS

| | | |
|----|---|-----------|
| 1 | Johdanto..... | 2 |
| | KIRJALLISUUSOSA..... | 3 |
| 2 | Kalvosuodatus happamissa oloissa..... | 3 |
| 3 | Happamissa oloissa käytetyt kalvomateriaalit..... | 7 |
| | 3.1 Polysulfoni- ja polyeetterisulfonikalvot..... | 8 |
| | 3.2 Selluloosakalvot..... | 9 |
| | 3.3 Polyamidikalvot..... | 10 |
| 4 | Kalvojen kemiallinen puhdistus..... | 10 |
| | 4.1 Pesuaineet..... | 11 |
| | 4.2 Pesuprosessit..... | 12 |
| 5 | Happamat pesuaineet..... | 13 |
| 6 | NF 270-kalvo..... | 16 |
| | KOKEELLINEN OSA..... | 20 |
| 7 | Työn tarkoitus..... | 20 |
| 8 | Menetelmät ja materiaalit..... | 20 |
| 9 | Työn suoritus..... | 22 |
| 10 | Tulokset ja tulosten tarkastelu..... | 23 |
| 11 | Yhteenveto..... | 31 |
| | KIRJALLISUUS..... | 33 |

1 Johdanto

Ultra-, nano- ja mikro-suodatuksessa käytetyt kalvot valmistetaan eri materiaaleista, joista yleisimmät ovat polymeerejä. Käytetyt polymeerit ovat esim. selluloosa, polyamidit, polysulfoni, polyeetterisulfoni ja polypropeeni. Polymeerien lisäksi kalvoja valmistetaan epäorgaanisista, keraamisista materiaaleista. Yhä yleistyvää on, että kalvot ovat komposiittikalvoja eli ne koostuvat useista komponenteista tai useista kerroksista, joilla on erilainen rakenne. Suodatuskalvolta vaadittavia ominaisuuksia ovat hyvä selektiivisyys, korkea permeabiliteetti sekä hyvä lämmön-, kemikaalien ja mekaanisen rasituksen kestävyys. /1,2/

Ultra- ja nanosuodatuskalvoja voitaisiin hyödyntää sellutehtaiden yhteydessä sijaitsevilla biojalostamoissa. Näissä prosesseissa voitaisiin kalvojen avulla erottaa esim. hemiselluloosia, uuteaineita sekä ligniinin tyyppisiä yhdisteitä. Olosuhteet prosesseissa ovat kuitenkin vaativat: lämpötilat ja paineet ovat korkeat sekä liuokset voivat olla voimakkaasti happamia tai emäksisiä. Tarvitaan siis tietoa kalvojen kestävydestä äärioloissa.

Työn kirjallisuusosassa käydään läpi happamissa olosuhteissa tapahtuvia kalvosuodatusprosesseja sekä niissä käytettyjä kalvomateriaaleja. Lisäksi esitellään kalvojen puhdistukseen käytettyjä pesukemikaaleja sekä -menetelmiä. Erityisesti kiinnitetään huomiota kokeellisessa osassa käytetyn NF 270-kalvon käyttäytymiseen happamissa olosuhteissa.

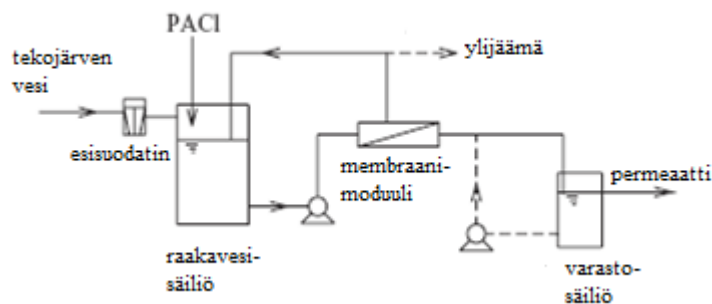
Kokeellisessa osassa suoritettiin koesarja, jossa kalvoa rasitettiin happamalla pesuaineilla. Tarkoituksena oli mallintaa käyttöä äärioloissa. Kalvon erotusominaisuuksien muutoksia havainnointiin suola- sokeri- liuoksen avulla. Kalvon fysikaalisia ja kemiallisia muutoksia tutkittiin FTIR-, kontaktikulma- sekä paksuusmittauksilla.

KIRJALLISUUSOSA

2 Kalvosuodatus happamissa oloissa

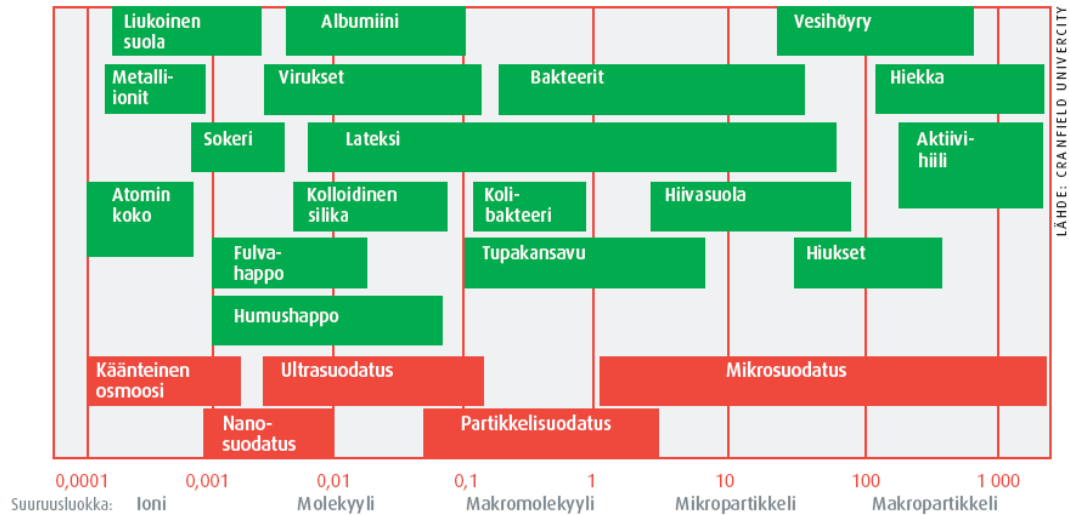
Polymeerikalvoja käytetään laajalti eri teollisuuden aloilla erilaisissa erotusprosesseissa. Happamissa olosuhteissa suoritettuja kalvosuodatusprosesseja käytetään esim. veden käsittelyssä, biojalostamoissa, paperi- ja selluteollisuudessa, elintarviketeollisuudessa ja metalliteollisuudessa.

Veden käsittelyssä kalvotekniikkaa hyödynnetään sekä jäteveden puhdistuksessa että juomaveden puhdistuksessa. Kuvassa 1 on esitetty eräs veden puhdistusprosessi, joka suoritetaan kalvotekniikkaa käyttäen. Kalvosuodatuksella voidaan vedestä poistaa näkyviä epäpuhtauksia, veteen liuenneita aineita sekä suoloja. Suolan poisto merivedestä on yksi yleisimmin kalvotekniikalla suoritettava veden käsittelyprosessi. Kuvassa 2 onkin esitetty erityyppisten kalvoprosessien erottamat partikkelit ja niiden koko. Kalvot myös estävät mikrobien pääsyn juomaveteen, joten kalvotekniikalla voidaan osittain korvata desinfiointi. Kalvoilla on mahdollista erottaa suuria määriä orgaanista ainetta, mutta huokosten tukkeutuminen ja foulaantuminen on kuitenkin suuri ongelma. Sen vuoksi kalvot vaativat kemiallista puhdistusta tai puhdistettava vesi on esikäsiteltävä. Kalvojen puhdistukseen ja veden esikäsittelyyn voidaan käyttää happoja, joten kalvot joutuvat näissä prosesseissa happamiin olosuhteisiin. /3/



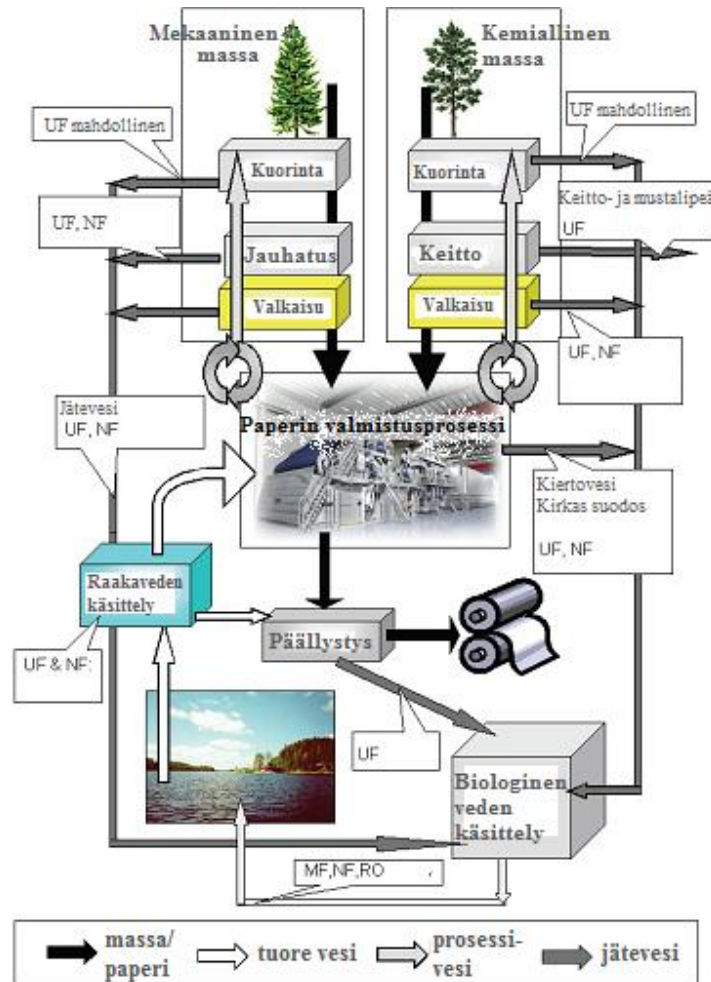
Kuva 1. Virtauskaavio ultrasuodatuksella toteutettavasta veden puhdistuksesta. /4/

MEMBRAANIPROSESSIT JA PARTIKKELEIDEN KOKO Oulun jätevedenpuhdistamossa



Kuva 2. Membraaniprosessit ja partikkeleiden koko. /3/

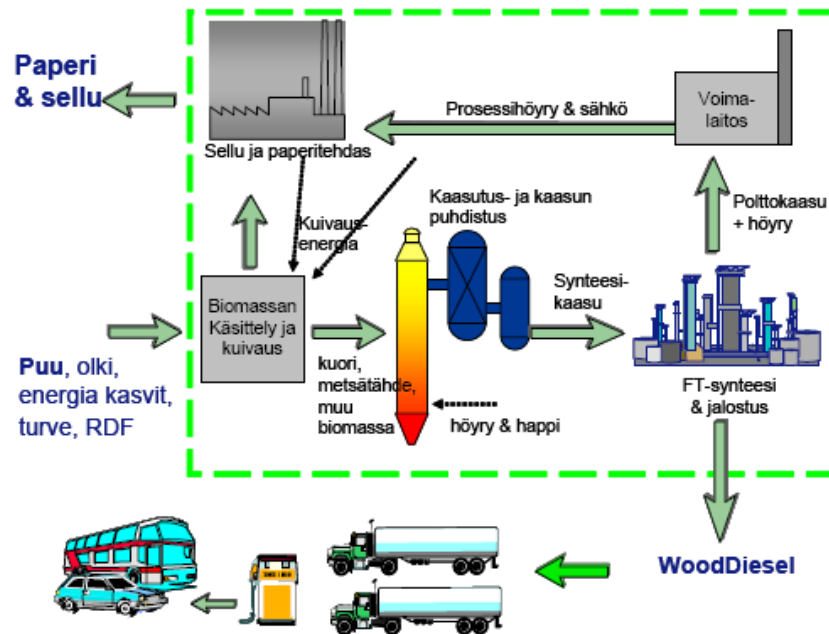
Paperin valmistuksessa tarvitaan suuria määriä vettä, joten sen kierrättäminen on taloudellisuuden kannalta ehdoton edellytys. Paperikoneen vesikierroissa ultra- ja nanosuodatuskalvoja käytetään esim. poistamaan kierrossa rikastuneita epäpuhtauksia ja raaka-aineiden talteenotossa. Talteen otettavia raaka-aineita ovat esim. päällystyspigmentit. Mikäli paperi valmistetaan happamissa olosuhteissa (pH 4,5–6,5), on käytettävien kalvojen kestävä happoja. Lisäksi kalvolta vaaditaan hydrofiilisyyttä, lämmönkestoa sekä alhaista likaantuvuutta. Myös paperiin tarvittavan massan valkaisussa käytetään happamia valkaisukemikaaleja. Valkaisussa käytetty vesi puhdistetaan ja ylijääneet valkaisukemikaalit erotetaan kalvoprosessilla valkaisun jälkeen. Kalvotekniikan mahdolliset käyttökohteet paperin valmistuksessa on esitetty kuvassa 3. /5,6/



Kuva 3. Kalvotekniikan käyttömahdollisuudet paperin valmistusprosessissa. /7/

Biojalostamo tarkoittaa tehdasta tai useiden tehtaiden kokonaisuutta, missä puupohjaisista tai muista biopohjaisista sivutuotteista tai jätteistä valmistetaan energiaa, kemikaaleja, liikennepolttoaineita ja muita materiaaleja. Lisäksi biojalostamon ideana on tuottaa minimaalinen määrä tai ei lainkaan ympäristövaikutuksia. /8,9/ Sellu- ja paperitehdas- integraatti on yksi biojalostamon varten otettava sijoituspaikka. Noin 40–60 % sellutehtaan käyttämästä puuraaka-aineesta saadaan muutettua paperi- tai kartonkituotteiksi. Loppuosa puumassasta käytetään pääsääntöisesti energian tuottamiseen ja keittokemikaalien regeneroimiseen. Tämä tapahtuu polttamalla sulfaattisellun keitosta muodostuva mustalipeä soodakattilassa. Keiton jätelipeä voitaisiin myös kaasuttaa, jolloin kaasutuksessa syntyvä synteettinen kaasu voitaisiin muuttaa energiaksi tai jatkojalostaa Fischer-Tropsch -prosessilla kuljetuspolttoaineeksi tai kemikaaleiksi. Kalvotekniikkaa voidaan käyttää polttoainejakeiden erotuksessa, alkoholien puhdistuksessa ja veden erottamiseksi alkoholista. Kuvassa 4 on esitetty

prosessikaavio biodieseliä valmistavasta biojalostamosta, joka on sijoitettu paperi- ja sellutehtaan yhteyteen. /8-11/



Kuva 4. Paperi- ja sellutehtaaseen integroitu Fisher-Tropsch-tekniikalla toimiva biojalostamo /8/

Kuvan 4 prosessissa käsitelty biomassaa ensin kaasutetaan, jonka jälkeen kaasua puhdistetaan synteetikaasuksi. Puhtaasta synteetikaasusta valmistetaan tämän jälkeen biodieseliä Fischer-Tropsch-tekniikalla. Paperitehtaalta tästä prosessista saadaan höyryä ja polttoainetta esim. meesauuniin.

Toinen sellutehtaan yhteydessä olevan biojalostamon toimintatapa on erottaa hemiselluloosa puusta ennen sellun keittoa ja muuntaa se uusiksi tuotteiksi, kuten etanoliksi tai muiksi kemikaaleiksi, esim. etikkahapoksi. /10,12/ Puu sisältää hemiselluloosaa 25–35 % riippuen puulajista. Hemiselluloosalla on kuitenkin alhainen lämpöarvo, joten sen muuntaminen polttamalla energiaksi ei ole kovinkaan kannattavaa. Lisäksi se pilkkoutuu keitossa. Pilkkoutumattomat sokerit, kuten ksyloosi, mannoosi ja glukoosi, voidaan hyödyntää biopolttoaineiden ja kemikaalien tuotantoon. /8,12/

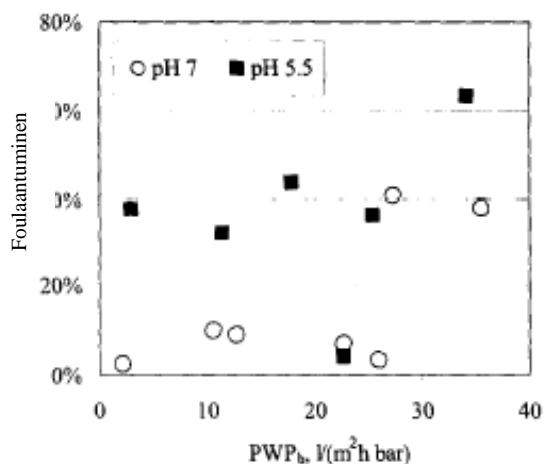
Ennen puuhakkeen keittämistä hemiselluloosa uutetaan vedellä, hapolla tai emäksellä. Uuttaminen vedellä aiheuttaa happamat olosuhteet, sillä hemiselluloosasta vapautuu etikkahappoa. Uutosta saatava hemiselluloosafraktio voidaan puhdistaa ultrasuodatuksella. Myös hemiselluloosan erotus prosessivesistä voidaan toteuttaa

kalvotekniikalla. Prosessi sisältää kolme kalvosuodatusvaihetta; kiintoaineiden poisto mikrosuodatuksella, konsentrointi ultrasuodatuksella ja puhdistus diasuodatuksella. /8,12–14/

3 Happamissa oloissa käytetyt kalvomateriaalit

Happamissa olosuhteissa osa kalvosta voi liueta permeaattiin eli kalvo voi hajota ja näin ollen kalvon suodatuskyky muuttuu. Myös huokoskoon muutos, likaantuminen ja erotuskyky riippuvat kalvon soveltuvuudesta happamiin olosuhteisiin. Hydrofobisilla materiaaleilla, kuten polyvinylideenifluoridilla (PVDF) ja polypropeenilla (PP), on todettu olevan hyvä haponkestävyys. Polypropeenista kalvomateriaaliksi kelpaa kuitenkin vain isotaktinen muoto. PVDF-, PAN- ja PP -kalvoja käytetään usein samoilla pH-alueilla (1,5–13), poikkeuksena klooripitoiset liuokset, joita PVDF sietää paremmin. Myös polysulfoni- (PS) ja polyeetterisulfonikalvot (PES) kestävät happoja hyvin. Sen sijaan esim. selluloosapohjaiset kalvot kestävät happamia olosuhteita suhteellisen heikosti. /2,5/

Mänttari *et al.* /15/ vertailivat tiukkoja nanosuodatuskalvoja ja ultrasuodatuskalvoja suodatettaessa paperitehtaan prosessivesiä. Foulaantumisen havaittiin olevan voimakkaampaa suodatettaessa hapanta kuin neutraalia prosessivettä, kuten kuvasta 5 huomataan.



