

Arvokkaiden komponenttien fraktiointi nanosuodatuksella

Tarkastaja:
Mika Mänttari

28.09.2009
Anna Wallinmaa
Punkkerikatu 7 A 14
53850 Lappeenranta

LYHENTEET

TC	hiilen kokonaismäärä
TOC	orgaanisen hiilen kokonaismäärä

SYMBOLILUETTELO

A_k	kalvon pinta-ala,	m^2
C	permeaatin pitoisuus,	g/dm^3
Cut-off	pienimmän kalvon pidättämän molekyylin moolimassa,	g/mol
C_s	syötön pitoisuus,	g/dm^3
J	vuo,	$kg/(m^2h)$
M	moolimassa,	g/mol
m	massa,	g
p	paine,	bar
R	retentio,	%
R'	kaasuvakio,	$dm^3 atm/(K mol)$
T	lämpötila,	$^{\circ}C$
t	aika,	s
V_{perm}	permeaattivirtaus,	L/h
π	osmoottinen paine,	bar

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	2
1.1	NANOSUODATUS	2
1.2	SOKEREIDEN EROTUS NANOSUODATUKSELLA.....	3
2	KOKEELLINEN OSA / MATERIAALIT JA MENETELMÄT.....	9
2.1	MALLIAINEET	9
2.2	MITTAUSTEN SUORITUS	9
2.3	KÄYTETYT YHTÄLÖT	10
2.4	ANALYSOINTIMENETELMÄT	11
3	TULOKSET	11
3.1	KSYLOOSIN NANOSUODATUS.....	11
3.2	BETAIININ NANOSUODATUS	15
3.3	SAKKAROOSIN NANOSUODATUS.....	18
3.4	FRUKTOOSIN NANOSUODATUS	22
3.5	KSYLITOLIN NANOSUODATUS	24
3.6	GLUKOOSIN NANOSUODATUS	26
3.7	SORBITOLIN NANOSUODATUS	28
3.8	RETENTIOT	30
3.9	OSMOOTTISET PAINEET.....	32
4	TULOSTEN TARKASTELU	33
5	JOHTOPÄÄTÖKSET	34

1 JOHDANTO

Kalvoerotuksessa prosessivirta kohtaa kalvon, jolloin osa virrasta läpäisee kalvon. Kalvon läpi kulkeutumisen saa aikaan joko paine-, konsentraatio-, lämpötila- tai sähköinen potentiaaliero erotettavien faasien välillä. Paine-eroon perustuvia menetelmiä ovat mikrosuodatus, ultrasuodatus, nanosuodatus ja käänteisosmoosi. Kalvoerotuksessa ilmeneviä ongelmia kuten kalvojen likaantumista ja alhaista suodatusvuota pyritään korjaamaan valitsemalla oikeanlainen kalvo ja parantamalla suodatusolosuhteita. [1]

Työssäni oli tarkoituksena tutkia pienten orgaanisten yhdisteiden nanosuodatusta vesiliuoksissa. Tavoitteena oli selvittää aineiden erottuminen vesiliuoksessa kolmella erilaisella kalvolla. Malliaineita (ksyloosi, betaiini, sakkaroosi, fruktoosi, ksylitoli, glukoosi ja sorbitoli) suodatettiin paineen funktiona ja permeaateista kerättiin näytteet, joiden pitoisuutta seurattiin analysoimalla näytteistä taitekertoimet ja kokonaishiili (TOC).

1.1 NANOSUODATUS

Nanosuodatus on pitkälle kehittynyt menetelmä, jolla voidaan konsentroida orgaanisia ja epäorgaanisia vesiliuoksia. Nanosuodatusta käytetään monilla eri teollisuuden aloilla kuten lääkeaineiden erotuksessa, maidon ja heran erotuksessa ja poistettaessa metalleja jätevedestä. Yksi mahdollinen nanosuodatuksen käyttökohde on ksyloosin erottaminen liuoksesta, jonka jälkeen erotettua ksyloosia voidaan käyttää ksylitolin valmistuksessa. Nanosuodatuksessa kalvon huokoskoko on yhden nanometrin kokoluokkaa. Orgaaniset yhdisteet, joiden moolimassa on yli 150 -1000 g/mol, pidättyvät kalvolla. Erottumiseen vaikuttaa kokoeron lisäksi myös esimerkiksi varaus, hydrofobisuus ja polaarisuus. [1,2,3]

Vesiliuoksessa nanosuodatuksessa käytetty kalvo saa varauksen ja näin sallii tiettyjen ionien erotuksen. Suodatus on vallitseva mekanismi kolloidisille aineille ja suurille molekyyileille kun taas liuoksen ja kalvon fysikaaliset ja kemialliset vuorovaikutukset tulevat tärkeämmäksi käsiteltäessä ioneja ja moolimassaltaan pienempiä hiukkasia. [2]

Ksyloosi on pentoosi sokeri, josta voidaan valmistaa ksylitolituotteita. Kemiallisissa puumassaprosesseissa (erityisesti happamassa sulfiittiprosessissa) hemiselluloosa hydrolysoituu monosakkarideiksi. Hydrolysoitu hemiselluloosa pitää sisällään ksyloosin lisäksi myös muita monosakkarideja kuten glukoosia, d-galaktoosia, d-mannoosia, 1-arabinoosia ja 1-ramnoosia sekä lignosulfonaatteja ja epäorgaanisia ioneja. Pienten komponenttien ja ksyloosin erotusta kromatografisesti hemiselluloosasta pidetään hankalana ja monimutkaisena. Nanosuodatus tarjoaa kustannuksissa kilpailukykyisen, vähemmän monimutkaisen ja helpommin ylläpidettävän erotusmenetelmän verrattuna kromatografiseen menetelmään. Nanosuodatusmembraaneilla on hyvä monenarvoisten suolojen retentio etenkin kun suolat ovat negatiivisesti varautuneita. Varauksettomien hiukkasten, joiden kokoerot ovat hyvin pieniä, erottaminen toisistaan on tärkeää prosesseissa kun ajatellaan tuotteen puhtautta ja saantoa. Nanosuodatus ksyloosin erottamisessa hemiselluloosaliuoksesta voi parantaa saantoa ja puhtautta kaupallisen ksylitolin tuotannossa. Erityistä huomiota tulee kiinnittää ksyloosin erottamiseen glukoosista. [3,4]

Sakkaroosien erottamiseen toisistaan vaikuttaa kalvojen selektiivisyyden lisäksi suodatuksen paine, lämpötila ja liuoksen koostumus sekä konsentraatio. Lämpötilaa kasvatettaessa on ilmennyt retention pienenemistä johtuen pienemmästä viskositeetistä ja kasvaneesta diffuusiosta. Kalvon huokoskoko kasvaa lämpötilaa nostettaessa. Monosakkaridien koko on joko yhtä suuri tai pienempi kuin nanosuodatuskalvon huokosten. Monosakkaridimolekyylin halkaisijan tiedetään olevan 0.6—0.8 nm kun taas yleisimpien kaupallisten nanosuodatuskalvojen huokokset ovat 0.6—2.0 nm. [4]

1.2 SOKEREIDEN EROTUS NANOSUODATUKSELLE

Sjöman et al. [4] suodatti sokeriliuoksia kolmella eri kalvolla (Desal-5 DK, Desal-5 DL ja NF270). Kaikkien kalvojen pinta-alat olivat 0.180 m². Kokeet tehtiin kullekin kalvolle kahdella eri liuoksella. Toinen liuos oli hydrolysoitu hemiselluloosaliuos ja toinen liuos oli muuten sama, mutta siihen oli lisätty hieman puhdasta ja kidemäistä ksyloosia. Ensimmäisen liuoksen kuiva-ainepitoisuus oli 21,8 % ja ksyloosipitoisuus 48,7 % kun taas toisessa liuoksessa kuiva-ainetta oli 21,3 % ja ksyloosia 59,1 %. [4]

TAULUKKO I

Syöttöjen keskimääräiset koostumukset nanosuodatuksissa. [4]

	Hemiselluloosaliuos (syöttö A)	Hemiselluloosaliuos + kiteinen ksyloosi (syöttö B)
Kuiva-ainepitoisuus [%]	21.8	21.3
pH	5.5	5.6
Ksyloosi (m-%)	10.6	12.6
Ksyloosi (% kuiva- aineesta)	48.7	59.1
Glukoosi (m-%)	0.8	0.6
Glukoosi (% kuiva- aineesta)	3.6	2.9
Muita (m-%)	10.4	8.1
Muita (% kuiva- aineesta)	47.7	38.0