Kuva 5. UF- ja tiukkojen NF- kalvojen foulaantuminen puhtaan veden permeabiliteetin funktiona suodatettaessa paperikoneen hapanta kirkasvesisuodosta kahdessa eri pH:ssa. /15/

Sekä suola- että hiiliretentiot kasvoivat myös suodoksen muuttuessa happamasta neutraaliksi. Kalvon hydrofiilisyyden havaittiin myös vaikuttavan kalvon suodatusominaisuuksiin pH:n muuttuessa. pH:lla havaittiin olevan suurempi vaikutus orgaanisten aineiden retentioon, mikäli kalvo on hydrofiilinen. Tätä ei voida kuitenkaan yleistää päteväksi kaikilla hydrofiilisilla kalvoilla. /15/

Heinonen /16/ tutki sitruunahapon konsentraation vaikutusta sen retentioon suodatettaessa Desal- 5 DL-kalvolla eri pH-arvoilla. Tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I Konsentraation vaikutus sitruunahapon retentioon eri pH- arvoilla. /16/

| | pH | Retentio, % |
|------------------------------|-----------|--------------------|
| Konsentraatio 120 g/l | 1,6 | 57,1 |
| | 4,0 | 75,3 |
| | 5,0 | 89,1 |
| Konsentraatio 160 g/l | 1,5 | 53,7 |
| | 4,1 | 52,4 |
| | 6,4 | 87,2 |

Kuten taulukosta I nähdään, konsentraation ollessa 120 g/l sitruunahapon retention havaittiin kasvavan pH:n noustessa. Sitruunahapon konsentraation ollessa 160 g/l retentio pysyi lähes vakiona, kunnes saavutettiin isoelektrinen piste. Isoelektrisen pisteen jälkeen sitruunahapon retentio kasvoi.

3.1 Polysulfoni- ja polyeetterisulfonikalvot

Polysulfonia (PS) ja polyeetterisulfonia (PES) käytetään kalvoissa sekä erotuksen aikaansaavassa kerroksessa että tukimateriaalina komposiittikalvoissa. Molempien polymeerien kemiallinen ja termien kestävyys on hyvä. PS-kalvot ovat kestäviä pH-alueella 1–13 ja PES-kalvot alueella 0–14. Molempien kalvojen korkein käyttölämpötila on 95 °C. /1,17,18/

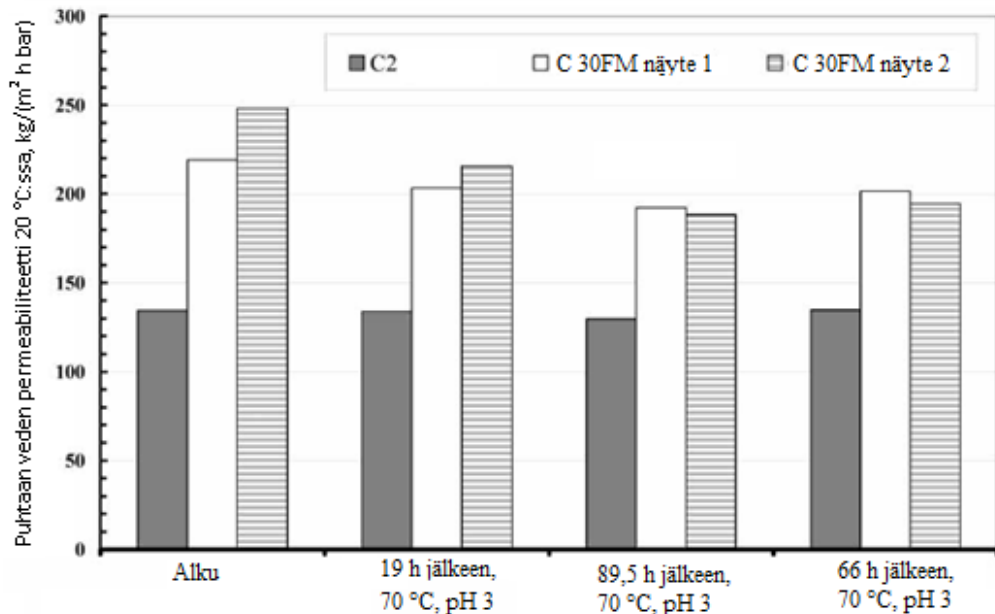
Brinck *et al.* /19/ tutkivat pH:n vaikutusta vuon vähenemiseen PES-kalvolla oktaanihapon suodatuksessa. Käytössä oli Hoechst:n valmistama PES20-kalvo, jonka

katkaisukoko on 20000 Da. Havaittiin, että vuon vähenemistä ei tapahtunut lainkaan emäksisissä olosuhteissa, kun taas happamissa olosuhteissa vuon väheneminen oli huomattavaa.

3.2 Selluloosakalvot

Selluloosapohjaiset kalvot kestävät heikosti happamia olosuhteita. Niiden hydrofiilisyyden vuoksi ne altistuvat hydrolyysille, mikäli pH on alle 4 tai yli 8. /17/ Selluloosa-asetaatti-kalvoja (CA) suositellaan käytettäväksi pH- alueella 3-6. /20/ Aiemmin valmistajien suosittelema käyttölämpötila rajoittui 30 °C:een, mutta nykyisin on saatavilla myös kalvoja, jotka kestävät jopa 100 °C lämpötiloja. /20,21/ Regeneroidusta selluloosasta (RC) valmistettuja kalvoja sen sijaan voidaan käyttää pH-alueella 1-11 ja valmistajat suosittelevat käyttöä lämpötiloissa 5–55 °C, mutta todellisuudessa käyttölämpötilat voivat olla korkeammat. RC-kalvoja käytetään laajalti paperitehtaiden prosessivesien ultrasuodatuksessa. /22,23/

Kallioinen *et al.* /22/ vertailivat kahden RC-kalvon lämmönkestoa neutraaleissa, alkalisissa ja happamissa oloissa. Tutkittavissa kalvoissa molempien pintakerros oli regeneroitua selluloosa, mutta C 30FM-kalvon tukikerros oli polyetyleenitereftalaattia ja C2-kalvon tukikerros koostui polyeteenistä ja polypropeenista. Kalvojen kemiallisissa rakenteissa havaittiin FTIR- spektrien perusteella olevan eroja, C 30FM-kalvo sisälsi selluloosa-asetaatin jäänteitä. Ensin tutkimuksessa suoritettiin referenssisuodatus, jossa mitattiin puhtaan veden permeabiliteettia ja merkkiaineena käytetyn Dextranin retentiota lämpötilassa 20 °C. Tämän jälkeen suodatuslämpötila nostettiin 70 °C:een. Tässä lämpötilassa suodatusta jatkettiin 174,5 tuntia, välillä mitaten puhtaan veden permeabiliteettia ja Dextranin retentiota 20 °C:ssa. Kokeissa puhtaan veden permeabiliteetin havaittiin pysyvän samalla tasolla C2-kalvolla happamissa oloissa tehdyistä suodatuskokeista huolimatta. C 30FM-kalvolla permeabiliteetti laski ensimmäisen 19 tuntia kestäneen 70 °C:een suodatuksen jälkeen sekä vielä hieman suodatuksen keston myötä. Nämä muutokset voidaan havaita kuvasta 6.



Kuva 6. Puhtaan veden permabiliteetti verrattuna referenssisuodatukseen. /22/

C2-kalvolla Dextranin retentio pysyi kokeessa samalla tasolla, kun taas C 30FM-kalvolla retentio kasvoi lämpötilamuutoksen myötä. FTIR- kokeissa havaittiin C2-kalvoilla muutoksia C-C ja C-O sidoksissa, kun taas C 30FM-kalvon FTIR- spektreissä ei havaittu muutoksia. Tutkimuksessa päädyttiin tulokseen, että testattuja kalvoja voitaisiin käyttää äärimmäisissä olosuhteissa ainakin muutamia päiviä, mutta teollisuuden vaatimia kuukausien käyttöaikoja kalvot eivät ehkä kestäisi. /22/

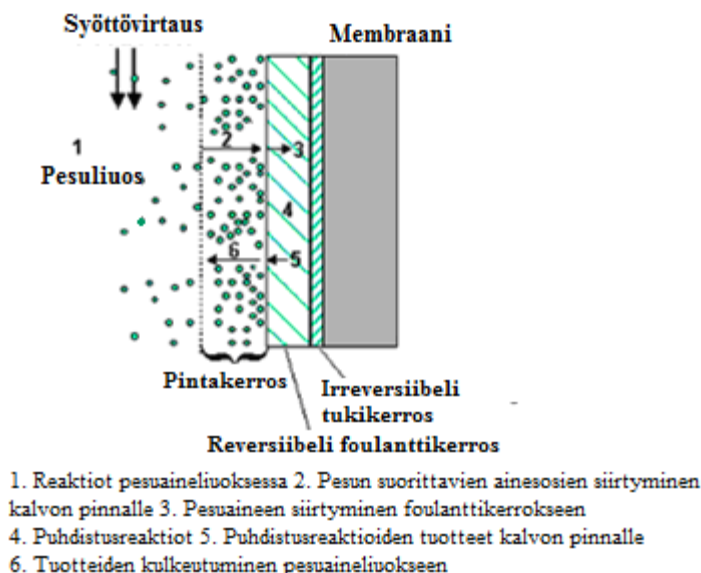
3.3 Polyamidikalvot

Polyamideihin (PA) lasketaan kuuluvan polymeerit, joiden rakenteessa on amidisidos (-CONH-). Polyamideja on olemassa sekä alifaattisia että aromaattisia. Nämä eroavat ominaisuuksiltaan ja käyttötarkoituksiltaan toisistaan. Aromaattisen rengasrakenteen sisältävät polyamidikalvot ovat yleisiä kalvomateriaalina niiden hyvän mekaanisen, lämmön ja kemikaalien keston vuoksi. Alifaattisten polyamidien on todettu kestävän kemikaaleja ultra- ja mikro-suodatuksissa. /1/

4 Kalvojen kemiallinen puhdistus

Kalvon foulaantumisen vähentää sen suodatuskapasiteettia. Puhdistamalla kalvo foulanteista saadaan suodatuskapasiteettia lisättyä ja palautettua se jopa puhtaan kalvon

tasolle. Kalvon puhdistus voidaan suorittaa hydraulisesti, mekaanisesti tai kemiallisesti. Hydraulinen puhdistus voidaan suorittaa esim. takaisinhuuhtelulla tai painepesulla, jossa virtauksen suuntaa muutetaan painetta vaihtelemalla. Mekaaninen puhdistus voidaan suorittaa esim. vaahtopallojen avulla. Kemiallinen puhdistus toteutetaan käyttämällä kalvoja varten räätälöityjä pesuaineita tai happoja ja emäksiä. /24,25/ Kemiallinen puhdistus voidaan jakaa kuuteen vaiheeseen, jotka on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Kemiallisen puhdistusprosessin vaiheet. /25/

Puhdistusprosessi perustuu pesuaineen ja foulanttien välisiin heterogeenisiin reaktioihin. Puhdistusreaktio sisältää kuusi vaihetta (kuva 7). Ensimmäisessä vaiheessa pesuaineessa tapahtuu reaktioita, jotka valmistavat sitä puhdistukseen. Seuraavaksi pesun suorittavat ainesosat siirtyvät kalvon pinnalle ja siitä edelleen foulanttikerrokseen. Puhdistusreaktiot tapahtuvat likakerroksessa, jonka jälkeen puhdistusreaktion tuotteet kulkeutuvat takaisin kalvon pinnalle. Lopuksi tuotteet kulkeutuvat pesuaineliuokseen. Puhdistuksen kaikkia vaiheita ei välttämättä tapahdu jokaisessa puhdistusprosessissa. /25/

4.1 Pesuaineet

Kalvon puhdistusprosessi aloitetaan yleensä vesihuuhtelulla. Veden puhdistustehokkuuteen vaikuttaa suuresti sen puhtaus. Vedessä olevat ionit voivat olla haitallisia (kloridi) tai jopa parantaa puhdistustulosta (nitraatti ja sulfaatti). Lisäämällä

veteen kompleksinmuodostajaa, kuten EDTA:ta, saadaan ionit sidottua kompleksiyhdisteeseen, jolloin niistä ei ole haittaa. /24/

Pelkkä vesipesu ei usein riitä palauttamaan kalvon suodatuskapasiteettia vaan suodatuskyvyn palauttamiseksi käytetään kemiallista puhdistusta. Erilaisten foulanttien poistamiseksi tarvitaan eri pesuaineita. Epäorgaanisten saostumien kuten karbonaattien ja sulfaattien poistoon käytetään happoja. Happamia pesuaineita käsitellään tarkemmin kappaleessa 5. Orgaaniset foulantit poistetaan emäksillä. Yleisimmin käytetään hydroksideja kuten NaOH, KOH ja NH₄OH sekä karbonaatteja ja fosfaatteja. Hydroksidien pesuteho perustuu niiden kykyyn saippuoida rasvaa ja liuottaa proteiineja. Karbonaatit sen sijaan säättävät pH:ta ja avustavat näin pesua. pH:n säädön lisäksi fosfaatit sitovat ioneja ja dispergoivat sekä liuottavat karbonaatteja. Fosfaatin pesutehokkuus perustuu näihin ominaisuuksiin. Useimmiten kalvojen kemiallinen puhdistus tapahtuu niille erityisesti suunnitelluilla pesuaineilla, jotka sisältävät useita yhdisteitä. Happojen ja emästen lisäksi pesuaineissa on pesutehokkuutta lisääviä komponentteja, kuten pinta-aktiivisia aineita, kelatointiaineita, entsyymeitä tai biosidejä. /24,26,27/

4.2 Pesuprosessit

Kalvon pesun tavoitteena on palauttaa likaantuneen kalvon suodatuskapasiteetti ja poistaa foulantit. Usein puhdistus on tarpeen suorittaa useissa vaiheissa sekä erilaisilla pesuaineilla johtuen foulanttien liukenemisominaisuuksista. Esimerkiksi ensiksi suoritetaan vesihuuhtelu, jonka jälkeen käytetään vuorotellen hapanta ja emäksistä puhdistusainetta. Myös kalvon desinfiointia voidaan pitää osana pesuprosessia. /24/

Jotta kalvon suodatuskapasiteetti saataisiin uudelleen käyttöön pesujen avulla, on pesuprosessin lianpoiston lisäksi myös säilytettävä kalvon ominaisuudet. Pesusovelluksen tulisi aiheuttaa mahdollisimman vähän vahinkoa kalvolle ja oltava hellävarainen. Hyvä pesutulos onkin siis kompromissi lianpoiston maksimoinnista ja kalvovahinkojen minimoimisesta. Yleensä kalvojen valmistajat suosittelavat pesuaineita ja olosuhteita, jotka aikaansaavat haluttuja pesutuloksia eivätkä vahingoita kalvoa. Lisäksi likaisuuden aiheuttavat foulantit on tiedettävä, jotta oikeanlainen pesusovellus

pystytään valitsemaan. Sopivat pesuaineet valitaan kuitenkin käytännössä lähes aina kokeilemalla. /25–27/

Pesuja suunniteltaessa on otettava huomioon myös kustannukset. Pesujen kestot voivat vaihdella tunneista useisiin viikkoihin, joten pesujen ajankohdat tulee suunnitella hyvin, jotta tuotantomenetykset voidaan minimoida. Toisaalta myös kalvojen likaantumisaste on otettava huomioon pesujen ajankohtia suunniteltaessa. Liian likaantunut kalvo on menettänyt suodatuskapasiteettiaan ja hidastaa prosessia tai aiheuttaa ongelmia muualla tuotannossa, kun taas lähes puhtaan kalvon peseminen aiheuttaa turhia kemikaalikustannuksia ja vähentää kalvon elinikää. Kemikaalien lisäksi kustannuksia aiheuttavat vesi sekä energia, jota kuluu esim. veden lämmitykseen. /18,24,27/

5 Happamat pesuaineet

Yleisimmät pesuaineina käytetyt hapot ovat typpi-, oksaali-, fosfori- omena-, sitruuna- ja parkkihappo. Happamat kaupalliset pesuaineseokset sisältävät yleensä useita näistä hapoista, typpihapon ollessa kenties yleisimmin käytetty pesuaineen hapan ainesosa. /24/ Esim. kokeellisessa osassa käytetty P3-Ultrasil[®] 75-pesuaine sisältää typpihappoa sekä fosforihappoa. /28/ Muita pesuaineiden happamia ainesosia ovat esim. nitriilotrietikkahappo ja glukonihappo. Hapot liuottavat epäorgaanisia saostumia kalvon pinnasta ja huokosista. Sen sijaan hapot eivät tehoa tai ne tehoavat heikosti silikaattisaostumien sekä orgaanisten ja biologisten foulanttien poistoon. /24,26/

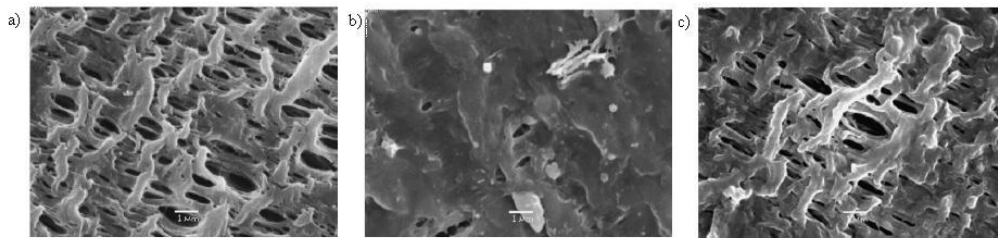
Liikanen /24/ suodatti kokeissaan happamalla ajotavalla toimivan paperikoneen kirkassuodosta (pH 4,49- 4,93), jonka jälkeen kalvot pestiin peretikkahapolla (0,4 ml/l). Tutkimuksissa käytetyt kalvot olivat Desal-5 DL (polyesteri, (PS) ja kaksi tuntematonta komponenttia), NTR-7450 (sulfooitu PES) ja C5 (RC). Peretikkahappopesulla Desal-5 DL- ja C5-kalvojen vesivuot palautuivat ennalleen. NTR-7450-kalvon vesivuoreduktio oli 56,6 % eli happopesu palautti vesivuosta hieman yli puolet. Kalvojen haponkestävyyttä ei kommentoitu.

Suodatettaessa öljyä sisältävää merivettä polyeteenikalvolla, Al-Obeidani *et al.* /25/ havaitsivat oksaalihappopesun palauttavan osan kalvon alkuperäisestä

suodatuskapasiteetista. Taulukossa II on esitetty oksaalihappopesujen vaikutukset vuohon sekä kalvon käyttöaikaan. SEM -kuvin havaittiin myös foulanttikerroksen poistuneen tehokkaasti kalvon pinnalta.

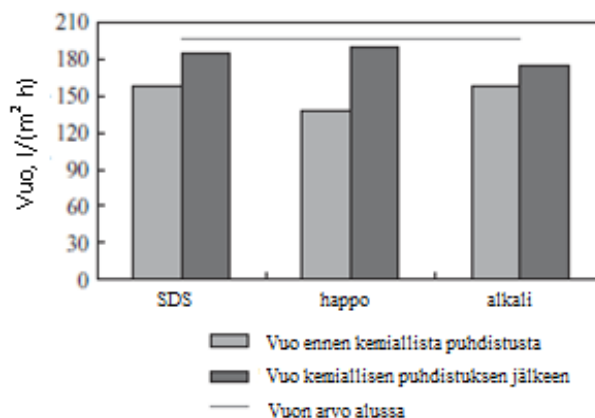
Taulukko II Oksaalihappopesun vaikutukset kalvoon. /25/

| Pesuaine | Oksaalihappo | | | |
|--|--------------|-----|-----|-----|
| | 0,1 | 0,5 | 1 | 1,5 |
| Konsentraatio, % | 0,1 | 0,5 | 1 | 1,5 |
| pH | 2 | 1,7 | 1,3 | 1,1 |
| Vuon palautuminen, % | 74 | 80 | 93 | 94 |
| Kalvon käyttöikä pesun jälkeen verrattuna alkuperäiseen, % | 21 | 29 | 46 | 50 |



Kuva 8. SEM- kuvat polyeteenikalvosta. a) puhdas kalvo b) likaantunut kalvo c) oksaalihapolla (1 %) pesetty kalvo. /25/

Shjengi *et al.* /4/ suodattivat erään tekojärven vettä PAN-kalvolla. Kalvo puhdistettiin käyttäen sitruunahappoa, NaOH:a tai SDS:aa konsentraatiossa 0,1 %. Paras puhdistustulos ja vuon palautuminen saatiin aikaan sitruunahapolla, kuten kuvasta 9 havaitaan. Kalvon haponkestävyyttä ei tutkittu. Vedenpuhdistamoilla käytettävä kalvon puhdistusaine vaihtelee kuitenkin kohteesta ja ajankohdasta riippuen. Tämä johtuu foulanttien erilaisista liukenemisominaisuuksista. /29/

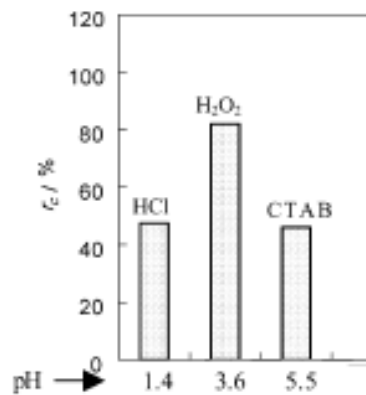


Kuva 9. Vuon palautuminen eri pesuaineita käyttäen. /4/

Sjöman puhdisti kokeissaan Desal-5 DL-kalvoja HNO₃:lla pH:ssa 1,8. Kokeissa ei havaittu kalvojen kärsivän pesuista. Pitkäkestoisen pesun vaikutusta kalvoon ei

kuitenkaan testattu, joten voitiin olettaa kalvossa tapahtuvan muutoksia pesuajan pidentyessä. /30/

Li *et al.* /31/ suodattivat esimerkiksi ihmisaivojen hermovälittäjäaineena toimivan glutamiinihapon fermentointiliuosta PS-kalvolla. Liuos sisälsi soluja, proteiineja, glutamiinihappoa, vaahdonestoainetta sekä joitain fermentoinnin sivutuotteita. Fermentointiliuoksesta likaantunut kalvo pestiin suolahapolla (pH 1,4), vetyperoksidilla, H_2O_2 , (pH 3,6) ja setyylitrimetyyliammoniumbromidilla (CTAB) (pH 5,5). Kunkin pesuliuoksen konsentraatio oli 0,3 %. Pesun tehokkuutta arvioitiin vesivuon avulla. Kuvassa 10 on esitetty kullakin pesuaineella saavutettu vesivuonpalautumisprosentti.



Kuva 10. Vesivuon palautuminen happamissa pesuissa. /31/

Kuten kuvasta 10 huomataan, parhaiten vesivuo palautui käytettäessä pesuaineena vetyperoksidia, jolloin 82 % puhtaan kalvon vesivuosta saatiin palautettua. Lisäksi tutkittiin lämpötilan ja pesuliuoksen konsentraation vaikutusta pesutehokkuuteen pestäessä CTAB:lla ja vetyperoksidilla (taulukot III ja IV). /31/

Taulukko III Lämpötilan vaikutus vesivuon palautumiseen pesuaineliuoksen konsentraation ollessa 0,3 %. /31/

| CTAB | | | H_2O_2 | | |
|---------------------|-----------|-------------------------------|---------------------|-----------|-------------------------------|
| T ($^{\circ}C$) | r_c (%) | J_c ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$) | T ($^{\circ}C$) | r_c (%) | J_c ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$) |
| 25 | 58.5 | 41.4 | 25 | 62.7 | 32.6 |
| 38 | 72.9 | 44.7 | 40 | 89.8 | 58.8 |
| 42 | 83.8 | 32.4 | 42 | 87.9 | 52.1 |

Taulukko IV Pesuaineliuoksen konsentraation vaikutus vesivuon palautumiseen. /31/

| CTAB | | H ₂ O ₂ | |
|-------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| C (%) | r _e (%) | C (%) | r _e (%) |
| 0.1 | 52.0 | 0.3 | 63.2 |
| 0.3 | 64.5 | 0.5 | 62.6 |
| 0.5 | 62.6 | 1.0 | 59.5 |

Lämpötilan nousun havaittiin parantavan vesivuon palautumista kummallakin pesuaineella. Vetyperoksidilla paras palautumistulos saavutettiin lämpötilassa 40 °C, jonka jälkeen lämpötilan nosto vähensi vesivuon palautumista. Pesuaineliuosten konsentraatioiden muutokset vaikuttivat eri tavoin CTAB:illa ja vetyperoksidilla. Vetyperoksidin konsentraation kasvaessa vesivuon palautuminen huononi. CTAB:illa konsentraation nosto 0,1 %:sta 0,3 %:iin nosti palautumisprosenttia, mutta tämän jälkeinen konsentraation nosto 0,5 %:iin vastaavasti laski palautumisastetta. Pesuaineiden vaikutusta kalvon rakenteeseen ei tutkittu. /31/

6 NF 270-kalvo

NF 270-kalvo on Dow FilmTech:n valmistama kolmikerroksinen nanosuodatuskalvo. Kalvon tukimateriaalina on polysulfoni, jonka päällä on pintamateriaalina polyamidia (puoliaromaattinen piperatsiini). Lisäksi kalvoa on lujitettu polyesteristä valmistetulla tukikerroksella. Valmistajan suosittelemat käyttöolosuhteet on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Valmistajan suosittelemat käyttöolosuhteet NF 270-kalvolle. /32-34/

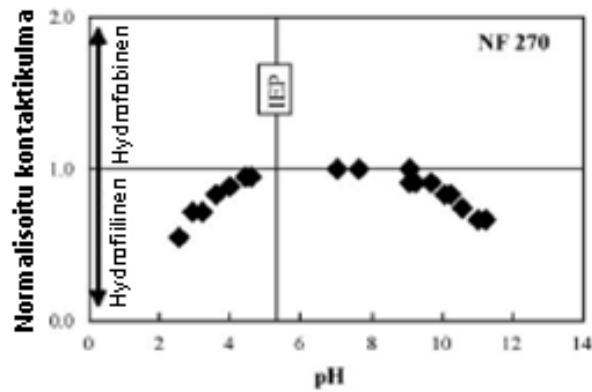
| | |
|------------------------------------|------------------|
| Lämmönkestävyys | 45 °C |
| pH jatkuvatoimisessa suodatuksessa | 3-10 (T ≤ 35 °C) |
| pH:n kesto pesuissa | 1-12 (T ≤ 25 °C) |
| | 1-11 (T ≤ 35 °C) |
| | 3-10 (T ≤ 45 °C) |
| Max. käyttöpaine | 41 bar |
| Katkaisukoko | 200- 300 g/mol |

NF 270-kalvoa käytetään usein veden puhdistuksessa ja paperiteollisuudessa. Valmistajan suosittelema lämpötila-alue soveltuu näihin sovelluksiin hyvin. Useissa tutkimuksissa on tutkittu kalvon kemikaalien kestoja ja todettu, ettei sen haponkestävyys ole parhain mahdollinen.

Mänttari *et al.* /6/ tutkivat NF 270-kalvon soveltuvuutta paperikoneen kiertovesien puhdistukseen. Tutkittavat liuokset olivat paperikoneen hapanta ja neutraalia superkirkas- sekä kirkasvesisuodosta. Molemmat suodokset ultrasuodatettiin ennen nanosuodatusta. Tutkimuksessa havaittiin suuria eroja vesien sisältämien varauksellisten aineiden retentioissa sekä vuon välillä verrattaessa neutraalia ja hapanta suodosta. Happaman suodoksen vuoksi mitattiin $31 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ h})$, kun neutraalilla suodoksella lukema oli $89 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ h})$. Happaman suodoksen suolarentioksi saatiin 86,1 %, kun vastaavasti neutraalilla suodoksella saavutettiin 95,6 % suolarentio. Hiiliyhdisteiden retentioksi neutraaleissa olosuhteissa saavutettiin 94,9 %, mutta happamissa oloissa vain 64,4 %. Sokereiden retentiot erosivat neutraalin suodoksen hyväksi vain n. 3 %. Myös kalvon likaantumisaste muuttui pH:n muutoksen myötä. Happamissa oloissa kalvon likaantumisaste oli peräti 60 % sen ollessa 30 % neutraaleissa olosuhteissa.

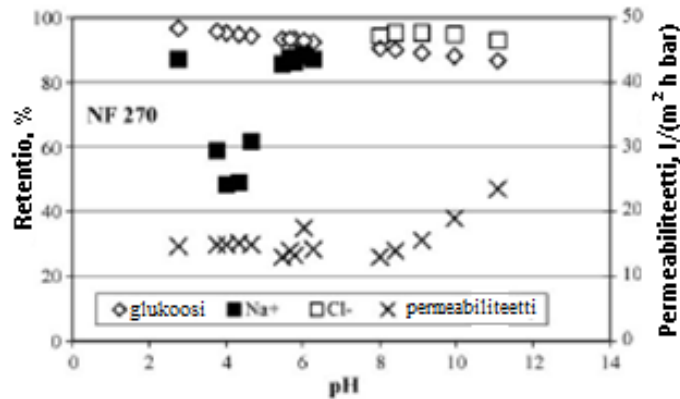
Tanninen *et al.* /35/ testasivat viiden eri kaupallisen kalvon, NF 270, Desal-5 DK, Desal KH, BPT-NF-1 ja BPT-NF-2, haponkestävyyttä. Tutkimuskohteena oli erotuskyky sekä kalvojen kestävyys, kun 25 g/l kuparisulfaattia sisältävää 8 p- % rikkihappoliuosta suodatettiin yhtäjaksoisesti kahden kuukauden ajan $40 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Kalvot pidättivät hyvin kuparisulfaatin ja rikkihappo päätyi permeaattiin, mutta vain kaksi kalvoa, Desal KH ja BPT-NF-2, säilyttivät suodatuskykynsä koko kahden kuukauden suodatusjakson läpi. Nämä kalvot on suunniteltu erityisesti happamia olosuhteita varten. Suodatettaessa NF 270-kalvolla virtaus kalvon läpi kasvoi huomattavasti, kun suodatusaika ylitti 500 tuntia. Tämä johtui luultavasti pintamateriaalikerroksen rappeutumisesta. Koska kalvon selektiivisyys huonontui pintakerroksen muutosten myötä, kuparin ja hapon retentiot laskivat samaan aikaan lähelle nollaa. NF 270-kalvon selektiivisyyden häviäminen havaittiin myös suolan retention pienenemisenä.

Mänttari *et al.* /36/ tutkivat pH:n vaikutusta kalvon hydrofiilisyyteen ja varaukseen sekä niiden vaikutuksia suodatusominaisuuksiin. pH:n vaikutus NF 270-kalvon hydrofiilisyyteen on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. pH:n vaikutus NF 270-kalvon hydrofiilisuuteen. /36/

Kuvasta 11 havaitaan, että pH:n noustessa yli arvon 8 hydrofiilisyys kasvaa. Tutkimuksessa havaittiin, että varauksettoman glukoosin retentio alkaa laskea voimakkaasti juuri tässä pisteessä. Tämä voidaan havaita myös kuvasta 12.



Kuva 12. pH:n vaikutus suodatettaviin komponentteihin. /36/

Myös permeabiliteetissa havaitaan kasvua samasta pH-arvosta alkaen. Suolarention minimi saavutetaan sen sijaan hieman ennen kalvon isoelektrisestä pistettä.

Heinonen /16/ tutki pH:n vaikutusta sitruunahapon retentioon kolmella eri kalvolla (Desal- 5 DL, NF 270 ja NTR-7470). Taulukossa VI on esitetty saadut retentiot sitruunahapon konsentraation ollessa noin 12 %.

Taulukko VI Sitruunahapon retentio eri pH- arvoilla suodatettaessa Desal- 5 DL, NTR-7470 ja NF 270-kalvoilla. /16/

| | Desal- 5 DL | | NTR- 7470 | | NF 270 | |
|-------------|-------------|------|-----------|------|--------|------|
| | pH 2 | pH 6 | pH 2 | pH 6 | pH 2 | pH 6 |
| Retentio, % | 57 | 90 | -6 | 12 | 46 | 45 |

Taulukosta VI havaitaan, että NF 270-kalvolla sitruunahapon retentiassa ei tapahdu muutosta pH:n kasvaessa. Kahdella muulla kalvolla retentio sen sijaan kasvaa huomattavasti. Heinonen /16/ ei tutkinut sitruunahapon vaikutuksia kalvon rakenteeseen.

Sormunen /37/ tutki pH:n vaikutusta oktaanihapon retentioon NF 270-kalvolla. Oktaanihapon retentiosta muodostui ”titrauskäyrä”, jossa alemmilla pH- arvoilla retentiot olivat lähes nolla ja korkeilla pH- arvoilla yli 80 %. pH- alueella 6-7 retentiot nousivat jyrkästi. Titrauskäyrä selittyy molekyylin happoryhmällä, joka pH:n kasvaessa dissosioituu. Varauksellisena happoanionina ($-\text{COO}^-$) molekyyli pidättyy kalvolle helpommin kuin happoryhmä ($-\text{COOH}$). Joko oktaanihappo on jäänyt kiinni kalvoon ja antaa kalvolle negatiivisen varauksen tai kalvo on itsestään negatiivisesti varautunut, jolloin varaukset aikaansaavat oktaanihappoanionien repulsion ja retention. Lisäksi Sormunen havaitsi, että oktaanihapon retentio vaihteli eri pitoisuuksilla. Hapooaltistuksen mahdollisesti aiheuttamia muutoksia kalvoon ei tutkittu.

KOKEELLINEN OSA

7 Työn tarkoitus

Työssä tutkittiin NF 270-kalvon haponkestävyyttä eri lämpötiloissa. Nanosuodatuskalvoja voidaan käyttää sellutehtaiden yhteydessä sijaitsevien biojalostamoiden erotusprosesseissa esim. hemiselluloosien ja uuteaineiden erottamiseen. Olosuhteet tällaisissa prosesseissa ovat kuitenkin vaativat, joten vaaditaan tuntemusta kalvojen kestävydestä ääriolosuhteissa. Tässä työssä yritettiin havainnollistaa näitä äärioloja sekä löytää kalvon kestävyden kannalta kriittisiä olosuhteita ja havainnoida, kuinka olosuhteet vaikuttavat kalvon ominaisuuksiin.