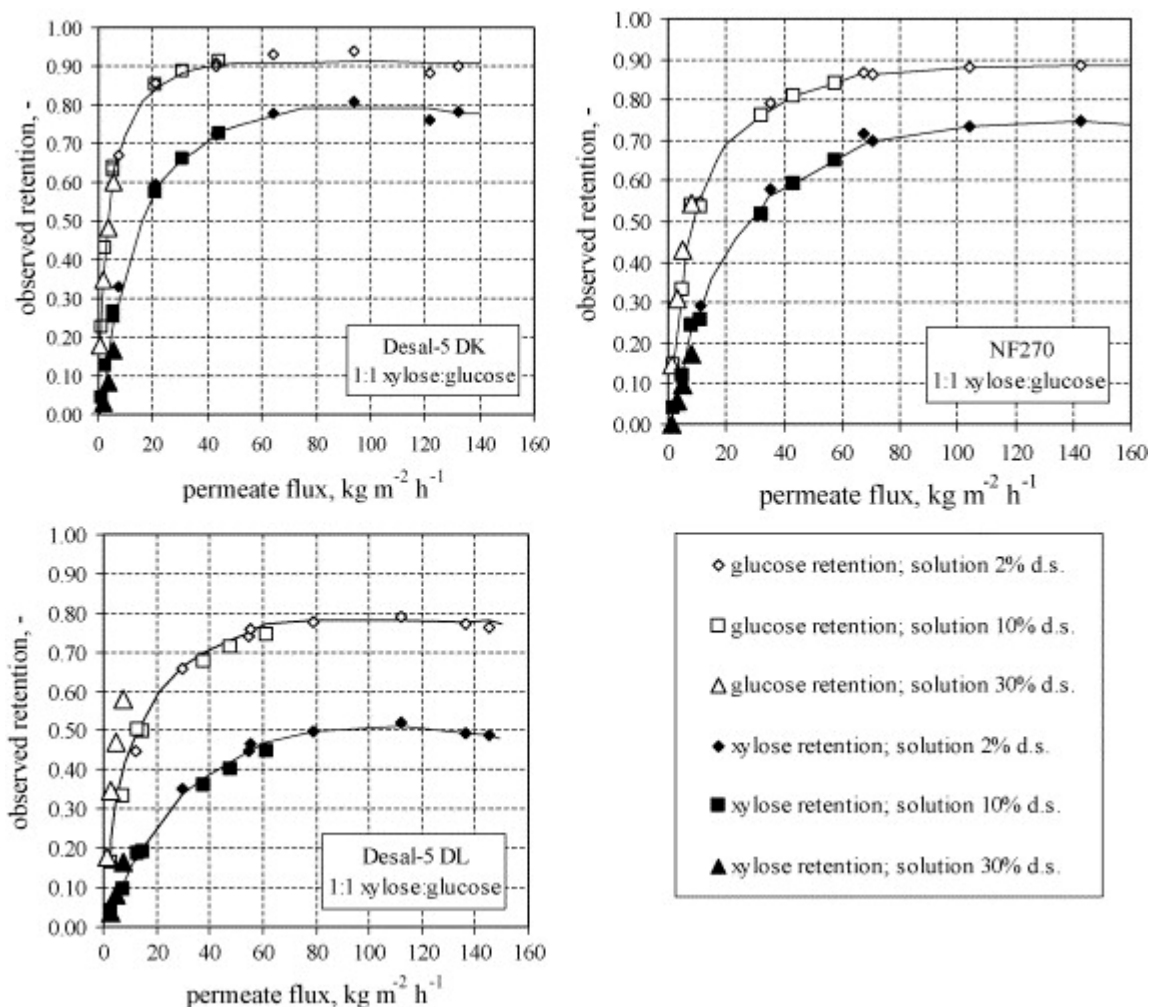
Seuraavassa taulukossa on esitettyä eri kalvojen ominaisuuksia ja ksyloosin retentioita A ja B syötöille.

TAULUKKO II Suodatuksessa käytettävien kalvojen ominaisuuksia ja retentioita eri syötöille. [4]

	Desal-5 DK	Desal-5 DL	NF270
Materiaali	Polysulfoni	Polysulfoni	Polysulfoni
Pintamateriaali	Luottamuksellinen	Luottamuksellinen	Puoliaromaattinen piperatsiinipohjainen polyamidi
Lämpötilakestävyys (°C)	90	90	45
pH-kestävyys (20 °C)	2-11	2-11	3-10
Ksyloosin retentiot syötölle A kun 10 bar	71	50	65
Ksyloosin retentiot syötölle B kun 10 bar	70	45	62
Ksyloosin retentiot syötölle A kun 20 bar	78	54	60
Ksyloosin retentiot syötölle B kun 20 bar	77	51	58

Käytetyt kalvot olivat kaikki ominaisuuksiltaan melko samanlaisia ja luonteeltaan hydrofiilisiä. Desal-5 DK-kalvolla oli pieni positiivinen varaus pH:n ollessa 3.5. NF270-kalvoa tarkasteltaessa on huomioitava sen melko alhainen lämmönsietokyky. Kokeet osoittivat, että monosakkaridien retentioihin vaikutti suuresti permeaattivuo (suodatuspaine). Liuoksen konsentraatiolla oli pienempi vaikutus retentioon. Kasvatettaessa permeaattivirtausta, saatiin suuremmat retentiot. Kun syötön konsentraatio oli korkea ja permeaattivuo melko suuri, saatiin kokeissa ksyloosia enemmän erotettua hydrolysoidusta hemiselluloosaliuoksesta. Tällöin tarvittiin kuitenkin korkeampi paine (30–40 bar). Kokeiden perusteella parhaiten ksyloosia saatiin glukoosista erotettua kun monosakkaridiliuoksen konsentraatio oli korkea ja paine suodatuksessa melko suuri. Suurin ero ksyloosi- ja glukoosiretentioissa saatiin kun permeaattivuo oli 5–30 kg m⁻²h⁻¹. Suuremmilla vuoarvoilla retentioiden ero pieneni. Massojen eroilla syötössä oli vaikutusta permeaattivirtoihin ja retentioihin. Korkeat

ksyloosipitoisuudet syötössä antoivat korkeamman permeaattivuon ja suuremman ksyloosiretention verrattuna tilanteeseen, jossa glukoosikonsentraatio oli korkea. [4]



KUVA 1. Ksyloosin retentioita [5]

Retentiot kasvoivat permeaattivirtauksen kasvaessa. Glukoosin retentiot olivat jopa 90 % ja ksyloosin 80 %. Glukoosin kulkeutuminen membraanin läpi oli rajatumpaa kuin ksyloosin kulku johtuen glukoosimolekyylin suuremmasta koosta. [5]

Sjöman et al. [5] tutkivat d-ksyloosin erottumista hydrolysoidusta hemiselluloosasta nanosuodatuksella. Tutkimuksessa keskityttiin suodatuspaineen, lämpötilan ja syötön vaikutuksiin ksyloosin suodatuksessa. Erityisesti tutkimuksissa tarkasteltiin ksyloosin (150 g/mol pentoosi) erotusta glukoosista (180 g/mol heksoosi). Varauksettomien komponenttien, joiden kokoerot ovat pienet, erottuminen on usein kriittistä kaupallisissa prosesseissa. [5]

Käytetyn hydrolysoidun hemiselluloosan kuiva-ainepitoisuus oli 50—55 %, josta 50 % oli ksyloosia ja loput muun muassa glukoosia, mannoosia, galaktoosia, ramnoosia ja arabinoosia. Kaksi erää hemiselluloosahydrolysaattia valmistettiin suodatuskokeita varten (pH 5.5). [5]

Suodatuksissa käytettiin kolmea eri kalvoa: Desal- 5 DK, Desal- 5 DL ja NF270, joiden huokoskoko oli välillä 150—300 g/mol. Suodatusala oli 0.18 m² ja syöttösäiliön tilavuus lyhytaikaisessa suodatuksessa oli 70 L ja pitkäaikaisessa 20 h suodatuksessa 220 L. [5]

Suodatuksissa käytettyjen kalvojen ominaisuudet olivat melko samanlaisia. Kalvoissa huomattiin tutkimuksessa eroja permeaattien ksyloosipitoisuuksissa, kalvojen johtokyvyissä ja voissa. Lyhytaikaisissa suodatuksissa Desal-5 DK oli tiukin kalvo ja kalvon vuot sekä ksyloosipitoisuudet permeaateissa olivat pienimmät (<0.1—1.1 kg/m²h). NF270-kalvolla saatiin korkeimmat permeaatti- ja ksyloosivuot. [5]

Permeaatti- ja ksyloosivuot kasvoivat lämpötilan ja paineen kasvaessa. Korkeammissa lämpötiloissa ksyloosin puhtaus oli pienempi. Kalvon selektiivisyyttä mitattiin erottamalla ksyloosia glukoosista. Erottuminen lisääntyi nostettaessa suodatuslämpötilaa 40 oC:sta 60 oC:een. Heksoosia saatiin erotettua pentoosista kuitenkin kaikissa mittauslämpötiloissa. [5]

A.K. Goulas et al. [6] tutkivat kaupallisen galakto-oligosakkaridiliuksen nanosuodatusta. Tarkoituksena oli keskittyä prosessiparametreihin kuten paineen, konsentraation ja suodatuslämpötilan vaikutuksiin. Rejektitekijät kasvoivat tässäkin tapauksessa painetta nostettaessa johtuen kasvaneesta virtauksesta sekä kalvon pakkaantumisesta. Sokerikonsentraation nostaminen vähensi sokereiden määrää rejektissä. Käytettäessä kalvoa Desal 5-DL, saatiin saannoiksi monosakkarideille 14—18 %, disakkarideille 59—89 % ja oligosakkarideille 81—98 %. [6]