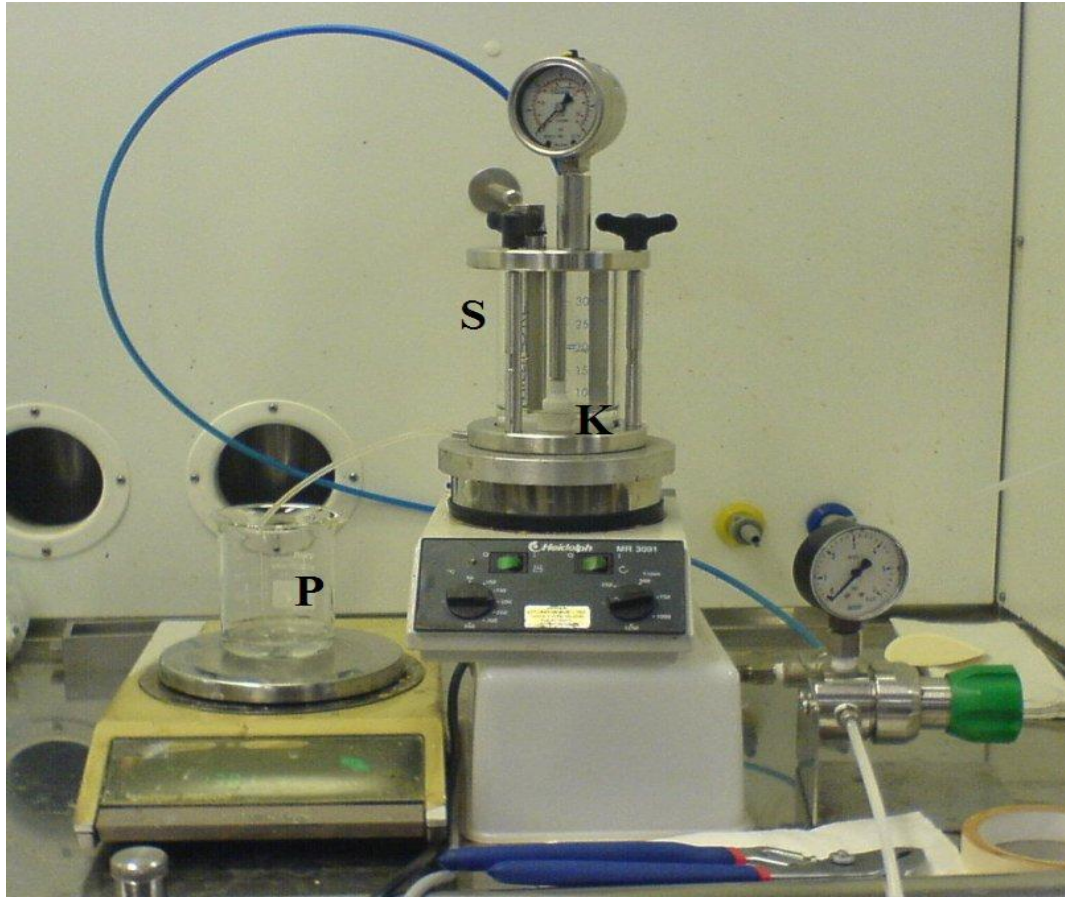
8 Menetelmät ja materiaalit

8.1 Kemikaalit ja kalvot

Kaikissa suodatuksissa käytettiin Dow FilmTech:n valmistamaa NF 270-kalvoa. Kappaleessa 6 on esitetty tietoa kalvomateriaalista. Retention määrittämiseksi malliaineina käytettiin ksyloosia ja magnesiumsulfaattia (MgSO_4) pitoisuudessa 100 ppm. Magnesiumsulfaatti oli puhtaudeltaan yli 99,5 % ja sen valmistaja oli Merck. Ksyloosi oli Danicon valmistamaa teollista laatua. Kalvon altistamiseksi happamille olosuhteille käytettiin typpihappoa sekä Ecolabin valmistamaa kalvojen pesuun tarkoitettua pesuainetta, P3- Ultrasil[®] 75, kahdessa eri happopitoisuudessa (0,5 ja 1 %). P3- Ultrasil[®] 75 sisältää typpihappoa ja fosforihappoa. Merck:n valmistama typpihappo oli alunperin vahvuudeltaan 60 %.

8.2 Laitteistot ja analyysit

Suodatuskokeet suoritettiin laboratoriomittakaavassa Amicon -suodattimella. Suodatuspinta-ala kyseisessä laitteessa on $0,004 \text{ m}^2$. Suodatuslaitteisto on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Suodatuslaitteisto, jossa S= syöttö, P= permeaatti ja K= kalvo.

Ksyyloosin retention laskemiseksi permeaatti- ja syöttöliuoksista mitattiin orgaanisen hiilen määrä Shimadzun TOC-5050A -laitteella. Näyteliuosten suolapitoisuus mitattiin johtokyky mittauksella Knick 703 -laitteella. Käsittelemättömästä, esikäsitellystä sekä suodatusprosessin läpikäyneistä kalvoista mitattiin paksuudet Lorenzen & Wettre 221-mikrometrillä. Kalvojen kemiallisia muutoksia tutkittiin Perkin Elmerin System 2000 FT-IR-spektrometrin avulla. Mittauksissa käytettiin ATR- FTIR- menetelmää ja KRS-5-kidettä, jonka molemmille puolille kalvonäytteet asetettiin. Kide on valmistettu talliumbromidista ja jodidista. Säteilyn tulokulmaksi säädettiin 60°. Spektrien käsittelyyn ja tulkintaan käytettiin Spectrum- ja Spectrum Search Plus-ohjelmia. Lisäksi tutkittiin kalvon hydrofiilisyyttä mittaamalla veden ja kalvon välinen kontaktikulma KSV Instrumentsin Cam2008-ohjelmalla.

8.3 Käytetyt yhtälöt

Permeaattivuo, J_m , voidaan laskea kaavan 1 avulla

$$J_m = \frac{m}{At} \quad (1)$$

missä m on kertyneen permeaatin massa, A on kalvon suodatuspinta-ala ja t on aika. Permeabiliteetti, P , voidaan laskea kaavan 2 avulla

$$P = \frac{J_m}{p} \quad (2)$$

missä p on paine-ero kalvon läpi. Kaavan 3 avulla voidaan saaduista TOC- sekä johtokykymittauksista laskea retentio, R ,

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100\% \quad (3)$$

missä c_p on aineen pitoisuus permeaatissa ja c_f on aineen pitoisuus syöttöliuoksessa.

9 Työn suoritus

Ennen suodatuksia kalvot täytyy esikäsitellä huokosten aukaisemiseksi ja säilytysaineiden poistamiseksi. Tämä toteutettiin kastamalla kalvo 15 sekunnin ajaksi 50 %:een alkoholiin. Tämän jälkeen kalvo huuhdeltiin vesijohtovedellä. Suodatuskokeet aloitettiin suodattamalla huoneenlämpöistä suola-sokeriliuosta. Suodatuspaine kaikissa kokeissa oli 5,4 bar. Suodatettava määrä oli 250 ml liuosta. Ensimmäiset 20 ml permeaatista heitettiin pois. Seuraavaksi kerättiin permeaatista näyte (80 ml). Suodatuksen aikana mitattiin minuutin aikana kertyneen permeaatin massaa 3 minuutin välein. Suodatus lopetettiin näytteenoton jälkeen.

Tämän jälkeen suoritettiin 25 minuuttia kestävä suodatus, jossa kalvo altistettiin happamille olosuhteille. Jatkossa tässä työssä käytetään pesu- sanaa tarkoittaen koesarjan happoaltistusta. Hapooaltistus tehtiin 40, 50 tai 60 °C asteessa. Taulukossa VII on esitetty käytetty koesarja, jossa pesuaine, sen pitoisuus, lämpötila ja paine muuttuvat.

Taulukko VII Koesarja

| Pesu | Lämpötila | Pesuaine | Happopitoisuus | Paine |
|---------|-----------|-----------------------------|----------------|---------|
| Pesu 1 | 40 °C | HNO ₃ | 1,0 % | 5,4 bar |
| Pesu 2 | 50 °C | HNO ₃ | 1,0 % | 5,4 bar |
| Pesu 3 | 60 °C | HNO ₃ | 1,0 % | 5,4 bar |
| Pesu 4 | 40 °C | HNO ₃ | 0,5 % | 5,4 bar |
| Pesu 5 | 50 °C | HNO ₃ | 0,5 % | 5,4 bar |
| Pesu 6 | 60 °C | HNO ₃ | 0,5 % | 5,4 bar |
| Pesu 7 | 40 °C | HNO ₃ | 0,5 % | 0 bar |
| Pesu 8 | 40 °C | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 % | 5,4 bar |
| Pesu 9 | 50 °C | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 % | 5,4 bar |
| Pesu 10 | 60 °C | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 % | 5,4 bar |
| Pesu 11 | 40 °C | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 % | 0 bar |
| Pesu 12 | 40 °C | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 % | 5,4 bar |
| Pesu 13 | 50 °C | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 % | 5,4 bar |
| Pesu 14 | 60 °C | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 % | 5,4 bar |

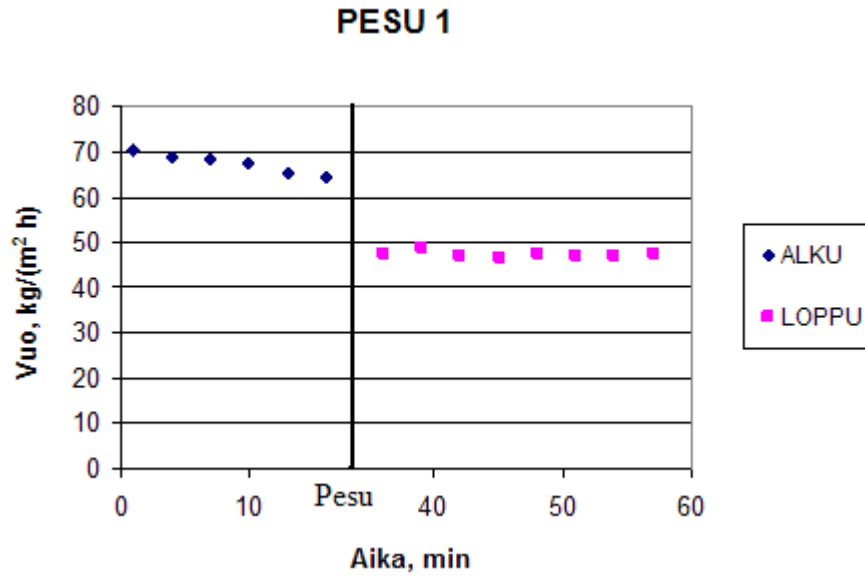
P3-Ultrasil[®] 75- pesuaineen happopitoisuus analysoitiin titraamalla. Titraustulokset ja liuoksen valmistus on esitetty liitteessä I. Pesun aikana mitattiin kertyneen permeaatin massaa 3 minuutin välein. Pesun jälkeen suodatin huuhdeltiin milliporevedellä. Tämän jälkeen toistettiin alussa suoritettu suola-sokeriliuoksen suodatus.

Lisäksi suoritettiin pesukoe (pesu 15), jossa kalvo altistettiin kaksi kertaa 0,5 %:lla P3-Ultrasil[®] 75-pesuaineella. Pesussa 16 kalvon altistus tapahtui myös 0,5 %:lla P3-Ultrasil[®] 75-pesuaineella, mutta tämän jälkeen kalvo huuhdeltiin 60 °C vedellä.

10 Tulokset ja tulosten tarkastelu

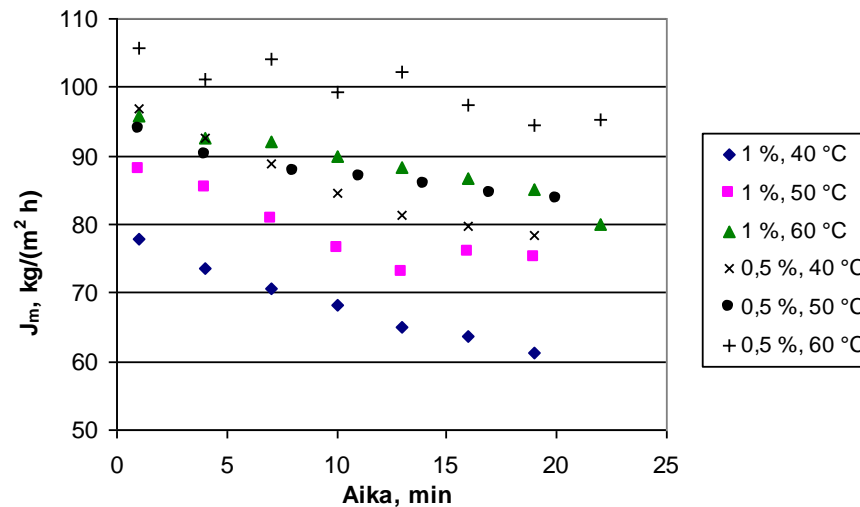
Suodatuskokeiden perusteella malliliuoksen permeaattivuon keskiarvoksi ennen happoaltistusta lämpötilassa 22 °C ja paineessa 5,4 bar saatiin $75 \pm 1 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$. Yleisesti havaittiin, että suola-sokeriliuoksen suodatuksessa ennen altistusta vuon arvot alenivat suodatuksen edetessä keskimäärin 8 %. Happoaltistuksen jälkeisissä suola-sokeriliuoksen suodatuksissa vuot säilyivät läpi suodatuksen lähes muuttumattomina. Kokeen alussa kalvo ei ole vielä tottunut vallitsevaan paineeseen, vaan se puristuu

hiljalleen tiettyyn rajaan asti. Tämä näkyy vuon alenemisena. Loppusuodatuksessa kalvo on jo puristunut ja näin ollen vuo on stabiilimpi. Kuvassa 13 on esitetty erään kokeen permeaattivuo ennen happoaltistusta ja sen jälkeen. Myös koesarjan muut kokeet noudattelevat kuvan mallia. Muiden kokeiden vastaavat kuvaajat on esitetty liitteessä II.



Kuva 13. Permeaattivuo ennen ja jälkeen happoaltistuksen.

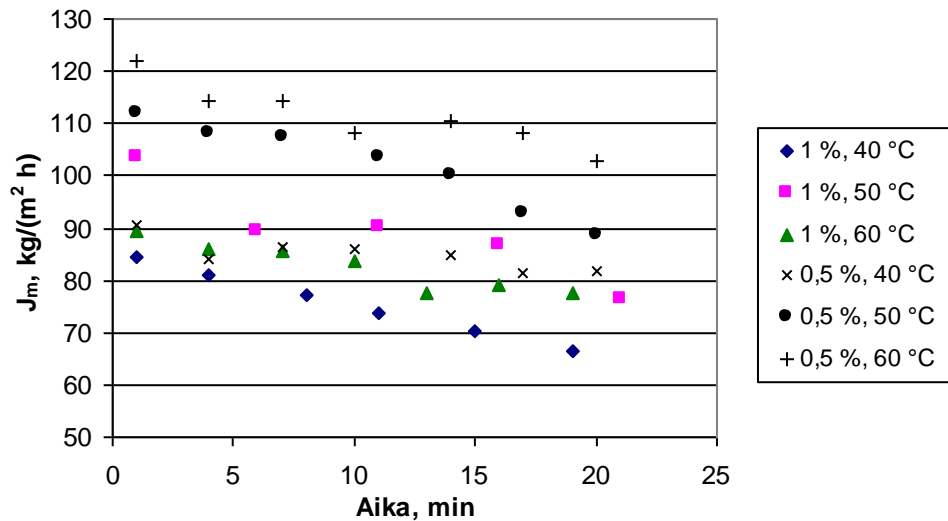
Kuvassa 14 on esitetty kalvon läpäisevyys typpihapolla suoritetuissa pesuissa.



Kuva 14. Typpihappopesujen permeaattivuo.

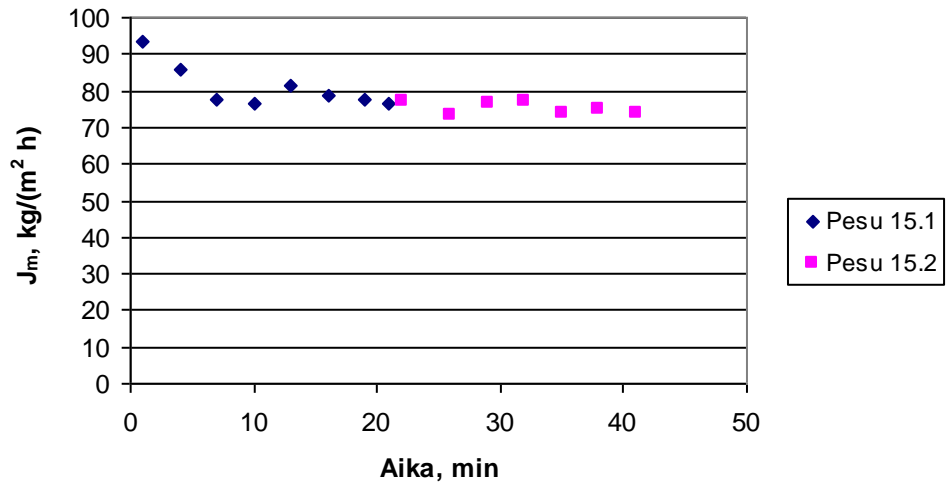
Kuvasta 14 voidaan havaita, että typpihapolla kalvoa rasitettaessa kalvon läpäisykyky kasvoi lämpötilan kasvaessa. Typpihapon pitoisuuden ollessa 0,5 % saavutettiin suuremmat vuon arvot kuin pitoisuudessa 1 %. Kuvassa 15 on vastaavasti esitetty

kalvojen läpäisevyys P3-Ultrasil[®] 75-pesuaineella rasiittaessa.