Käytettäessä selluloosa-asettaattimembraania korkeammissa paineissa permeaattivirtaus kasvoi tiettyyn raja-arvoon asti johtuen membraanin rajakerroksen vastuksesta. Sokereiden retentiot olivat suoraan verrannollisia syöttöliuosten pitoisuuksiin. Painetta lisättäessä retentioiden arvot kasvoivat johtuen kalvojen pakkautumisesta ja kasvaneesta vuosta. Kalvon pakkautuminen pienentää membraanin paksuutta, joka normaalisti aiheuttaisi permeaattivuon kasvun. Kuitenkin pakkautumisesta johtuva huokoskoon pieneneminen on vallitseva ominaisuus joka vaikuttaa retentioon kasvattaen sitä. Painetta kasvatettaessa todettiin, että sokereiden erottuminen huononi sillä erot sokereiden retentioissa pienenivät. Paineen vaikutus retentioon pieneni mitä suurempi sokerin molekyylimassa oli. Kun huokoskoko pieneni, kasvanut paine aiheutti konvektiivisen virtauksen pienenemisen. Konvektiivisen virtauksen merkitys kasvoi kun sokereiden molekyyl koko oli pienempi. Tästä johtui suuremmat muutokset retentioissa. Retentiovirran nopeus kasvoi nostettaessa suodatuspainetta johtuen suuremmasta vuosta. Suurempi vuo saatiin koska komponenttien diffuusio kalvon läpi pysyi samana korkeammissakin paineissa vähentäen konsentraatiota permeaatissa. [6]

Kalvolta DS-5-DL saaduista tuloksista voitiin päätellä, että oletuksien mukaan virtaukset kasvoivat lämpötilan kasvaessa, ja paineen vaikutus todettiin samaksi korkeammissa ja matalimmissa lämpötiloissa. Lämpöenergian kasvu molekyyleissä korkeammissa lämpötiloissa vaikuttaa molekyyleihin siten, että ne voittavat energiaesteen, jonka aiheuttavat huokosen seinämän kitkavoimat. Tehokas huokoshalkaisija kasvoi lämpötilan noustessa johtuen siitä, että absorboituneen vesikerroksen hydrofiilinen huokospinta oheni. Myös suodatettavan liuoksen viskositeetti pieneni lämpötilan kasvaessa aiheuttaen suuremmat virtaukset. [6]

Kasvanut lämpötila aiheutti sokeriretention pienenemisen. Retention pienenemisessä huomattiin tutkimuksissa eroja eri sokereita suodatettaessa. Suurimmat erot retentioissa saatiin suodatettaessa monosakkarideja (fruktoosi). Raffinoosi pidättyi kokeissa täysin kaikissa lämpötiloissa. Monosakkaridien ja disakkaridien retentioiden erot olivat suurempia kuin disakkaridien ja trisakkaridien väliset erot. Nämä tulokset tukivat väitettä siitä, että molekyylin konfiguraatiot ja rakenteet liuoksissa ovat erittäin tärkeitä tekijöitä erottumisessa. Suodatettavan liuoksen konsentraatiota kasvatettaessa syntyi korkeampi viskositeetti konsentraatiopolarisaatiokerrokseen kalvon pintaan. Tällöin komponenttien diffuusio kalvon läpi takaisin estyi ja retentio pieneni. [6]

2 KOKEELLINEN OSA / MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Suodatuksissa käytettiin kolmikennosuodatinta ja kalvoja Desal- 5 DK (B), NF 270 (A), NTR- 7470 (C) ja NF20 (C). Suodatuksessa käytettävät kalvot olivat tasokalvoja (0.0046 m²/kalvo). Kaikilta kalvoilta saadut permeaatit kierrätettiin takaisin syöttösäiliöön, sillä pyrittiin pitämään vakiokonsentraatio koko suodatuksen ajan eri paineilla.

2.1 MALLIAINEET

Taulukossa III on esitetty työssä käytetyt malliaineet ja niiden ominaisuudet.

TAULUKKO III Suodatuksissa käytettävien malliaineiden molekyylikaavat ja moolimassat.

	<u>molekyylikaava</u> -	<u>molekyyli massa</u> g/mol
Betaiini	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₁₃	117.15
Sakkarooosi	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.3
Sorbitoli	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.17
Glukoosi	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.6
Fruktoosi	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.2
Ksylitoli	C ₅ H ₁₂ O ₅	152.15
Ksyloosi	C ₅ H ₁₀ O ₅	150.13

2.2 MITTAUSTEN SUORITUS

Mittauksissa suodatettiin ksyloosia, sakkarooosia, betaiinia, fruktoosia, ksylitolia, glukoosia ja sorbitolia paineen funktiona. Suodatuksissa käytettiin kolmikennosuodatinta ja kalvoja Desal- 5 DK (B), NF 270 (A) ja NTR- 7470 (C). Syötön virtausnopeus suodatuksissa vaihteli välillä 2—3 m/s. Lämpötila vaihteli 30°C:sta 45°C:een. Suodatuksien tuloksista huomattiin, että käytetty kalvo C ei ollutkaan haluttu kalvo NTR- 7470, vaan valmistaja oli lähettänyt väärää kalvoa. NTR- 7470-kalvon erotuskyky on

todellisuudessa huomattavasti parempi kuin tuloksissa. Tämän seurauksena vaihdettiin C- kalvoksi NF20- kalvo.

2.3 KÄYTETYT YHTÄLÖT

Permeaattivuot laskettiin mitatuista permeaattivirtauksista kun tiedettiin kalvon pinta-alan olevan 0.0046 m^2 .

$$J = \frac{V_{perm}}{A_k} \quad (1)$$

jossa	V_{perm}	permeaattivirtaus,	kg/h
	A_k	kalvon pinta-ala,	m^2

Kun suodatettavien liuosten syöttöpitoisuudet tiedettiin, voitiin suodatusretentiot laskea seuraavalla kaavalla.

$$R = \left(1 - \frac{C}{C_s}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

jossa	C	permeaatin pitoisuus,	mg/L
	C_s	syöttöpitoisuus,	mg/L

Osmoottinen paine voidaan määrittää seuraavalla yhtälöllä

$$\pi = M \cdot R' \cdot T \quad (3)$$

jossa	π	osmoottinen paine ,	atm
	M	molaarisuus,	mol/dm^3
	R'	kaasuvakio,	$\text{dm}^3 \text{ atm}/(\text{K mol})$
	T	lämpötila,	K

2.4 ANALYSOINTIMENETELMÄT

Suodatuksien aikana otettiin permeaateista näytteet eri paineissa kaikilta kalvoilta ja näytteitä tarkasteltiin TC-analyysillä sekä mittaamalla taitekerroin-mittarilla taitekertoimet sekä pitoisuudet. TC-analyysi tehtiin saman viikon aikana näytteen otosta TOC-analyysilaitteella (TOC-5050A Shimadzu, Japani). TOC-analysointilaitteella mitattiin näytteestä orgaanisen hiilen määrän. Osa näytteistä laimennettiin koeputkiin analyysiä varten. Taitekerroin mittaukset tehtiin suodatuksen aikana.

3 TULOKSET

Tuloksia varten määritettiin ksyloosin, sakkaroosin, betaiinin, fruktoosin, ksylitolin, glukoosin ja sorbitolin syöttöjen ja permeaattien virtaukset, näytteiden taitekertoimet ja TC-arvot. Tuloksista laskettiin vuot paineen funktiona sekä rententiot vuon funktiona.

3.1 KSYLOOSIN NANOSUODATUS

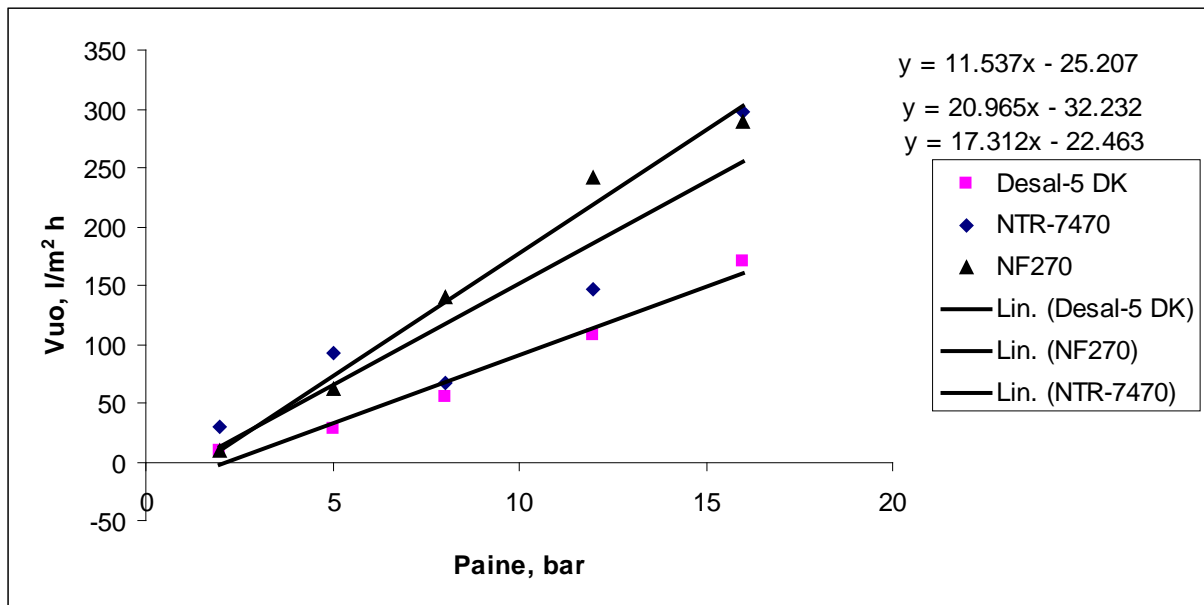
Ksyloosi on pentoosi sokeri ja ksylitolin raaka-aine. 0.1 M ksyloosia suodatettiin paineen funktiona (2, 5, 8, 12, 16 bar). Suodatettava liuos valmistettiin sekoittamalla 300 g ksyloosia ionivaihdettuun veteen (20 L). Syötön ja permeaatin virtaukset, permeaatin taitekertoimet sekä suodatuslämpötilat määritettiin edellä mainituissa viidessä eri paineessa kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja "NTR- 7470". Vuo kalvon läpi saatiin yhtälöstä (1) jakamalla määritetty permeaattivirtaus kalvon pinta-alalla (46 cm^2). Määritystulokset sekä lasketut vuot ovat esitettynä taulukossa IV.

TAULUKKO IV

0.1 M ksyloosin suodatus paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja ”NTR-7470” kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

	<u>paine</u> <i>bar</i>	<u>Lämpötila</u> <i>°C</i>	<u>V_{perm}</u> <i>L/h</i>	<u>vuoto</u> <i>L/m²h</i>	<u>taitekerroin</u> –
A NF270	2	37	0.05	10	1.337
B Desal-5 DK	2	36	0.04	10	1.338
C NTR-7470	2	36	0.14	29	1.338
A NF270	5	41	0.28	61	1.337
B Desal-5 DK	5	42	0.13	28	1.337
C NTR-7470	5	41	0.42	92	1.339
A NF270	8	41	0.64	140	1.335
B Desal-5 DK	8	41	0.26	55	1.335
C NTR-7470	8	41	0.31	67	1.336
A NF270	12	43	1.10	241	1.337
B Desal-5 DK	12	43	0.49	107	1.338
C NTR-7470	12	43	0.67	146	1.338
A NF270	16	44	1.30	288	1.337
B Desal-5 DK	16	45	0.78	170	1.338
C NTR-7470	16	45	1.40	297	1.339

Lasketut permeaattivuotot on esitetty kuvassa 2 paineen funktiona.



KUVA 2. 0.1 M ksyloosin permeaattivuoto paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja ”NTR- 7470” kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

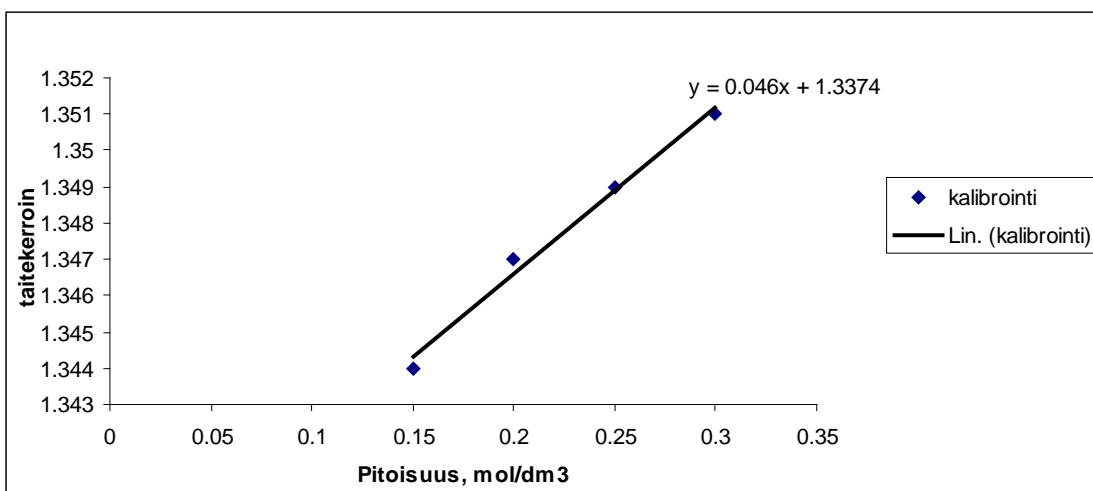
Lasketuista permeaattivoista huomattiin, että vuot kasvoivat paineen funktiona suodatettaessa ksyloosia. Suurimmat vuot saavutettiin NF 270- kalvolla ja pienimmät Desal- 5 DK- kalvolla. Suodatettaessa tapahtuu konsentraatiopolarisaatiota kun pidättyviä komponentteja konsentroiduu lähelle kalvon pintaa. Konsentraatiopolarisaatio alentaa vuon arvoa ja aiheuttaa diffuusiota takaisin bulkkiin. Nostettaessa virtausnopeutta ehkäistään vuon alenemista. Paineen nosto kasvattaa vuota vain tiettyyn rajaan asti. Kuvasta 2 voidaan huomata suodatuksen osmoottinen paine kohdasta missä kuvaajat leikkaavat x-akselin eli vuon arvon ollessa 0. Osmoottisella paineella tarkoitetaan painetta, joka tarvitaan jotta kalvon läpäisevä virtaus ei virtaa takaisin aiheuttaakseen tasapainon konsentraatioihin eri puolilla kalvoa. Osmoottinen paine-ero pienenee kun syötössä on suurempi määrä sokeria, joka läpäisee kalvon. Tällöin permeaattivuo kasvaa. Diffuusio kalvon läpi riippuu konsentraatioista, eikä paine vaikuta siihen. Konvektiivinen kulkeutuminen kalvon läpi taas lisääntyy paineen noustessa. Kuvaajasta huomattiin, että keskimääräinen x-akselin leikkauspiste kalvoille NF 270 ja Desal- 5 DK ksyloosin suodatuksessa oli 1.74 bar. [7]

Ksyloosista valmistettiin 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L kalibrointiliuokset. Liuoksista mitattiin taitekertoimet Brix-mittarilla.

TAULUKKO V 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L ksyloosiliuoksista Brix-mittarilla (taitekerroin) mitatut taitekertoimet.

<i>pitoisuus</i> <i>mol / L</i>	<i>taite ker roin</i> –	%
0.15	1.344	7.5
0.2	1.347	9.5
0.25	1.349	11
0.3	1.351	12

Taitekertoimet esitettiin liuoksen pitoisuuden funktiona. Saadun suoran yhtälöstä saatiin ksyloosiliuoksen taitekerroin määritettyä sijoittamalla liuoksen pitoisuus x:n paikalle.



KUVA 3. 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L ksyloosiliuoksista taitekerroinmittarilla määritetyt taitekertoimet pitoisuuden funktiona.

TAULUKKO VI Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen taitekertoimet ja kuvan 3 yhtälöstä lasketut ksyloosin pitoisuudet kalvoille NF270, Desal-5 DK ja ”NTR-7470”.

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>taitekerroin</i> –	<i>pitoisuus</i> <i>mol / L</i>
Syöttönäyte	2	1.339	0.043
A NF270	2	1.337	0
B Desal-5 DK	2	1.338	0.022
C NTR-7470	2	1.338	0.022
A NF270	5	1.337	0
B Desal-5 DK	5	1.337	0
C NTR-7470	5	1.339	0.043
A NF270	8	1.335	0
B Desal-5 DK	8	1.335	0
C NTR-7470	8	1.336	0
A NF270	12	1.337	0
B Desal-5 DK	12	1.338	0.021
C NTR-7470	12	1.338	0.021
A NF270	16	1.337	0
B Desal-5 DK	16	1.338	0.021
C NTR-7470	16	1.339	0.043
Syöttönäyte	16	1.339	0.043

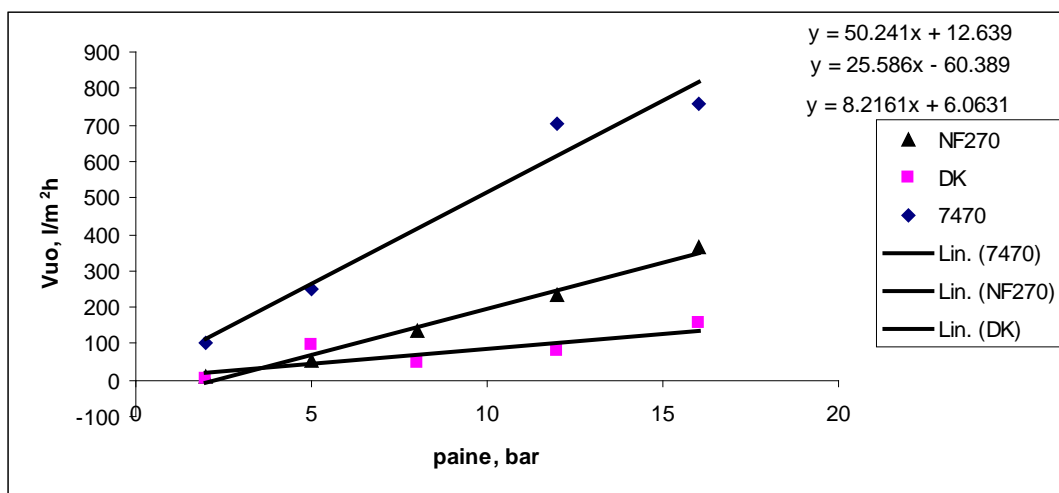
Ksyloosipitoisuudet permeaattinäytteissä olivat erittäin vähäisiä. Kalvoilla Desal- 5 DK ja ”NTR-7470” saatiin pienet pitoisuudet ksyloosia.