Kuva 15. Ultrasil- pesujen permeaattivuo.

P3-Ultrasil[®] 75-pesuaineella rasiittaessa kalvon läpäisevyys kasvoi myös lämpötilan kasvaessa. 1 % pitoisuudessa vuon arvot kuitenkin kasvoivat vain hiukan lämpötilan kasvaessa ja lämpötiloissa 50 ja 60 °C vuon arvot olivat lähes samat. Pesuliuoksen pitoisuudella 0,5 % saavutettiin suuremmat vuon arvot kuin pitoisuudella 1 %. Kaikissa pesuissa, sekä Ultrasil- että typpihappopesuissa, kalvon läpäisevyys heikkeni altistuksen edetessä. Mahdollisena voidaan pitää, että tämä johtuu osittain pesuliuoksen lämpötilan laskusta, sillä pesuliuoksen lämpötilaa ei voitu tarkkailla rasiituksen aikana ja käytössä ollut lämpölevyn termostaatti ei ollut riittävän tarkka. Kuvista 14 ja 15 huomataan, että Ultrasil- pesuissa saavutettiin korkeammat permeaattivuot kuin typpihappopesuissa vastaavissa olosuhteissa lähes kaikissa tapauksissa. Ainoastaan pitoisuudessa 0,5 % ja lämpötilassa 40 °C Ultrasilin vuo kalvon läpi on vastaavaa typpihappovuota pienempi. Kokeessa 15 suoritettiin kaksi altistusta lämpötilassa 40 °C 0,5 % P3-Ultrasil[®] 75-pesuaineella. Toisen altistuksen alussa vuo oli ensimmäisen altistuksen lopun tasolla (77 kg/m² h). Altistuksen edetessä vuo laski hieman, vakiintuen kuitenkin arvoon 74 kg/m² h. Tämä voidaan havaita myös kuvasta 16.



Kuva 16. Pesun 15 permeaattivuo ajan funktiona.

Happoaltistuksen jälkeisessä malliliuoksen suodatuksessa vuo kalvon läpi säilyi siis lähes muuttumattomana. Vuon suuruuksissa havaittiin kuitenkin eroja. Taulukossa IX on esitetty altistuksen jälkeisen suodatuksen keskimääräinen vuon arvo.

Taulukko IX Sokeri-suolaliuoksen keskimääräinen vuo kalvon läpi ennen ja jälkeen happoaltistuksen.

| Pesu | Lämpötila, °C | Pesuaine | Happo- pitoisuus, % | Paine, bar | J _{m,alku} (ka), kg/(m ² h) | J _{m,loppu} (ka), kg/(m ² h) |
|---------|---------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|---|--|
| Pesu 1 | 40 | HNO ₃ | 1,0 | 5,4 | 65 | 47 |
| Pesu 2 | 50 | HNO ₃ | 1,0 | 5,4 | 72 | 40 |
| Pesu 3 | 60 | HNO ₃ | 1,0 | 5,4 | 72 | 36 |
| Pesu 4 | 40 | HNO ₃ | 0,5 | 5,4 | 78 | 54 |
| Pesu 5 | 50 | HNO ₃ | 0,5 | 5,4 | 74 | 48 |
| Pesu 6 | 60 | HNO ₃ | 0,5 | 5,4 | 73 | 32 |
| Pesu 7 | 40 | HNO ₃ | 0,5 | 0 | 73 | 53 |
| Pesu 8 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 | 5,4 | 70 | 50 |
| Pesu 9 | 50 | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 | 5,4 | 76 | 48 |
| Pesu 10 | 60 | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 | 5,4 | 61 | 35 |
| Pesu 11 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 0 | 72 | 50 |
| Pesu 12 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 77 | 53 |
| Pesu 13 | 50 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 82 | 51 |
| Pesu 14 | 60 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 88 | 48 |
| Pesu 15 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 72 | 52 |
| Pesu 16 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 78 | 59 |

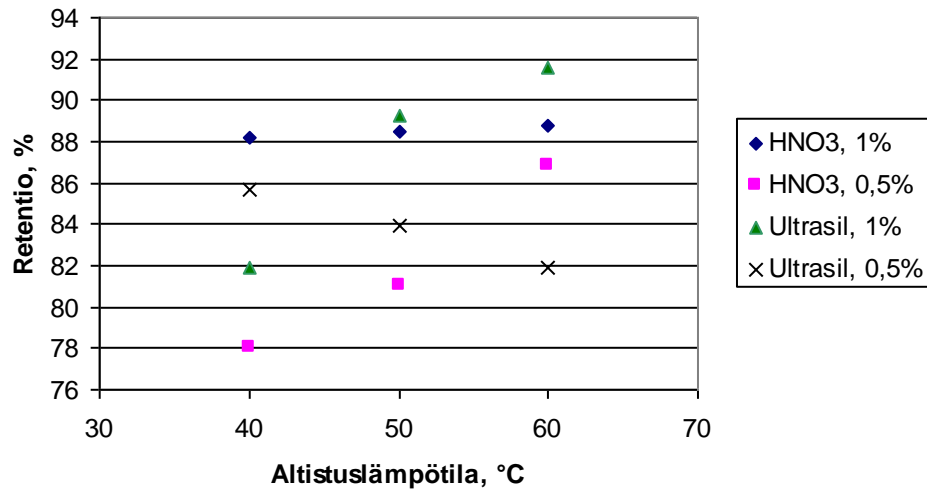
Taulukosta IX havaitaan, että vuo alenee aina happoaltistuksen seurauksena. Lisäksi altistuslämpötilan kasvaessa vuon alenema kasvaa. Kun altistus suoritettiin Ultrasililla

pitoisuudessa 0,5 %, lämpötilalla ei ollut yhtä suurta vaikutusta altistuksen jälkeiseen läpäisevyyteen kuin muissa tapauksissa. Kun pesut suoritettiin ilmanpaineessa, malliliuoksen vuo kalvon läpi pieneni vain hiukan verrattuna paineen alaiseen pesuun. Suurin malliliuoksen vuo altistuksen jälkeen saavutettiin, kun altistuksen jälkeen aiheutettiin kalvolle lämpöshokki 60 °C:lla vedellä. Pidempikestoisella rasituksella ei havaittu olevan vaikutusta vuon arvoon.

Ksyloosin keskimääräinen pitoisuus syöttöliuoksessa oli 106 ppm. Permeaattinäytteistä mitatut sokeripitoisuudet ja niiden perusteella yhtälöllä 3 lasketut retentiot on esitetty taulukossa X. Kuvassa 17 on esitetty altistuksen jälkeiset ksyloosin retentiot lämpötilaan verrattuna.

Taulukko X Altistuksen jälkeinen ksyloosin pitoisuus permeaattiliuoksessa ja retentio.

| | Pitoisuus, ppm | | Retentio, % | |
|---------------|-----------------------|-------|--------------------|-------|
| | Alku | Loppu | Alku | Loppu |
| Pesu 1 | 43,8 | 12,5 | 59 | 88 |
| Pesu 2 | 54,0 | 12,2 | 49 | 88 |
| Pesu 3 | 56,2 | 11,9 | 47 | 89 |
| Pesu 4 | 59,4 | 23,2 | 44 | 78 |
| Pesu 5 | 59,9 | 20,0 | 43 | 81 |
| Pesu 6 | 54,4 | 14,0 | 49 | 87 |
| Pesu 7, 0 bar | 58,5 | 19,2 | 45 | 82 |
| Pesu 8 | 60,9 | 19,1 | 42 | 82 |
| Pesu 9 | 52,2 | 11,4 | 51 | 89 |
| Pesu 10 | 45,8 | 8,9 | 57 | 92 |
| Pesu 11,0 bar | 57,0 | 12,4 | 46 | 88 |
| Pesu 12 | 59,0 | 15,2 | 44 | 86 |
| Pesu 13 | 56,5 | 17,1 | 47 | 84 |
| Pesu 14 | 58,8 | 19,2 | 44 | 82 |
| Pesu 15 | 48,8 | 16,0 | 54 | 85 |
| Pesu 16 | 55,2 | 14,9 | 48 | 86 |



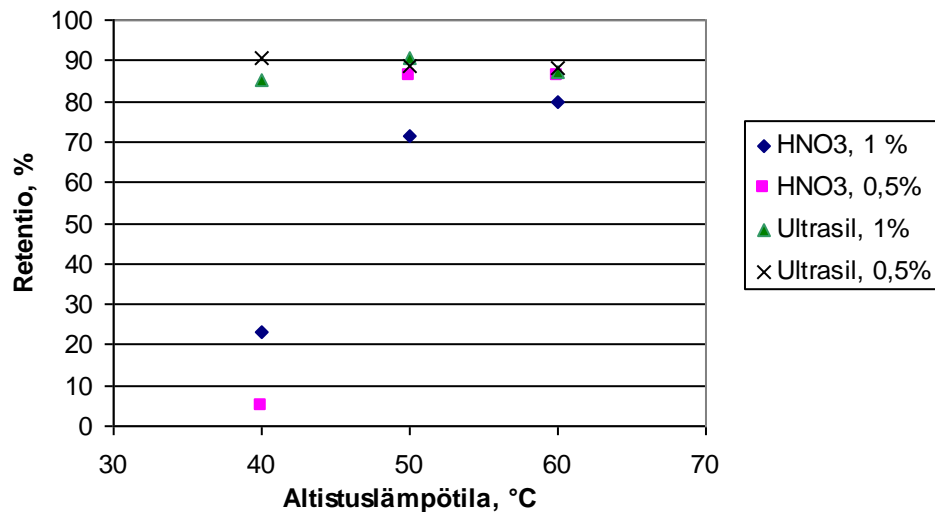
Kuva 17. Ksyloosin retentio altistuksen jälkeen. Retentio ennen happoaltistusta keskimäärin 48 %.

Taulukosta X huomataan, että ksyloosin retentio kasvaa happorasituksen myötä. Suurin retentio saavutettiin 1 %:n ja 60-asteisen Ultrasil- pesun jälkeen (pesu 10), retention ollessa 92 %. Ilmanpaineessa suoritettujen pesujen jälkeen ksyloosin retentio oli hieman suurempi kuin vastaavissa oloissa paineen alaisena suoritettujen pesujen jälkeen. 1 % Ultrasil- pesujen jälkeinen ksyloosin retentio kasvoi altistuslämpötilan kasvaessa. Samanlainen suuntaus voidaan havaita tehtäessä pesu 0,5 % typpihapolla. Aikaisemmin todettiin kalvon läpäisevyyden laskevan lämpötilan noustessa, mikä voi osittain selittää myös ksyloosin retention kasvun. Sen sijaan ksyloosin retentio pieneni lämpötilan kasvaessa, kun pesu tapahtui 0,5 % Ultrasililla. Lämpötilan ei havaittu muuttavan 1 % HNO₃:n vaikutusta kalvoon, sillä ksyloosin retentio altistuksen jälkeen säilyi muuttumattomana. Altistusajan pidentäminen ja lämpötilashokki eivät vaikuttaneet ksyloosin retentoitumiseen, sillä näiden kokeiden jälkeen saavutettiin keskiarvoa noudattelevat ksyloosin retentiot.

Syöttöliuoksen keskimääräinen johtokyky oli 98,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Taulukossa XI on esitetty permeaattinäytteistä mitatut johtokyvyt sekä niiden avulla lasketut retentiot. Johtokykymittausten perusteella ei voida päätellä magnesiumsulfaatin retentoitumista, sillä typpihappo suodattuu kalvon läpi ja saattaa näkyä johtokyvyssä. Kuvassa 18 on esitetty johtokyvyn retentiot pesun jälkeen lämpötilan funktiona.

Taulukko XI Altistuksen jälkeinen permeaattiliuoksen johtokyky ja retentio.

| | Johtokyky, $\mu\text{S}/\text{cm}$ | | Retentio, % | |
|---------------|------------------------------------|-------|-------------|-------|
| | Alku | Loppu | Alku | Loppu |
| Pesu 1 | 5,5 | 75,4 | 94,4 | 23,0 |
| Pesu 2 | 7,7 | 28,0 | 92,1 | 71,4 |
| Pesu 3 | 8,1 | 19,9 | 91,7 | 79,7 |
| Pesu 4 | 13,4 | 93,0 | 86,3 | 5,2 |
| Pesu 5 | 8,5 | 13,6 | 91,3 | 86,1 |
| Pesu 6 | 11,5 | 13,5 | 88,3 | 86,2 |
| Pesu 7, 0 bar | 8,4 | 22,0 | 91,4 | 77,7 |
| Pesu 8 | 10,7 | 14,4 | 89,1 | 85,3 |
| Pesu 9 | 8,4 | 9,3 | 91,4 | 90,5 |
| Pesu 10 | 10,0 | 12,6 | 89,8 | 87,2 |
| Pesu 11,0 bar | 11,5 | 10,6 | 88,3 | 89,2 |
| Pesu 12 | 9,7 | 8,9 | 90,1 | 90,9 |
| Pesu 13 | 10,2 | 11,0 | 89,6 | 88,8 |
| Pesu 14 | 17,3 | 11,4 | 82,4 | 88,4 |
| Pesu 15 | 8,8 | 11,2 | 91,0 | 88,6 |
| Pesu 16 | 7,7 | 10,2 | 92,1 | 89,6 |



Kuva 18. Johtokyvyn retentio altistuksen jälkeen. Retentio ennen happoaltistusta keskimäärin 90 %.

Taulukosta XI havaitaan, että johtokyvyn retentio pieneni ja johtokyky kasvoi happoaltistuksen seurauksena lähes kaikissa kokeissa. Suurimmat muutokset olivat pesuissa 1 ja 4, joissa molemmissa pesuaineena oli HNO₃ ja lämpötilana 40 °C, mutta pitoisuudet eroavat toisistaan. Näissä kahdessa tapauksessa tulokset poikkeavat kuitenkin rajusti muista koesarjan tuloksista, joten niiden oikeellisuutta on syytä epäillä. Ainut merkittävä johtokyvyn pieneneminen tapahtui pesun 14 jälkeisessä suodatuksessa, jossa pesuaineena on 60 °C ja 1 % Ultrasil. Kuvasta 18 voidaan päätellä

lämpötilan nousun aiheuttavan retention kasvun, kun pesuaineena on typpihappo. Sen sijaan, kun pesuaineena on Ultrasil, lämpötila ei vaikuta retention suuruuteen.

Suodatusprosessin ei havaittu vaikuttavan kalvon paksuuteen. Merkittävää kalvon fyysistä hajoamista ei siis tapahtunut. Mittaustulokset on esitetty liitteessä III. Suodatusprosessin läpikäyneiden kalvojen kontaktikulmat on esitetty taulukossa XII. Referenssikalvolle on suoritettu alkoholi-vesi-esikäsitteily.

Taulukko XII Kalvojen kontaktikulmat

| | Lämpötila, °C | Pesuaine | Happo- pitoisuus, % | Paine, bar | Kontaktikulma, ° |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Pesu 1 | 40 | HNO ₃ | 1,0 | 5,4 | 40,8 |
| Pesu 2 | 50 | HNO ₃ | 1,0 | 5,4 | 28,2 |
| Pesu 3 | 60 | HNO ₃ | 1,0 | 5,4 | 44,9 |
| Pesu 4 | 40 | HNO ₃ | 0,5 | 5,4 | 31,6 |
| Pesu 5 | 50 | HNO ₃ | 0,5 | 5,4 | 32,4 |
| Pesu 6 | 60 | HNO ₃ | 0,5 | 5,4 | 33,9 |
| Pesu 7 | 40 | HNO ₃ | 0,5 | 0 | 29,0 |
| Pesu 8 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 | 5,4 | 29,6 |
| Pesu 9 | 50 | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 | 5,4 | 31,2 |
| Pesu 10 | 60 | P3-Ultrasil [®] 75 | 1,0 | 5,4 | 40,8 |
| Pesu 11 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 0 | 36,5 |
| Pesu 12 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 33,6 |
| Pesu 13 | 50 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 36,3 |
| Pesu 14 | 60 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 39,7 |
| Pesu 15 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 39,0 |
| Pesu 16 | 40 | P3-Ultrasil [®] 75 | 0,5 | 5,4 | 40,1 |
| Referenssi | Alkoholi 50 % (15 s), vesihuuhtelu | | | | 22,1 |

Kaikissa kokeissa kalvon kontaktikulma kasvoi eli kalvon hydrofobisuus kasvoi suodatusprosessin myötä, mikä voidaan havaita taulukosta XII. Hydrofobisuuden kasvu voi aiheuttaa osittain myös vesivuon pienenemisen. Hydrofobinen pinta voi lisätä myös kalvon likaantumista, sillä pinta tarjoaa paremman alustan likaaville partikkeleille. Likaantumisen myötä myös foulaantuminen lisääntyy. Molemmilla pesuaineilla suurin kontaktikulma saatiin, kun altistus suoritettiin lämpötilassa 60 °C 1 %:n pitoisuudessa. Lämpötilan nousun havaittiin kasvattavan myös kontaktikulmaa kummallakin pesuaineella ja molemmissa pitoisuuksissa.