3.2 BETAIININ NANOSUODATUS

Betaiini on sokerijuurikkaasta saatava komponentti, jolla on laajaa käyttöä esimerkiksi kosmetiikassa ja eläinten kasvunestittäjänä. 0.1 M betaiinia suodatettiin paineen funktiona (2, 5, 8, 12, 16 bar). Betaiinia punnittiin 234 g 20 L:n ionivaihdettua vettä. Syötön ja permeaatin virtaukset sekä suodatuslämpötilat määritettiin edellä mainituissa viidessä eri paineessa kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal-5 DK, NF 270 ja ”NTR- 7470” (cut-off 150—300 g/mol). Määritetyt permeaattivuot on esitetty kuvassa 4 paineen funktiona.

TAULUKKO VII Kolmikennosuodattimella suodatuspaineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar kalvoilla Desal- 5 DK (B), NF 270 (A) ja ”NTR- 7470” (C) suoritettujen mittausten tulokset suodatettaessa 0.1 M betaiinia.

	<i>Paine</i>	<i>Lämpötila</i>	<i>vuot</i>
	<i>bar</i>	<i>°C</i>	<i>L/m²h</i>
A NF 270	2	34	11
B Desal- 5 DK	2	35	5
C NTR- 7470	2	35	100
A NF 270	5	38	55
B Desal- 5 DK	5	37	97
C NTR- 7470	5	37	250
A NF 270	8	39	130
B Desal- 5 DK	8	39	46
C NTR- 7470	8	39	270
A NF 270	12	40	230
B Desal- 5 DK	12	41	78
C NTR- 7470	12	41	700
A NF 270	16	42	370
B Desal- 5 DK	16	42	160
C NTR- 7470	16	43	760



KUVA 4. 0.1 M betaiinin permeaattivuo paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja ”NTR- 7470” kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m².

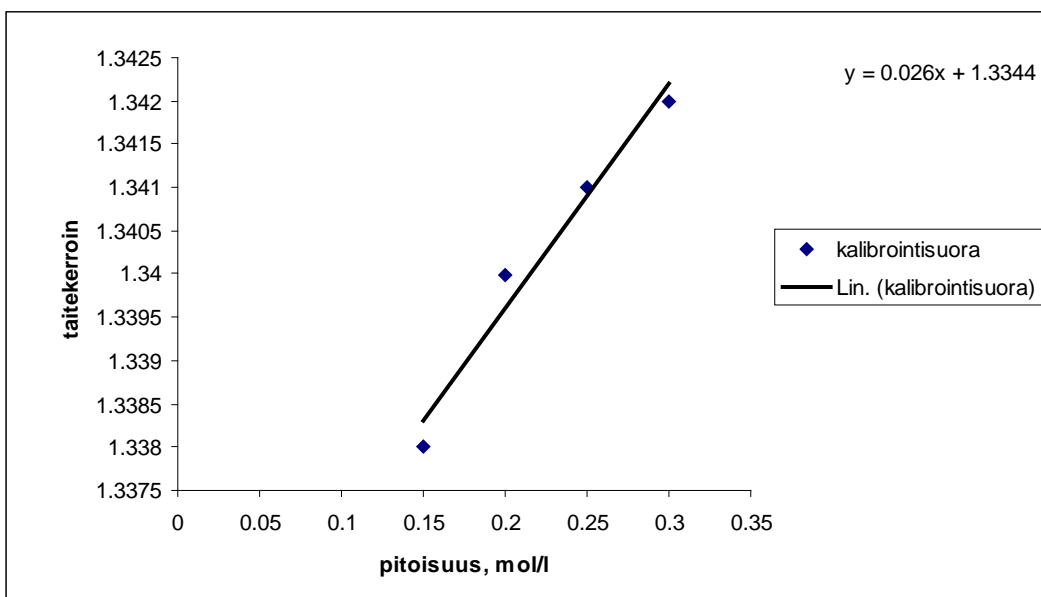
Suurimmat permeaattivuot saatiin kalvolla NTR- 7470.

Betaiinista valmistettiin 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L liuokset, joista mitattiin taitekertoimet Brix-mittarilla.

TAULUKKO VIII 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L betaiiniliuoksista taitekerroinmittarilla määritetyt taitekertoimet.

<i>pitoisuus</i> <i>mol / L</i>	<i>taite ker roin</i> –	%
0.15	1.338	3.5
0.2	1.34	5
0.25	1.341	5.5
0.3	1.342	6

Taitekertoimet esitettiin pitoisuuden funktiona ja saadun suoran yhtälöstä voitiin betaiiniliuoksen pitoisuus määrittää sijoittamalla yhtälöön mitattu taitekerroin.



KUVA 5. 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L betainiliuoksista taitekerroinmittarilla määritetyt taitekertoimet pitoisuuden funktiona.

TAULUKKO IX

Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen taitekertoimet ja kuvan 5 yhtälöstä lasketut pitoisuudet kun suodatuksessa käytettiin kalvoja NF 270, Desal-5 DK ja "NTR-7470".

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>taitekerroin</i> –	<i>pitoisuus</i> <i>mol / L</i>
Syöttönäyte	-	1.342	0.292
A NF270	2	1.314	0
B Desal-5 DK	2	-	-
C NTR-7470	2	1.343	0.331
A NF270	5	1.341	0.254
B Desal-5 DK	5	1.34	0.215
C NTR-7470	5	1.339	0.177
A NF270	8	1.342	0.292
B Desal-5 DK	8	1.341	0.254
C NTR-7470	8	1.342	0.292
A NF270	12	1.341	0.254
B Desal-5 DK	12	1.341	0.254
C NTR-7470	12	1.342	0.292
A NF270	16	-	-
B Desal-5 DK	16	1.34	0.215
C NTR-7470	16	1.342	0.292
Syöttönäyte	-	1.342	0.292

Permeaattinäytteiden betaiinipitoisuudet olivat välillä 0.17 – 0.33 mol/L. Suurimmat pitoisuudet saatiin ”NTR- 7470”- kalvon permeaatista otetuista näytteistä. Syöttönäytteistä saatujen tuloksien mukaan liuoksen pitoisuus ei ollut haluttu 0.1 mol/L vaan 0.292 mol/L

Permeaatteja tarkasteltiin TOC-analyysillä, jota varten näytteet laimennettiin suhteessa 1:10.

TAULUKKO X Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen TC- ja TOC-arvot käytettäessä kalvoja NF270, Desal-5 DK ja ”NTR-7470”.

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>TC</i> <i>ppm</i>	<i>TOC</i> <i>ppm</i>	<i>retentiot</i> %
Syöttönäyte	2	4396	4397	-
A NF270	2	1698	1699	61
C NTR-7470	2	4461	4462	0
A NF270	5	7482	749.4	82
C NTR-7470	5	4205	4206	0.30
A NF270	8	502.2	503.4	88
B Desal-5 DK	8	123.2	124.4	97
C NTR-7470	8	4231	4232	0
A NF270	12	426.3	427.5	97
B Desal-5 DK	12	120.5	121.7	0
C NTR-7470	12	4125	4126	2.90
B Desal-5 DK	16	170.1	171.3	96
C NTR-7470	16	444.9	446.1	90
Syöttönäyte	16	4307	4308	-

TC-arvot olivat korkeimmat kalvon ”NTR- 7470” permeaateista otetuille näytteille. TC- arvot laskivat kun suodatuspainetta nostettiin. Betainin retentiot olivat suuret kalvoilla NF270 ja Desal-5 DK.

3.3 SAKKAROOSIN NANOSUODATUS

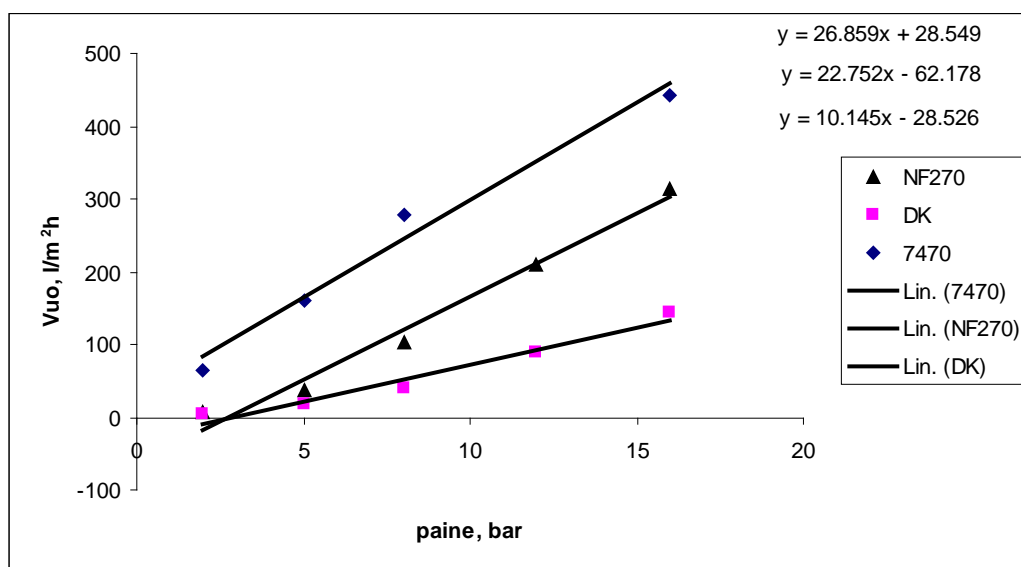
Sakkaroosi on kasveissa yleinen yhdiste, jota kutsutaan myös ruokosokeriksi tai tavalliseksi sokeriksi. 0.1 M sakkaroosia suodatettiin paineen funktiona (2, 5, 8, 12, 16 bar). Permeaattien virtaukset sekä suodatuslämpötilat määritettiin, kuten suodatettaessa ksyloosia ja betaiinia, kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja ”NTR- 7470”. Lasketut permeaattivuot on esitetty kuvassa 6 paineen funktiona.

TAULUKKO XI

Kolmikennosuodattimella suodatuspaineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar kalvoilla Desal- 5 DK, NF 270 ja "NTR- 7470" suoritettujen mittausten tulokset suodatettaessa 0.1 M sakkaroosia.

	<i>Paine</i> <i>bar</i>	<i>Lämpötila</i> <i>°C</i>	<i>vuo</i> <i>L/m²h</i>
A NF270	2	36	5.6
B Desal-5 DK	2	36	4.2
C NTR-7470	2	36	63
A NF270	5	39	36
B Desal-5 DK	5	39	17
C NTR-7470	5	39	160
A NF270	8	38	100
B Desal-5 DK	8	38	41
C NTR-7470	8	37	280
A NF270	12	43	210
B Desal-5 DK	12	42	88
C NTR-7470	12	43	300
A NF270	16	43	310
B Desal-5 DK	16	43	140
C NTR-7470	16	44	440

Vesimolekyylit pääsevät membraanin läpi. Suuremmat sokerimolekyylit taas pidättyvät kalvolla aiheuttaen konsentraatioeron kalvon eri puolien välille. Tästä johtuen vesi läpäisee kalvoa molempiin suuntiin. Sokeriliuoksen laimennuttua vesimolekyylien määrä liuoksessa kasvaa jolloin osmoosi kalvon läpi pienenee.



KUVA 6. 0.1 M sakkaroosin permeaattivuo paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja "NTR- 7470" kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m².

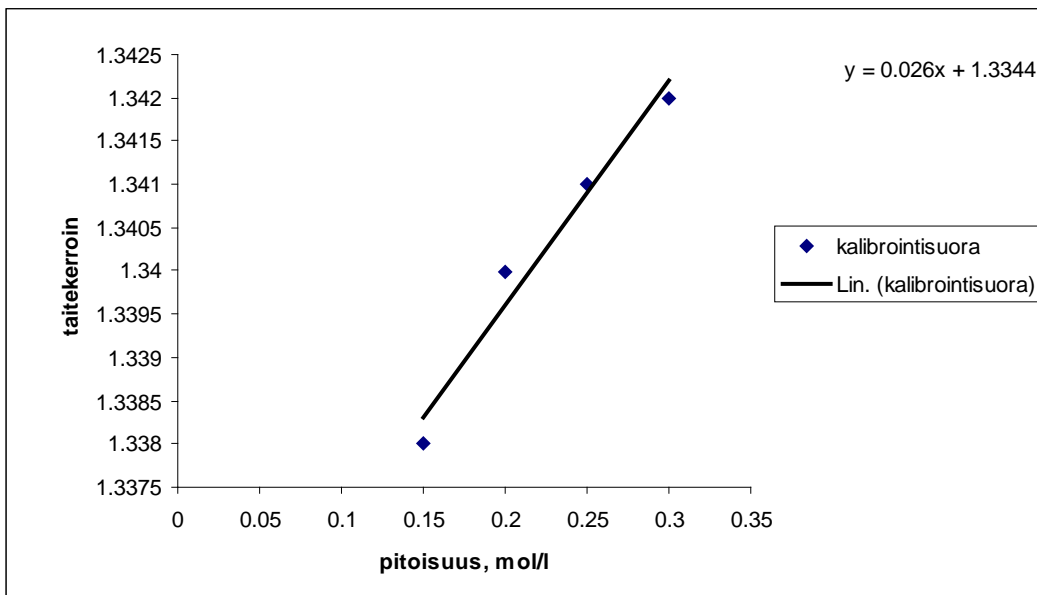
Suurimmat permeattivuot saatiin kalvolle ”NTR- 7470” ja pienimmät kalvolle Desal- 5 DK.

Kuvasta 6 voitiin määrittää kalvojen Desal- 5 DK ja NF 270 suorien avulla x-akselin leikkauspiste. x-akselin leikkauspisteessä vuon arvo on 0. Määritettiin siis paine vuon arvon ollessa 0 L/m²h. Tämä paine vastaa suodatuksissa osmoottista painetta. Kalvojen NF 270 ja Desal- 5 DK leikkauspisteistä saatu keskiarvon siis tulisi vastata osmoottista painetta. Kuvasta määritettiin osmoottiseksi paineeksi 2.77 bar.

Myös sakkaroosista valmistettiin 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L liuokset, joista mitattiin taitekertoimet Brix-mittarilla. Mitatut taitekertoimet esitettiin pitoisuuden funktiona ja saadun suoran yhtälöstä voitiin sakkaroosiliuoksen pitoisuus määrittää kun määritettävän liuoksen taitekerroin tiedettiin.

TAULUKKO XII 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L sakkaroosiliuoksista Brix-mittarilla mitatut taitekertoimet.

<i>pitoisuus</i> <i>mol / L</i>	<i>taite ker roin</i> –	%
0.15	1.345	8.5
0.2	1.348	10
0.25	1.352	12.5
0.3	1.355	15



KUVA 7. 0.15, 0.20, 0.25 ja 0.3 mol/L sakkaroosiliuoksista Brix-mittarilla mitatut taitekertoimet pitoisuuden funktiona.

TAULUKKO XIII Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen taitekertoimet ja kuvan 7 yhtälöstä lasketut sakkaroosipitoisuudet kun suodatuksessa käytettiin kalvoja NF270, Desal-5 DK ja "NTR-7470".

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>taite ker roin</i> –	<i>pitoisuus</i> <i>mol / L</i>
Syöttönäyte	2	1.339	0.063
A NF270	2	1.336	0.019
B Desal-5 DK	2	-	-
C NTR-7470	2	1.339	0.063
A NF270	5	1.333	0
B Desal-5 DK	5	1.333	0
C NTR-7470	5	1.337	0.034
B Desal-5 DK	8	1.337	0.034
C NTR-7470	8	1.339	0.063
A NF270	12	1.335	0.004
B Desal-5 DK	12	1.334	0
C NTR-7470	12	1.337	0.034
A NF270	16	1.332	0
B Desal-5 DK	16	1.333	0
C NTR-7470	16	1.337	0.034
Syöttönäyte	16	1.340	0.078

Mitatut sakkaroosin pitoisuudet permeaattivirtauksissa kalvoilla Desal-5 DK ja NF270 olivat melko pienet. Taitekerroinmittauksien perusteella syöttöliuoksen konsentraatio oli alussa 0.063 mol/L. Permeaatteja tarkasteltiin TOC-analyysillä, jota varten näytteet laimennettiin suhteessa 1:20.

TAULUKKO XIV Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen TC- ja TOC-arvot käytettäessä kalvoja NF270, Desal-5 DK ja ”NTR-7470”.

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>TC</i> <i>ppm</i>	<i>TOC</i> <i>ppm</i>	<i>retentiot</i> %
Syöttönäyte	2	12470	12472	-
C NTR-7470	2	12098	12100	3.0
A NF270	5	818.2	820.6	93
B Desal-5 DK	5	122.08	124.48	99
C NTR-7470	5	11470	11472	7.8
B Desal-5 DK	8	100.86	87.06	99
C NTR-7470	8	11352	11346	9.1
A NF270	12	430.6	433	97
B Desal-5 DK	12	72.38	74.78	99
C NTR-7470	12	10996	10998	13
A NF270	16	375.2	377.6	97.
B Desal-5 DK	16	71.9	74.3	99
C NTR-7470	16	10474	10468	17
Syöttönäyte	16	12684	12668	-

TC- arvot olivat korkeimmat ”NTR- 7470”- kalvon permeaateista otetuissa näytteissä. TC- arvot laskivat nostettaessa suodatuspainetta. Suurimmat retentiot saatiin kalvolle Desal-5 DK (>99 %). TC-analyysin perusteella syöttöliuoksen pitoisuus oli 0.090 mol/L. Yhtälöllä (3) laskettu osmoottinen paine kyseisessä pitoisuudessa sakkaroosille puolestaan oli 2.35 bar.