Kalvon kemiallisia muutoksia tutkittiin IR-spektrien avulla. Kaikkien kokeiden IR-spektrit on esitetty liitteessä IV. Referenssinä on alkoholi-vesi-esikäsitelty kalvo. Suurimmat erot spektreissä havaittiin alueilla 3900–3100 cm^{-1} , 3000–2850 cm^{-1} sekä 1560–1520 cm^{-1} . Spectrum Search Plus-ohjelma havaitsi aryylietteriryhmän referenssin lisäksi vain pesuissa 2 ja 13–16. Erot kohdassa 3000–2850 cm^{-1} viittaavat tähän muutokseen. Aromaattinen sulfoni sen sijaan havaittiin vain pesuissa 1–2, 14–16 ja referenssissä. Erot havaittiin kohdassa 1570–1560 cm^{-1} ja merkitsevät muutoksia polysulfonikerroksessa. Alueen 3900–3100 cm^{-1} erot johtuivat muutoksista amino- ja amiiniryhmissä eli kalvon pintamateriaalina toimivassa polyamidissa on tapahtunut muutoksia.

11 Yhteenveto

Työssä tutkittiin polymeerikalvojen haponkestävyyttä. Tavoitteena oli selvittää, kuinka kalvot kestävät sellutehtaiden yhteydessä sijaitsevien biojalostamoprosessien olosuhteita. Sellutehtaan yhteydessä toimivassa biojalostamossa kalvotekniikalla voidaan erottaa esim. puun ainesosia ja biopolttoaineen jakeita. Haasteena näissä prosesseissa ovat korkeat lämpötilat ja happamuus. Työssä käytettiin Dow FilmTech:n valmistamaa NF 270-kalvoa.

Kokeet aloitettiin suola-sokeriliuoksen suodatuksella, jonka jälkeen kalvo altistettiin happamille pesuaineille. Hapooaltistuksessa muuttujina olivat pesuaine (HNO_3 ja P3-Ultrasil[®] 75), pesuaineen lämpötila ja pitoisuus sekä suodatuspaine. Hapooaltistuksen jälkeen toistettiin suola-sokeriliuoksen suodatus.

Kaikissa suodatuskokeissa sokerin retentio parani hapooaltistuksen seurauksena. Sen sijaan lähes kaikissa kokeissa johtokyvyn retentio laski altistuksen jälkeen. Hapoorasitus aiheutti kuitenkin permeaattivuon pienenemisen verrattuna suola-sokeriliuoksen suodatuksen kokeen alussa, joten suodatusprosessin kesto tulee pidentymään hapooaltistumisen jälkeen. Toisaalta paineen nostolla on mahdollisuus kasvattaa vuota, mutta tämä saattaa aiheuttaa muutoksia retentioihin.

Kalvon mahdollisia kemiallisia muutoksia tutkittiin FT-IR- sekä

kontaktikulmamittausten avulla. Kalvon ja veden välinen kontaktikulma kasvaa kalvon hydrofobisuuden kasvaessa. Hydrofobinen pinta voi lisätä kalvon likaantumista, sillä pinta tarjoaa paremman alustan likaaville partikkeleille. Likaantumisen myötä myös foulaantuminen lisääntyy. Kaikissa koesuodatuksen läpikäyneissä kalvoissa kontaktikulma oli referenssikalvoa suurempi, mikä osittain selittää myös pesun jälkeisten suodatusten pienemmät vuot. Pienin kontaktikulma saavutettiin 1 %:lla HNO_3 :lla lämpötilassa 50 °C. IR- spektreissä suurimmat muutokset havaittiin alueilla 3900–3100, 3000–2850 sekä 1560–1520 cm^{-1} . Varsin useassa kokeessa ei havaittu aromaattista sulfonia, joten on mahdollista, että happo vaikuttaa kalvon polysulfonikerrokseen. Lisäksi havaittiin muutoksia typpisidoksissa, mikä viittaa muutoksiin pintamateriaalissa. IR- mittausten perusteella 1 % typpihappo lämpötilassa 40 °C aiheuttaisi vain vähän muutoksia.

Tässä työssä tutkittiin vain NF 270-kalvon käyttäytymistä biojalostamoprosessia vastaavissa happamissa olosuhteissa. On olemassa kuitenkin muita kalvomateriaaleja, jotka voisivat toimia yhtä hyvin tai jopa paremmin näissä olosuhteissa. Kokeet osoittivat NF 270-kalvon olevan hyvä vaihtoehto happamaan biojalostamoprosessiin, sillä kalvon kestävyys korkeissa lämpötiloissa ja happamassa ympäristössä osoittautui hyväksi. Kokeissa ei havaittu kalvon fyysistä hajoamista. Kalvossa havaittiin kuitenkin kemiallisia muutoksia, jotka viittaavat kalvon kärsivän happamuudesta. Myös vuon arvot alenivat happoaltistuksen myötä. NF 270-kalvon haponkestävyys pitkäkestoisessa happorasituksessa tulisi siis tutkia.

KIRJALLISUUS

1. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.
2. Mansikkaviita, S., *Polymeerien erotus ultrasuodatuksella*, diplomityö, LTY, 2008.
3. Kemira Kemwaterin asiakaslehti, Waternet, 1/ 2005, http://www.kemira.com/SiteCollectionDocuments/Media/Publications/Waternet-arkisto/WATERNET105_LOW.pdf [viitattu 25.8.2009]
4. Shengji, X., Xing, L., Ji, Y., Bingzhi, A., Juanjuan, Y., Application of membrane techniques to produce drinking water in China, *Desalination* **222** (2008), 497–501.
5. Platt, S., Nyström, M., Bottino, A., Capannelli, G., Stability of NF membranes under extreme acidic conditions, *Journal of Membrane Science* **239** (2004), 91–103.
6. Mänttari, M., Pekuri, T., Nyström, M., NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry, *Journal of Membrane Science* **242** (2004), 107–116.
7. Aromaa, T., Mäkinen, M., *Nanoteknologian soveltaminen paperiteollisuudessa – esiselvitys*, LTY 2007, julkaisu 169.
8. Lohi, T., *Biojalostamo sellutehtaan näkökulmasta*, LTY, 2008, julkaisu 176.
9. Klemola, K., *Energy Blog*, Biojalostamot, <http://www2.lut.fi/kete/teke/teke/kklemola/20070101-fin-biojalostamot.htm> [viitattu 05.02.2009]
10. Järvinen, L.,(toim.), *Ympäristöteknologian ennakointi–Taustoja ja puheenvuoroja*, Helsinki, 2006. Saatavissa: <http://www.sitra.fi/julkaisut/raportti61.pdf?download=Lataa+pdf> [viitattu 15.6.2009]
11. Meindersma, G.W., Kuczynski, M., Implementing membrane technology in the process industry: problems and opportunities, *Journal of Membrane Science* **113** (1996), 285-292.
12. Huang, H-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U.W., Ramarao, B.V. , A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Separation and Purification Technology* **62** (2008), 1–21.
13. Al Manasrah, M., *Recovery of hemicelluloses from wood hydrolysates by membrane filtration*, Master's Thesis, LTY, 2008
14. Persson, T., Jönsson, A.-S., Zacchi, G, Fractionation of hemicelluloses by membrane filtration, 14th European Biomass Conference, Paris, 17-21 October, 2005.

15. Mänttari, M., Pihlajamäki, A., Nyström, M., Comparison of nanofiltration and tight ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water, *Desalination* **149** (2002), 131-136.
16. Heinonen, U., Konsentroitujen liuosten nanosuodatus, diplomityö, LTY, 2008.
17. Pearce, G., Introduction to membranes: Membrane selection, *Filtration and Separation*, **7** (2007), 35-37.
18. Wagner, J., Membrane filtration handbook, 2nd ed., Osmonics, 2001. Saatavissa: <http://www.gewater.com/pdf/1229223-%20Lit-%20Membrane%20Filtration%20Handbook.pdf> [viitattu 21.1.2009]
19. Brinck, J., Jönsson, A.-S., Jönsson, B., Lindau, J. Influence of pH on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes by fatty acid, *Journal of Membrane Science* **164** (2000), 187–194.
20. Cheryan, M., *Ultrafiltration handbook*, Technomic Publishing Company, USA, 1986.
21. Whatman-Leadership in separation technology for the life sciences, <http://www.whatman.com/products/?pageID=7.57.292.224>, 11.1.2007.
22. Kallioinen, M., Mänttari, M., Nyström, M. and Nuortila-Jokinen, J., Effect of High Filtration Temperature on Regenerated Cellulose Ultrafiltration Membranes, *Separation Science and Technology* **42** (2007), 2863-2879.
23. Kallioinen, M., Regenerated cellulose ultrafiltration membranes in the treatment of pulp and paper mill process waters, tohtorin väitöskirja, LTY, 2008.
24. Liikanen, M., Kalvosuodatusprosessin tehostaminen paperiteollisuuden sovelluksissa, diplomityö, LTY, 2000.
25. Al-Obeidani, S.K.S., Al-Hinai, H. Goosen , M.F.A., Sablani, S., Taniguchi, Y., Okamura, H., Chemical cleaning of oil contaminated polyethylene hollow fiber microfiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **307** (2008), 299–308.
26. Zondervan, E., Roffel, B., Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water, *Journal of Membrane Science* **304** (2007), 40–49.
27. Al-Amoudia, A., Lovitt, R.W., Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *Journal of Membrane Science* **303** (2007), 4–28.
28. P3 Ultrasil 75- käyttöturvallisuustiedote, http://www.ecolab.fi/UserFiles/VarePDF/421_5_2.pdf [viitattu 17.9.2009]
29. Yamamura, H., Chae, S., Kimura, K., Watanabe, Y., Transition in fouling mechanism in microfiltration of a surface water, *Water Research* **41** (2007), 3812 – 3822.

30. Sjöman, M., Purification and fractionation by nanofiltration in dairy and sugar and sweetener industry applications, tohtorin väitöskirja, LTY, 2007
31. Li, X., Li, B., Fu, X., Wickramasinghe, R., Chen, J., Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid, *Separation and Purification Technology* **42** (2005), 181–187.
32. Dow Filmtech™ membranes, Tech Fact, http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_004d/0901b8038004d1e2.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00388.pdf&fromPage=GetDoc [viitattu 17.9.2009]
33. Dow Filmtech™ membranes, Product Information, http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_006b/0901b8038006bfea.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00346.pdf&fromPage=GetDoc [viitattu 17.9.2009]
34. Nyström, M., Butylina, S., Platt, S., NF retention and critical flux of small hydrophilic/hydrophobic molecules, *Membrane Technology* **10** (2004), 5-8.
35. Tanninen, J., Platt, S., Weis, A., Nyström, M., Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions, *Journal of Membrane Science* **240** (2004) 11–18.
36. Mänttari, M., Pihlajamäki, A., Nyström, M., Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *Journal of Membrane Science* **280** (2006), 311–320.
37. Sormunen, P., Kalvon modifioinnin vaikutus pienten molekyylien nanosuodatukseen, diplomityö, LTY, 2001.

LIITELUETTELO

- LIITE I P3-Ultrasil® 75:n titraus ja laimennus
- LIITE II Suodatusten permeaattivuot
- LIITE III Kalvojen paksuudet
- LIITE IV FT-IR-spektrit

Ultrasilin titraus ja laimennus

Valmistaja on antanut P3-Ultrasil[®] 75-pesuaineen tuoteselosteessa titraukselle seuraavat ohjeet:

Näyte: 20 ml

Tiitteri: 0,1 N NaOH

Indikaattori: Fenoliftaleeni

Titrauskerroin: 0,052

NaOH:n kulutus · 0,052 = *m*-% P3-Ultrasil[®] 75

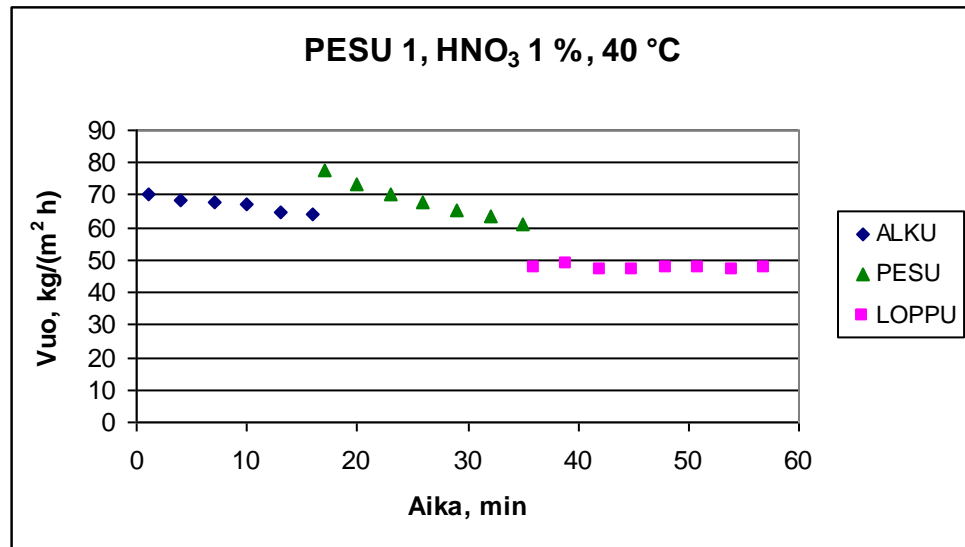
Titraustulokset:

| Liuoksen til-% | NaOH kulutus, ml | Ultrasil m-% |
|----------------|---------------------|--------------|
| 0,5 | 13 | 0,676 |
| 0,5 | 12,9 | 0,6708 |
| 0,5 | 12,9 | 0,6708 |

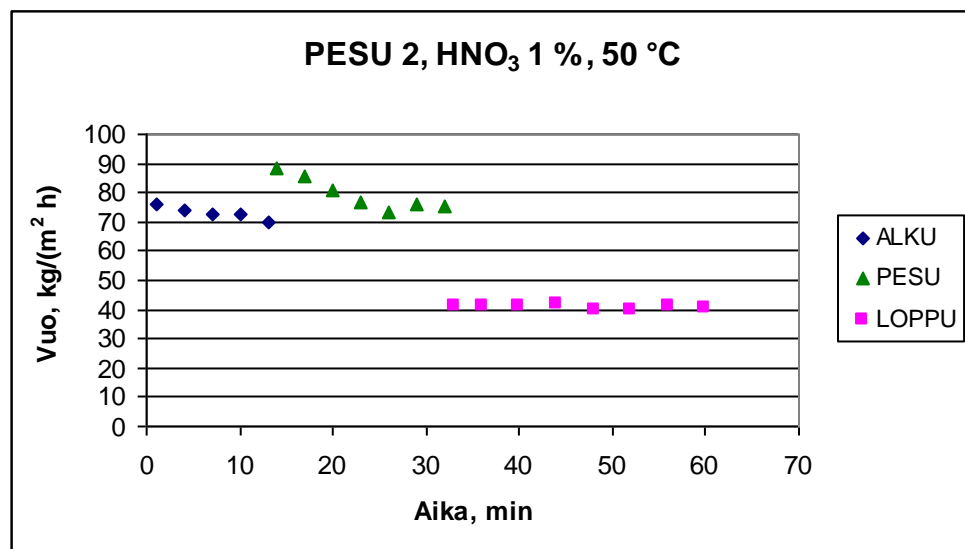
Valmistettaessa 100 ml 1 % liuosta tarvitaan $0,5 \cdot 1 / 0,676 = 0,7396$

$\approx 0,74 \text{ ml}$ P3-Ultrasil[®] 75:a.

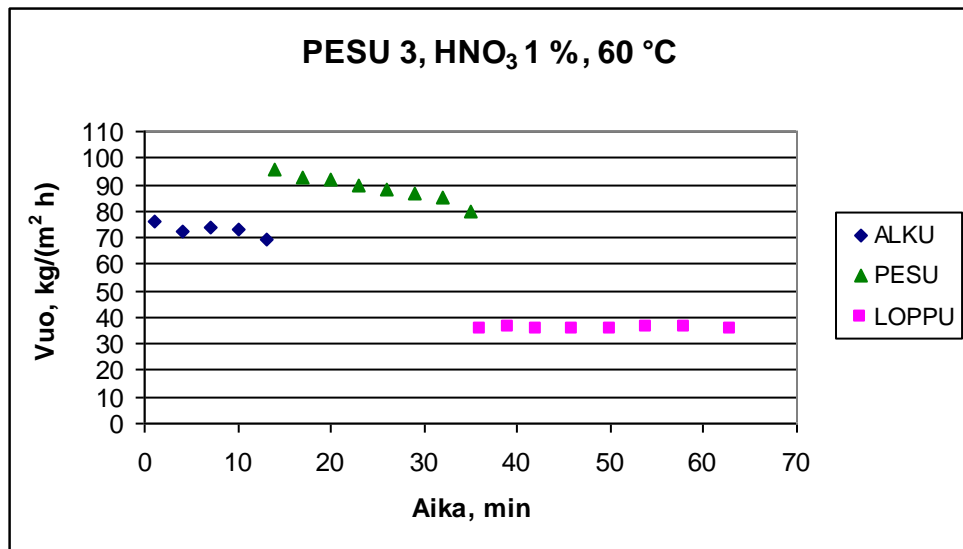
Suodatusten permeaattivuot



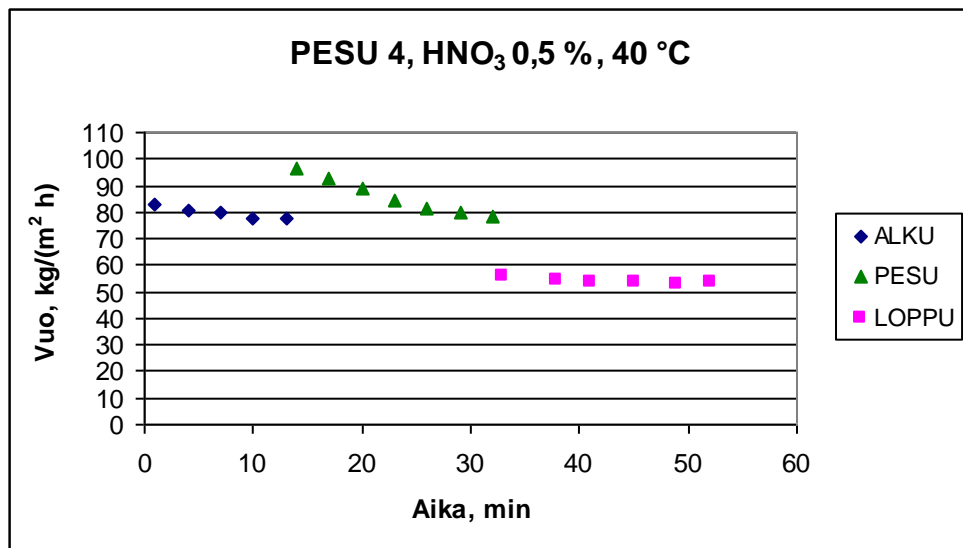
Kuva 1. Pesun 1 permeaattivuo ajan funktiona.