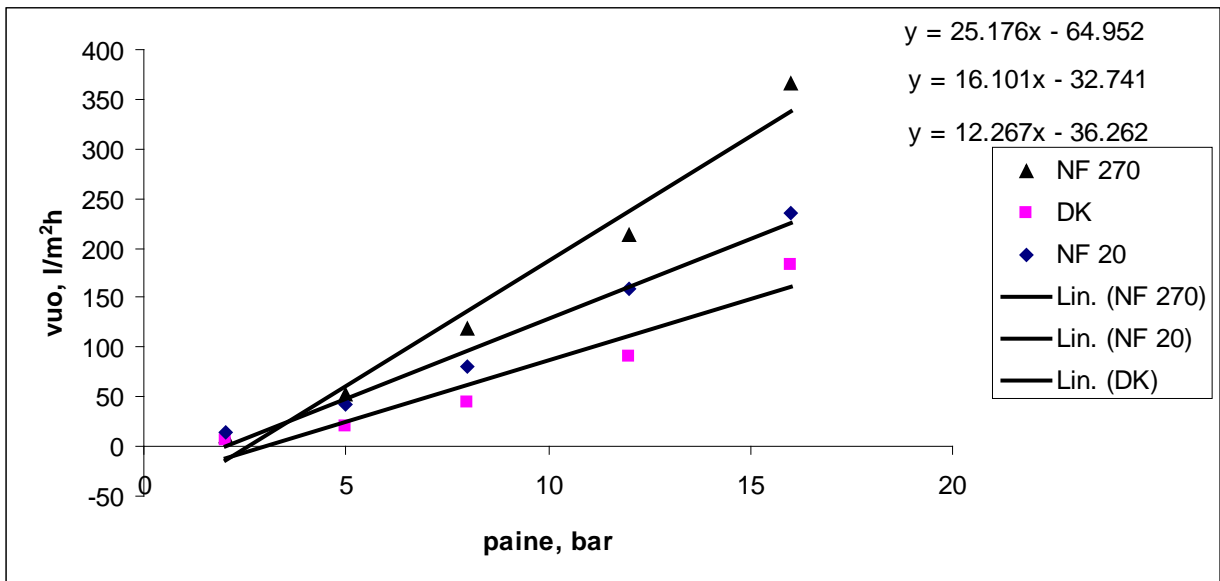
3.4 FRUKTOOSIN NANOSUODATUS

Fruktoosi eli hedelmäsokeri on sokeri, jota esiintyy kaikissa hedelmissä ja hunajassa. 0.1 M fruktoosia suodatettiin kolmikennosuodattimella kolmella eri kalvolla (Desal- 5 DK, NF 270 ja NF20) viidessä eri paineessa (2, 5, 8, 12, 16 bar). Kokeissa määritettiin jokaiselle kalvolle permeaattivirtaukset, suodatuslämpötilat ja laskettiin permeaattivuot. Eri paineissa kultakin kalvolta otetuille permeaattinäytteille tehtiin laimennukset vedellä suhteessa 1:10, jonka jälkeen suoritettiin TC-analyysi.

TAULUKKO XV

Kolmikennosuodattimella suodatuspaineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar kalvoilla Desal- 5 DK, NF 270 ja NF 20 suoritettujen mittausten tulokset kun suodatettiin 0.1 M fruktoosia.

	<i>Paine</i> <i>bar</i>	<i>Lämpötila</i> <i>°C</i>	<i>vuo</i> <i>L/m²h</i>
A NF270	2	37	9.8
B Desal-5 DK	2	37	7.0
C NTR-7470	2	37	14
A NF270	5	40	52
B Desal-5 DK	5	40	21
C NTR-7470	5	40	41
A NF270	8	42	120
B Desal-5 DK	8	42	45
C NTR-7470	8	42	80
A NF270	12	43	210
B Desal-5 DK	12	43	91
C NTR-7470	12	42	160
A NF270	16	45	370
B Desal-5 DK	16	45	180
C NTR-7470	16	45	230



KUVA 8. 0.1 M fruktoosin permeaattivuo paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF270 ja NF 20 kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

Lasketuista permeaattivoista huomattiin, että vuot tässäkin suodatuksessa kasvoivat paineen funktiona. Suurimmat vuot saatiin kalvolle NF 270. Kuvassa 8 kalvojen suorien keskiarvo x-akselin leikkauspisteelle oli 2.52 bar.

TAULUKKO XVI Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen TC- arvot 1:10 vedellä laimennetuille näytteille käytettäessä kalvoja NF270, Desal-5 DK ja NF20.

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>TC</i> <i>ppm</i>	<i>retentiot</i> %
Syöttönäyte	2	6020	-
A NF270	2	4097	32
C NF20	2	5372	11
A NF270	5	1431	78
B Desal-5 DK	5	123	81
C NF20	5	438	31
A NF270	8	974.7	84
B Desal-5 DK	8	779.5	87
C NF20	8	3925	35
A NF270	12	768.8	87
B Desal-5 DK	12	695	89
C NF20	12	2784	54
A NF270	16	785.4	88
B Desal-5 DK	16	750.6	88
C NF20	16	2815	56
Syöttönäyte	16	6333	-

Korkeimmat TC-arvot saatiin NF 20- kalvolta otetuista permeaattinäytteistä ja korkeimmat retentiot taas Desal-5 DK- kalvolle. Syöttönäytteen analysointi osoitti, että syöttöliuoksen todellinen pitoisuus oli 0.083 mol/L ja yhtälöllä (3) laskettu osmoottinen paine tällöin 2.15 bar.

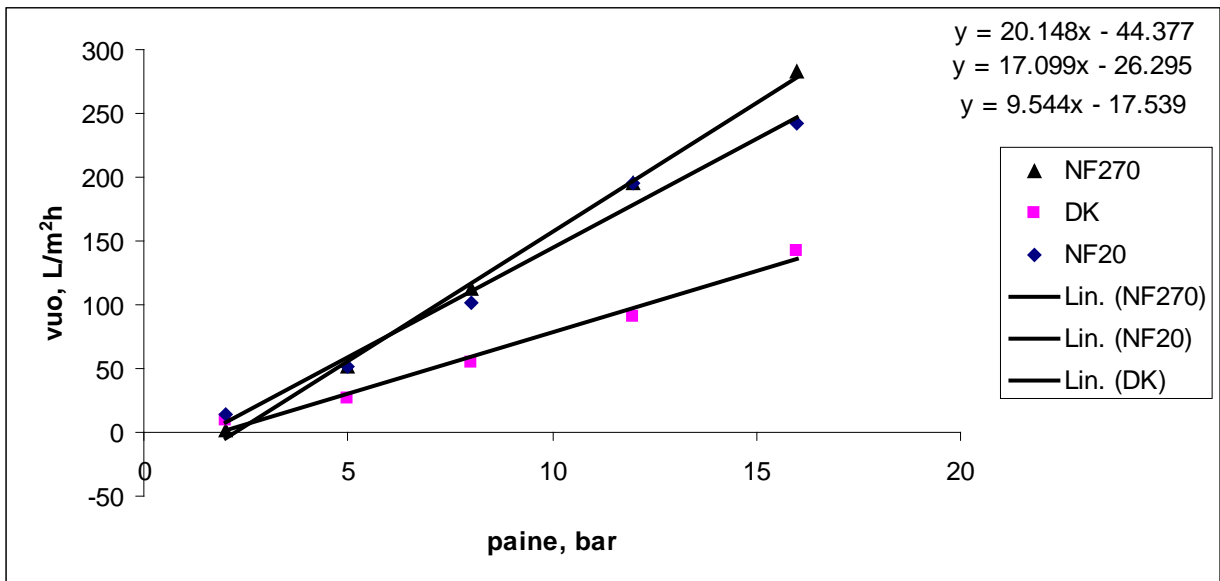
3.5 KSYLITOLIN NANOSUODATUS

Ksylitoli on viidenarvoinen alkoholi, jota käytetään makeutusaineena muun muassa makeisissa ja purukumeissa. 0.1 M ksylitolia suodatettiin kuten fruktoosia kolmikennosuodattimella kalvoilla Desal-5 DK, NF 270 ja NF20 paineissa 2, 5, 8, 12, 16 bar. Määritykset ja TC- analyysi tehtiin kuten suodatettaessa fruktoosia.

TAULUKKO XVII

Kolmikennosuodattimella suodatuspaineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar kalvoilla Desal- 5 DK, NF 270 ja NF 20 suoritettujen mittausten tulokset kun suodatettiin 0.1 M ksylitolia.

	<i>Paine</i> <i>bar</i>	<i>Lämpötila</i> <i>°C</i>	<i>vuok</i> <i>L/m²h</i>
A NF270	2	35	2.2
B Desal-5 DK	2	36	9.1
C NF20	2	36	15
A NF270	5	41	52
B Desal-5 DK	5	41	26
C NF20	5	41	51
A NF270	8	44	110
B Desal-5 DK	8	44	54
C NF20	8	44	100
A NF270	12	37	200
B Desal-5 DK	12	38	90
C NF20	12	35	190
A NF270	16	44	280
B Desal-5 DK	16	43	140
C NF20	16	44	240



KUVA 9. 0.1 M ksylitolin permeaattivuo paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF270 ja NF20 kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

NF270- ja NF20- kalvoille mitattiin korkeammat vuot kuin Desal- 5 DK- kalvolle. Kuvasta 9 saatu osmoottinen paine suodatettaessa ksylitolia oli 1.86 bar.

TAULUKKO XVIII Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen TC- arvot 1:10 vedellä laimennetuille näytteille käytettäessä kalvoja NF270, Desal-5 DK ja NF20.

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>TC</i> <i>ppm</i>	<i>retentiot</i> %
Syöttönäyte	2	5749	-
C NF20	2	4910	15
A NF270	5	1982	66
B Desal-5 DK	5	2484	57
C NF20	5	3910	32
A NF270	8	1469	74
B Desal-5 DK	8	1954	66
C NF20	8	3399	41
A NF270	12	1222	78
B Desal-5 DK	12	1400	75
C NF20	12	3664	35
A NF270	16	1158	80
B Desal-5 DK	16	1472	74
C NF20	16	2838	50
Syöttönäyte	16	5730	-

Kalvolta NF20 otetuissa permeaattinäytteissä TC- arvot olivat suurimmat. TC- arvot laskivat suodatuspaineen kasvaessa. Suurimmat retentiot mitattiin suodatettaessa kalvolla NF270. Todellinen liuoksen pitoisuus TC-analyysin mukaan oli 0.096 mol/L ja yhtälöllä (3) laskettu teoreettinen osmoottinen paine 2.51 bar.