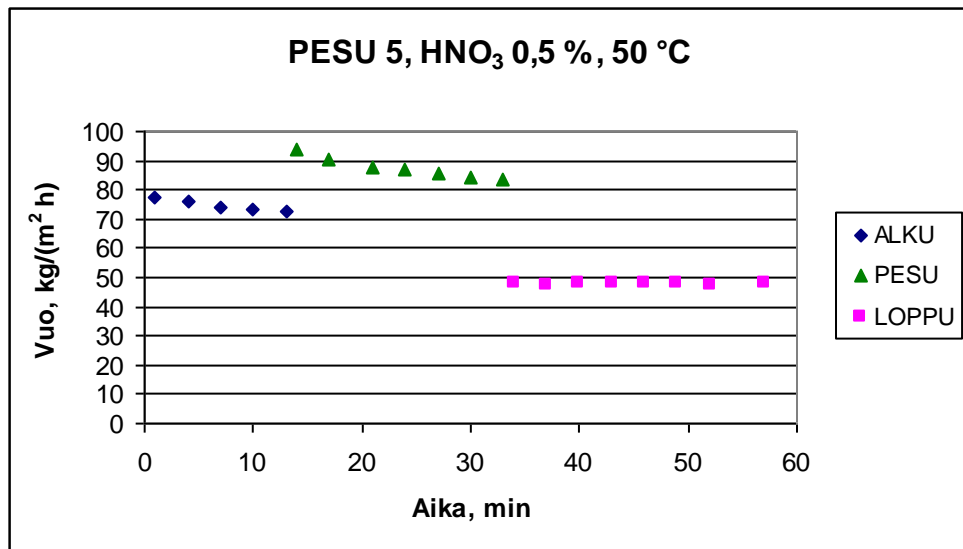
Kuva 2. Pesun 2 permeaattivuo ajan funktiona.



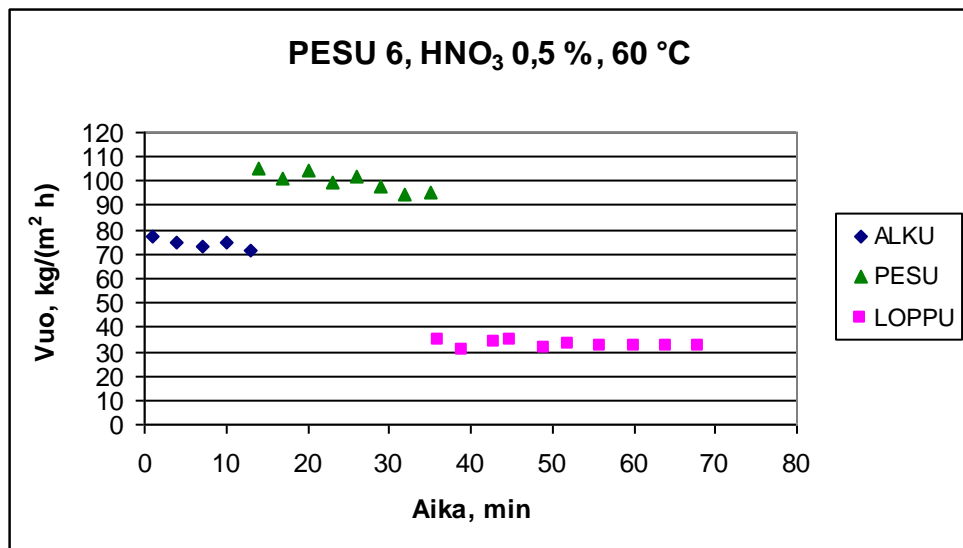
Kuva 3. Pesun 3 permeaattivuo ajan funktiona.



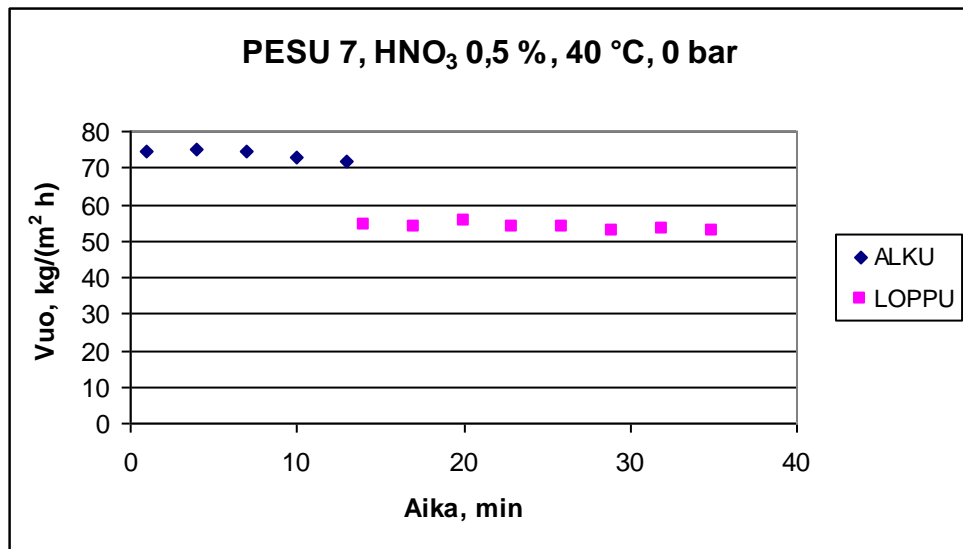
Kuva 4. Pesun 4 permeaattivuo ajan funktiona.



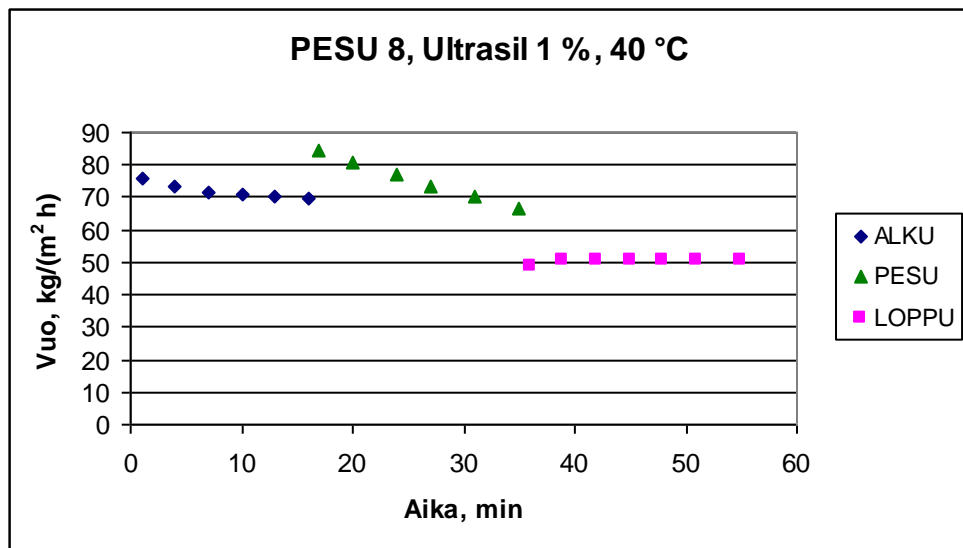
Kuva 5. Pesun 5 permeaattivuo ajan funktiona.



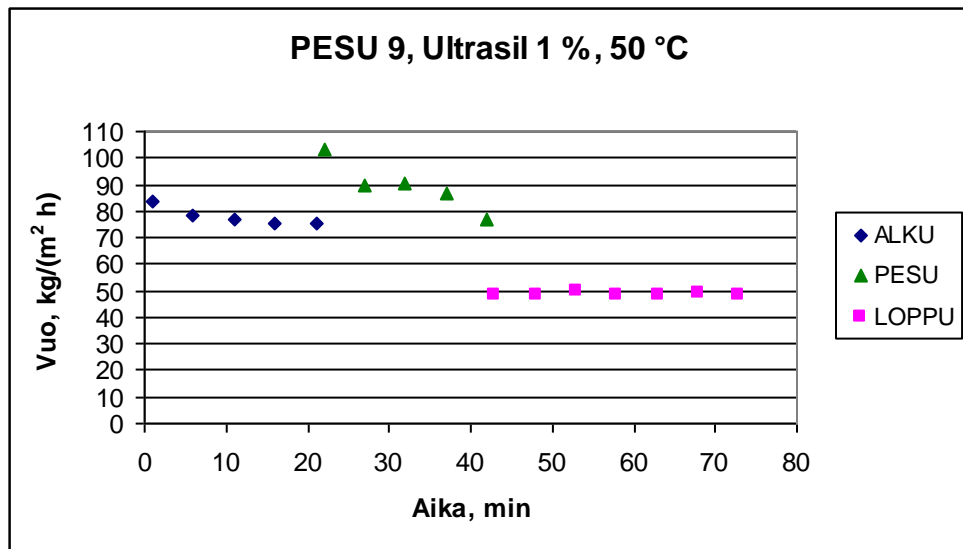
Kuva 6. Pesun 6 permeaattivuo ajan funktiona.



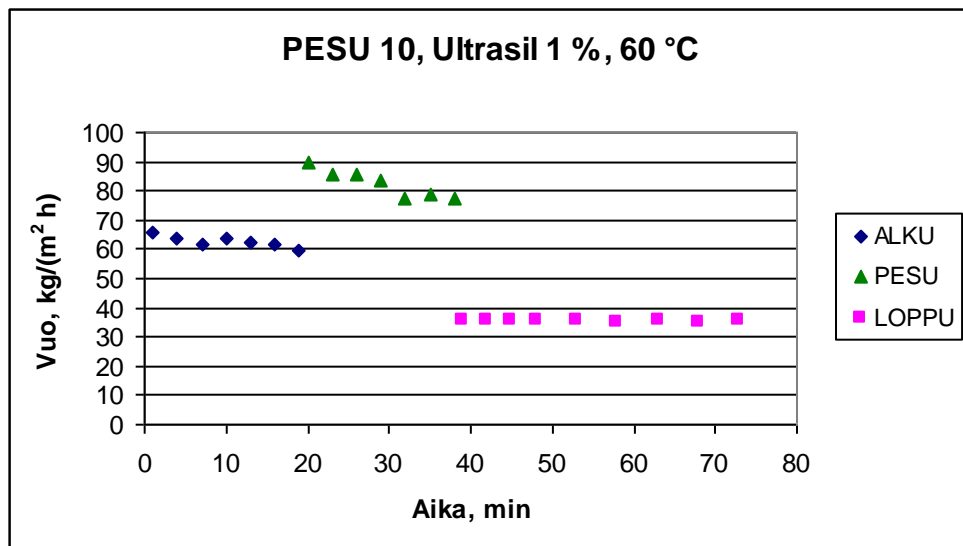
Kuva 7. Pesun 7 permeaattivuo ajan funktiona.



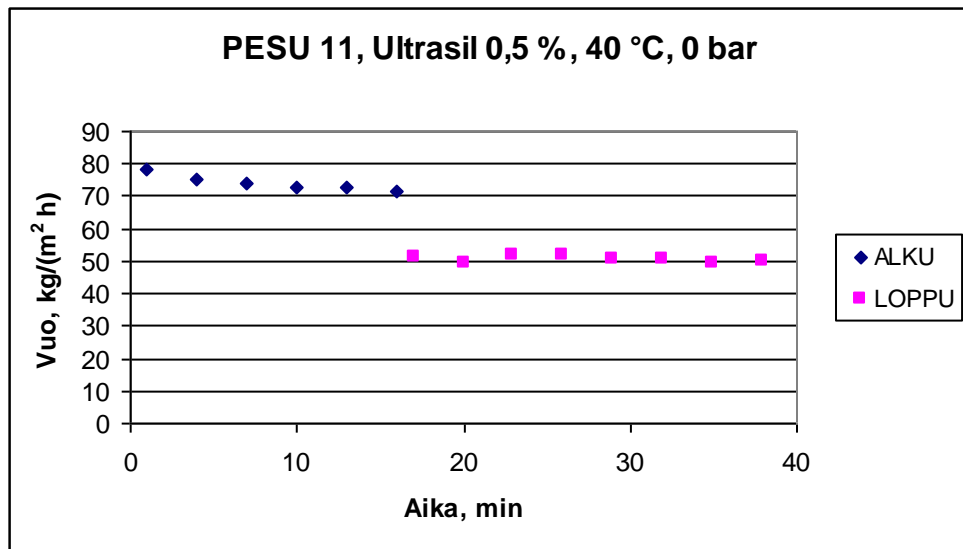
Kuva 8. Pesun 8 permeaattivuo ajan funktiona.



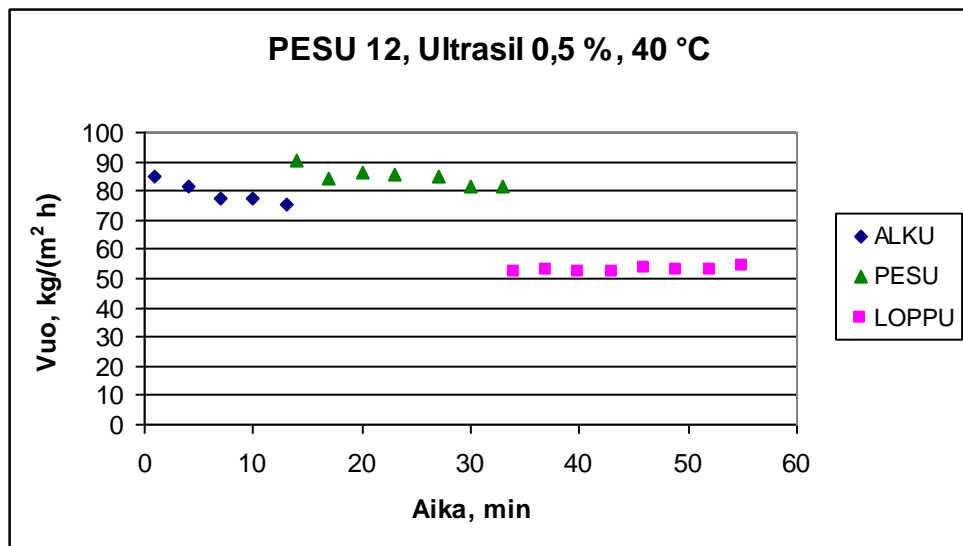
Kuva 9. Pesun 9 permeaattivuo ajan funktiona.



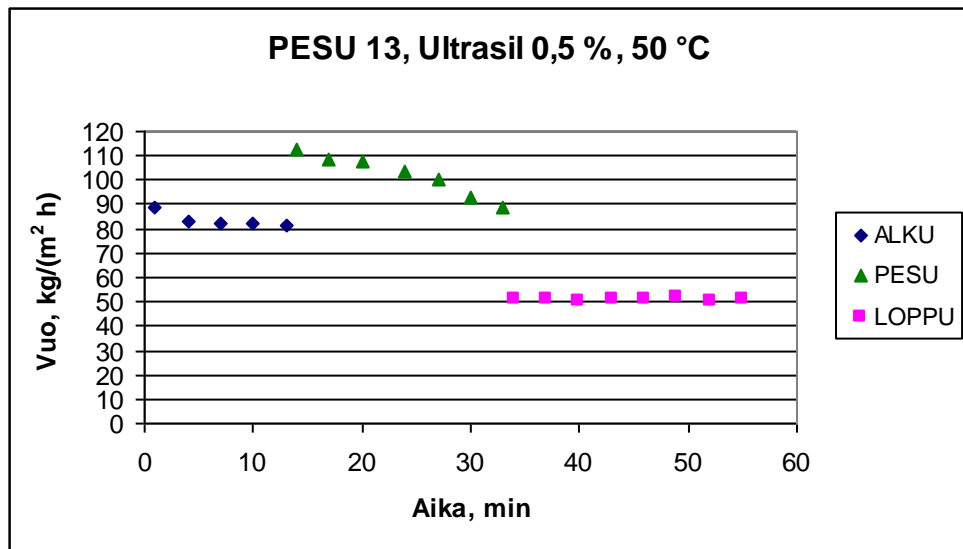
Kuva 10. Pesun 10 permeaattivuo ajan funktiona.



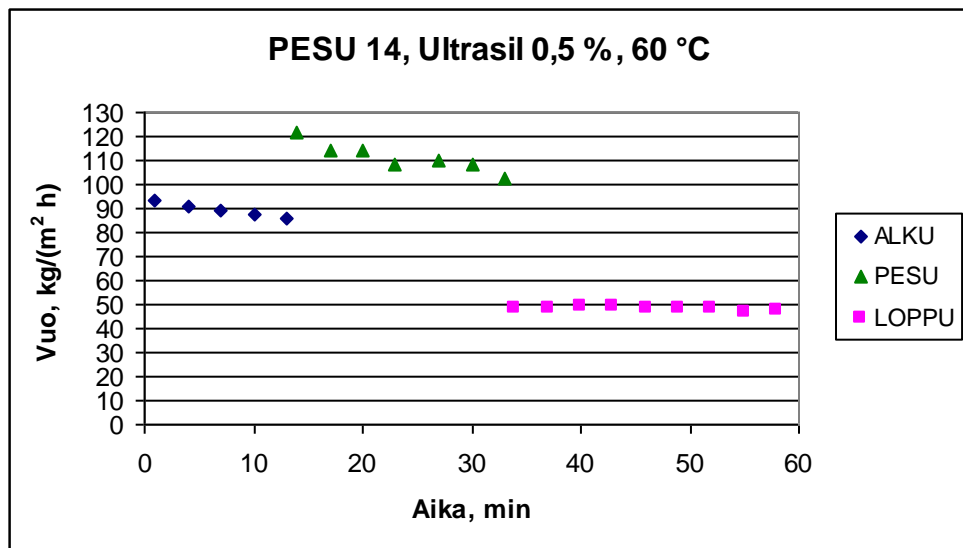
Kuva 11. Pesun 11 permeaattivuo ajan funktiona.



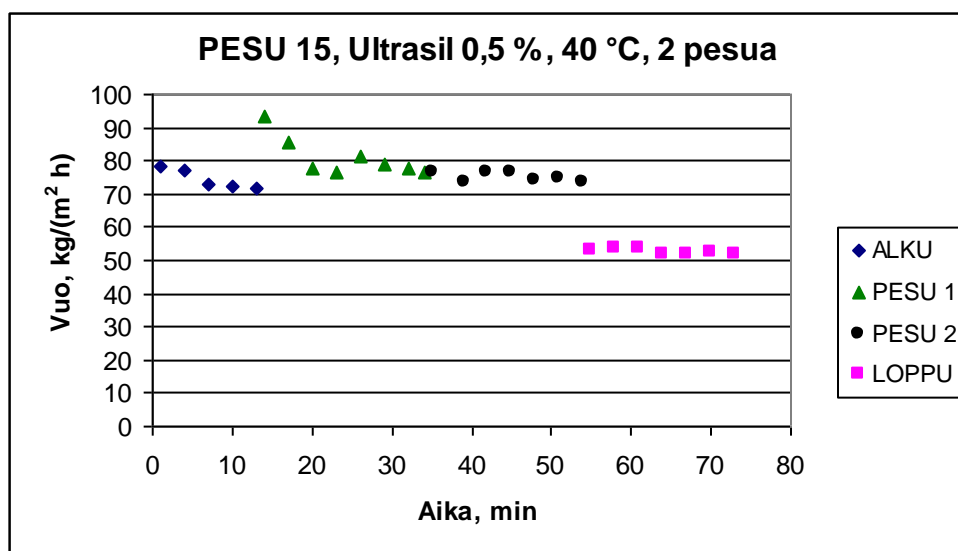
Kuva 12. Pesun 12 permeaattivuo ajan funktiona.



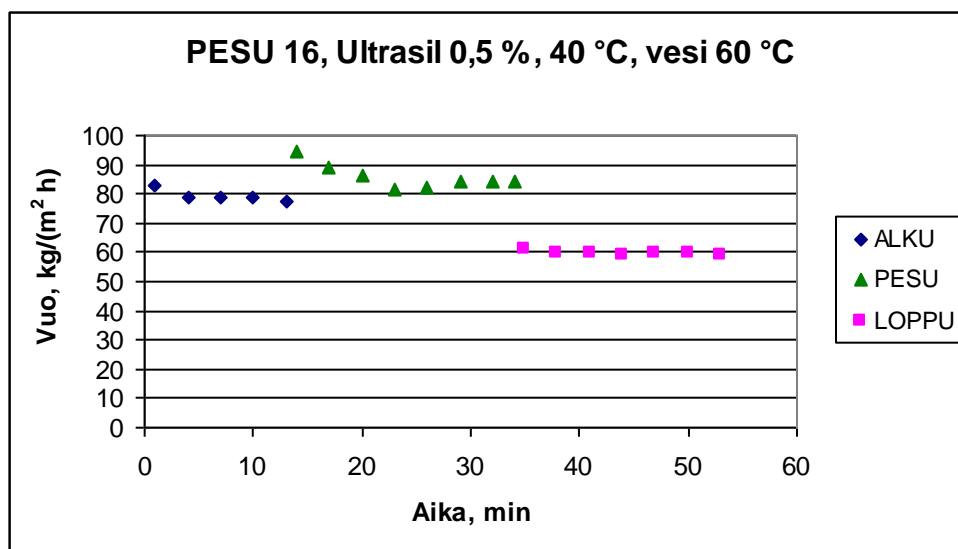
Kuva 13. Pesun 13 permeaattivuo ajan funktiona.



Kuva 14. Pesun 14 permeaattivuo ajan funktiona.



Kuva 15. Pesun 15 permeaattivuo ajan funktiona.

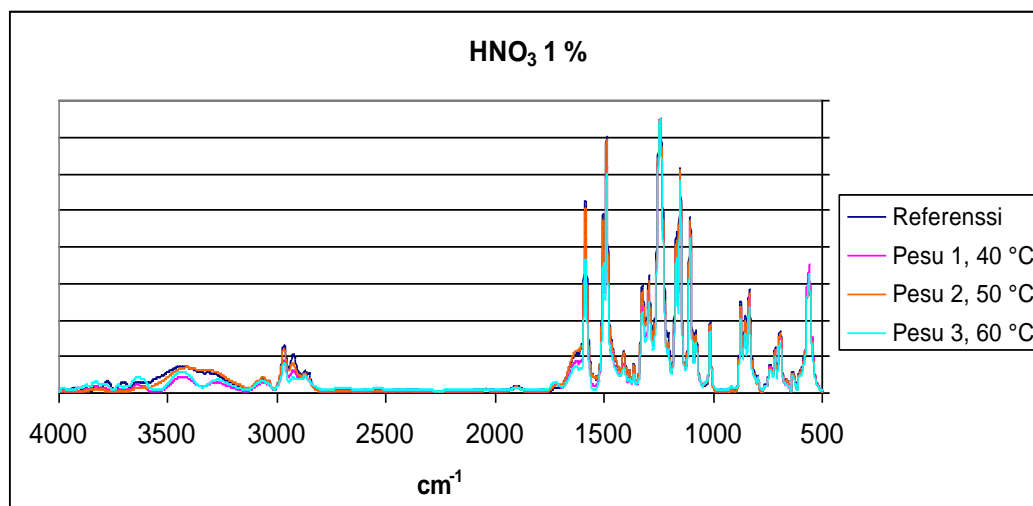
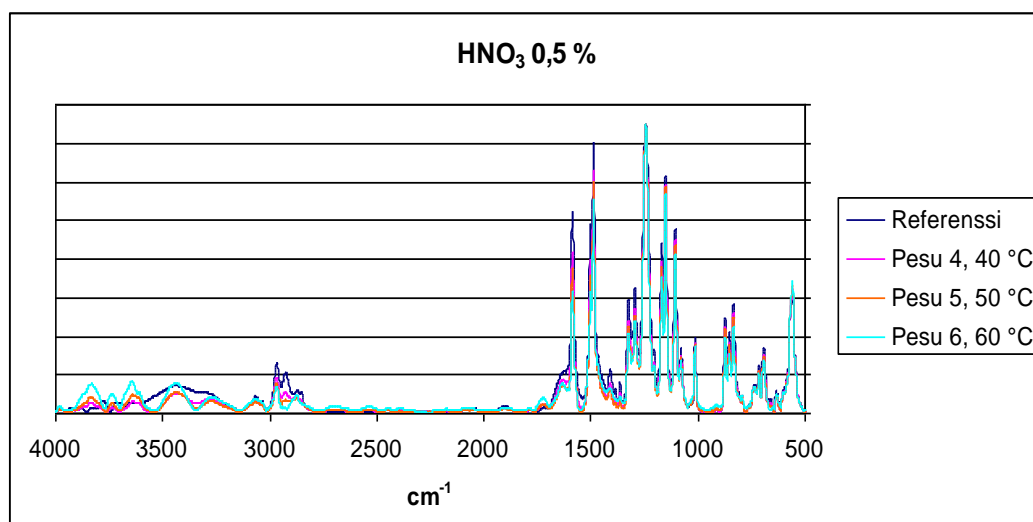


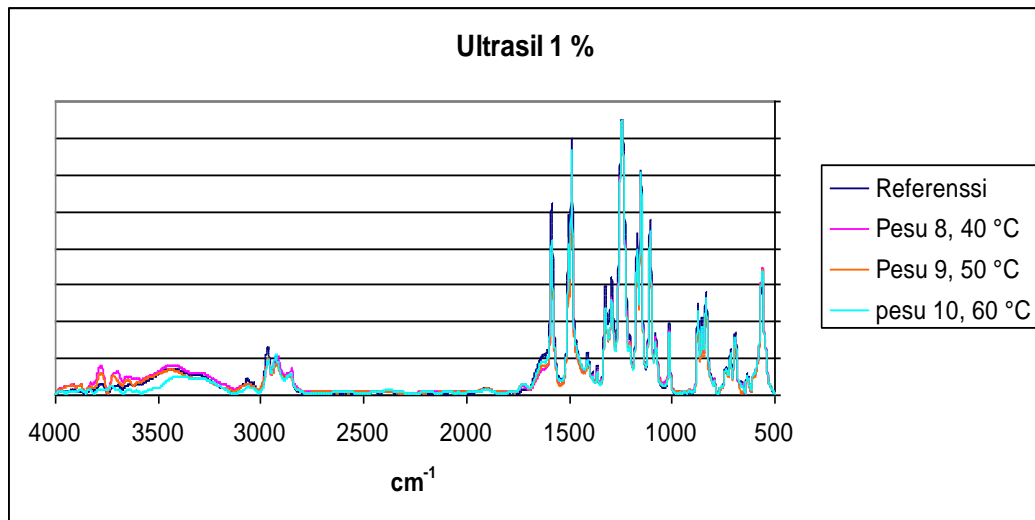
Kuva 16. Pesun 16 permeaattivuo ajan funktiona.

Kalvojen paksuudet

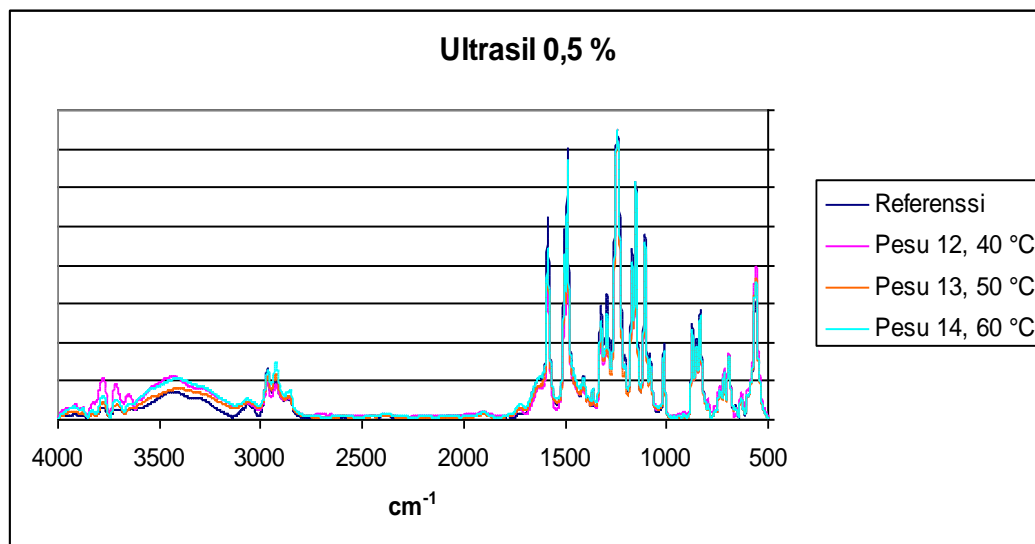
| | Paksuus, μm | | | | | ka, μm | s |
|------------|--|-----|-----|-----|-----|-------------------------------------|----------|
| Natiivi | 138 | 140 | 137 | 139 | 138 | 138 | 1 |
| Referenssi | 138 | 136 | 135 | 135 | 136 | 136 | 1 |
| Pesu 1 | 135 | 138 | 137 | 137 | 139 | 137 | 1 |
| Pesu 2 | 140 | 137 | 138 | 137 | 136 | 138 | 2 |
| Pesu 3 | 139 | 138 | 137 | 139 | 138 | 138 | 1 |
| Pesu 4 | 134 | 137 | 139 | 135 | 137 | 136 | 2 |
| Pesu 5 | 138 | 137 | 140 | 138 | 137 | 138 | 1 |
| Pesu 6 | 141 | 140 | 141 | 140 | 141 | 141 | 1 |
| Pesu 7 | 138 | 140 | 137 | 135 | 136 | 137 | 2 |
| Pesu 8 | 136 | 137 | 137 | 136 | 136 | 136 | 1 |
| Pesu 9 | 136 | 138 | 140 | 136 | 138 | 138 | 2 |
| Pesu 10 | 140 | 140 | 142 | 141 | 141 | 141 | 1 |
| Pesu 11 | 139 | 140 | 139 | 139 | 142 | 140 | 1 |
| Pesu 12 | 138 | 138 | 135 | 137 | 137 | 137 | 1 |
| Pesu 13 | 137 | 138 | 136 | 134 | 142 | 137 | 3 |
| Pesu 14 | 140 | 139 | 139 | 136 | 141 | 139 | 2 |
| Pesu 15 | 139 | 137 | 135 | 136 | 137 | 137 | 1 |
| Pesu 16 | 136 | 135 | 137 | 138 | 137 | 137 | 1 |

FT-IR- spektrit

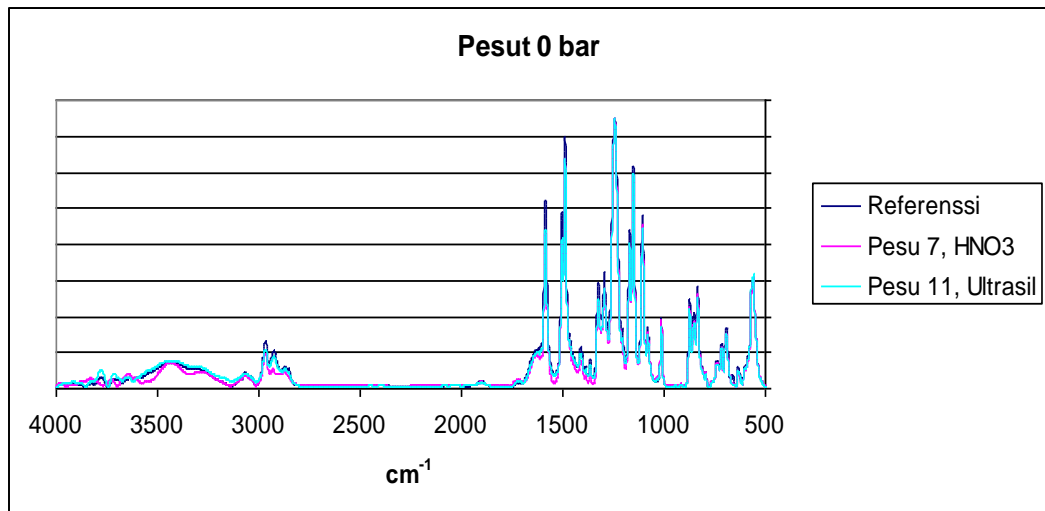
Kuva 17. 1 % HNO₃:lle altistettujen kalvojen IR- spektritKuva 18. 0,5 % HNO₃:lle altistettujen kalvojen IR- spektrit



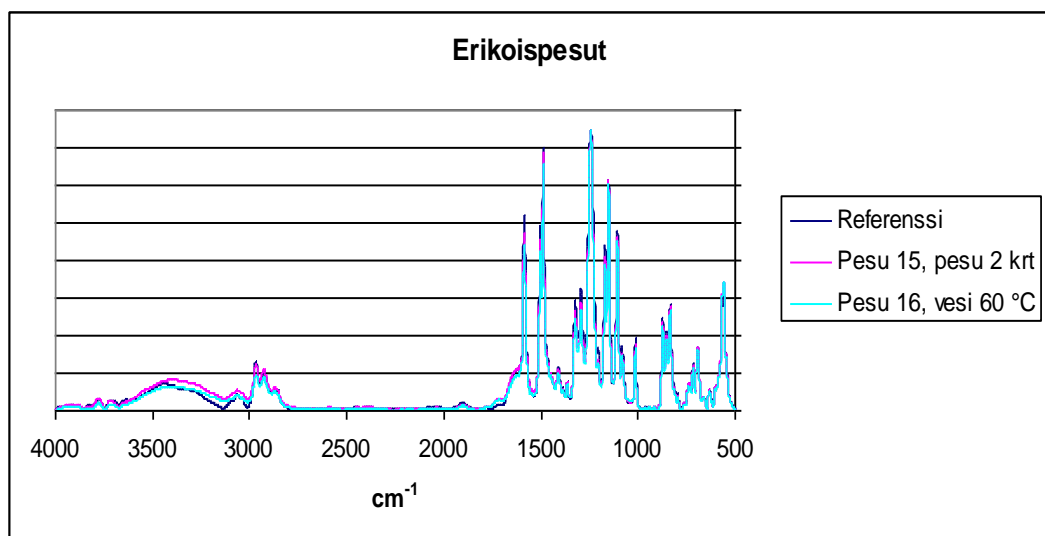
Kuva 19. 1 % Ultrasilille altistettujen kalvojen IR- spektrit



Kuva 20. 0,5 % Ultrasilille altistettujen kalvojen IR- spektrit



Kuva 21. Ilmanpaineessa altistettujen kalvojen IR- spektrit



Kuva 22. Erikoisaltistuksen läpikäyneiden kalvojen IR- spektrit