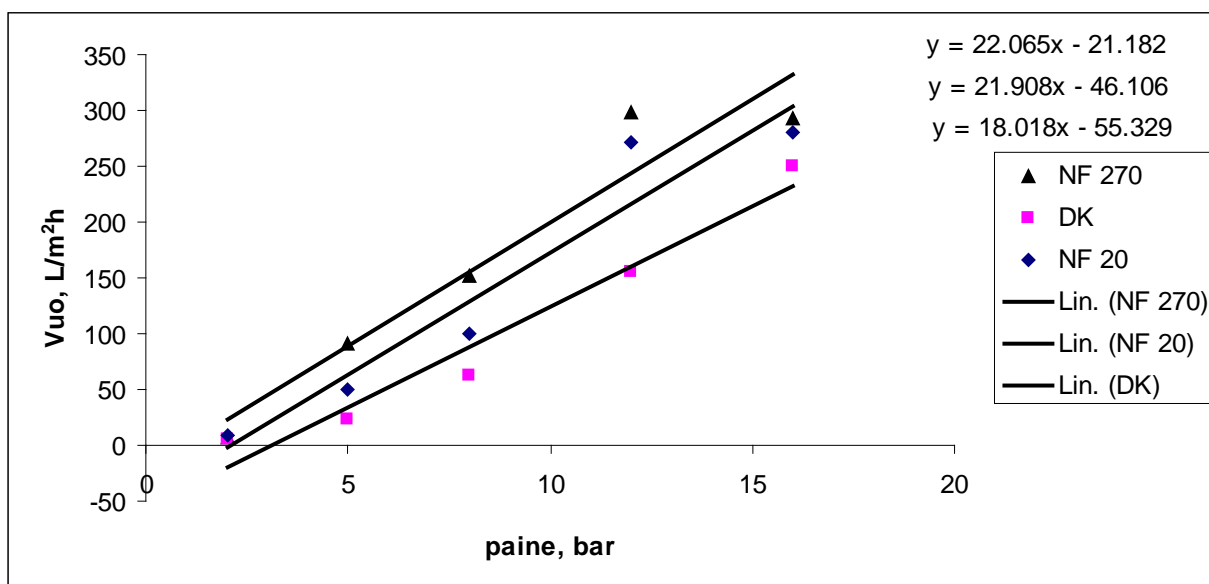
3.6 GLUKOOSIN NANOSUODATUS

Glukoosi (rypälesokeri) on monosakkaridi ja yksi yleisimmistä sokereista. Glukoosi on osana monissa muissa sokereissa kuten sakkaroosissa ja laktoosissa. 0.1 M glukoosia suodatettiin kalvoilla Desal- 5 DK, NF 270 ja NF20 paineissa 2, 5, 8, 12, 16 bar ja saaduista permeaattinäytteistä analysoitiin taitekertoimet ja TC-arvot.

TAULUKKO XIX

Kolmikennosuodattimella suodatuspaineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar kalvoilla Desal- 5 DK, NF 270 ja NF 20 suoritettujen mittausten tulokset kun suodatettiin 0.1 M glukoosia.

	<i>Paine</i> <i>bar</i>	<i>Lämpötila</i> <i>°C</i>	<i>vuok</i> <i>L/m²h</i>
A NF270	2	38	7.2
B Desal-5 DK	2	39	5.5
C NF20	2	38	8.9
A NF270	5	37	92
B Desal-5 DK	5	39	24
C NF20	5	37	50
A NF270	8	43	150
B Desal-5 DK	8	43	63
C NF20	8	43	100
A NF270	12	42	300
B Desal-5 DK	12	43	160
C NF20	12	41	270
A NF270	16	45	290
B Desal-5 DK	16	44	250
C NF20	16	45	280



KUVA 10. 0.1 M glukoosin permeaattivuo paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja NF 20 kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

Suurimmat vuot suodatuksessa saatiin NF 270- kalvolle ja pienimmät Desal- 5 DK- kalvolle. Osmoottinen paine kuvan 10 perusteella oli 2.04 bar.

TAULUKKO XX Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen TC- arvot 1:10 vedellä laimennetuille näytteille käytettäessä kalvoja NF270, Desal-5 DK ja NF20.

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>TC</i> <i>ppm</i>	<i>retentiot</i> %
Syöttönäyte	5	6397	-
A NF270	5	3558	44
B Desal-5 DK	5	2557	60
C NF20	5	4960	22.
A NF270	8	2940	54
B Desal-5 DK	8	2799	56
C NF20	8	5316	16
A NF270	12	4541	29
B Desal-5 DK	12	3802	40
C NF20	12	5711	11
A NF270	16	4068	35
B Desal-5 DK	16	3877	38
C NF20	16	5311	16
Syöttönäyte	16	6294	-

TC- arvot olivat melko suuret kaikilta kalvoilta otetuissa permeaattinäytteissä. Suurimmat arvot saatiin kuitenkin NF 20- kalvolta otetuille näytteille. 12 bar suodatuspaineessa saatiin suurimmat TC-arvot. Suodatettaessa kalvolla Desal-5 DK saatiin suurimmat retentiot. Syöttönäytteen todelliseksi pitoisuudeksi saatiin 0.088 mol/L ja teoreettisesti osmoottiseksi paineeksi yhtälöllä (3) laskettuna 2.28 bar.

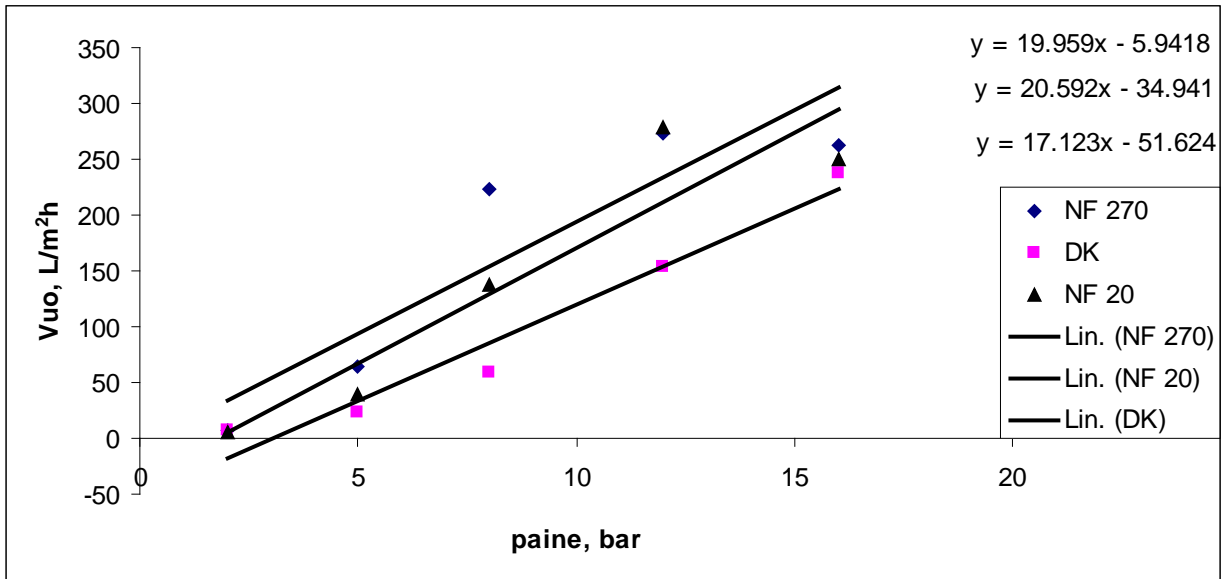
3.7 SORBITOLIN NANOSUODATUS

Sorbitolia käytetään esimerkiksi makeutusaineena ruuissa ja kosmetiikassa kosteuttajana. 0.1 M sorbitolia suodatettiin kuten glukoosia ja permeaattinäytteille tehtiin samat määritykset.

TAULUKKO XXI

Kolmikennosuodattimella suodatuspaineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar kalvoilla Desal- 5 DK, NF 270 ja NF 20 suoritettujen mittausten tulokset kun suodatettiin 0.1 M sorbitolia.

	<i>Paine</i> <i>bar</i>	<i>Lämpötila</i> <i>°C</i>	<i>vuo</i> <i>L/m²h</i>
A NF270	2	35	6.8
B Desal-5 DK	2	35	6.5
C NF20	2	35	5.5
A NF270	5	38	64
B Desal-5 DK	5	39	24
C NF20	5	39	40
A NF270	8	40	220
B Desal-5 DK	8	40	58
C NF20	8	40	140
A NF270	12	36	270
B Desal-5 DK	12	36	150
C NF20	12	36	280
A NF270	16	43	260
B Desal-5 DK	16	42	240
C NF20	16	42	250



KUVA 11. 0.1 M sorbitolin permeaattivuo paineen funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käyttäen kalvoja Desal- 5 DK, NF 270 ja NF 20 kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

Sorbitolia suodatettaessa suurimmat permeaattivuot mitattiin kalvoille NF 270 ja NF 20. Kuvasta 11 saatu osmoottinen paine oli 1.67 bar.

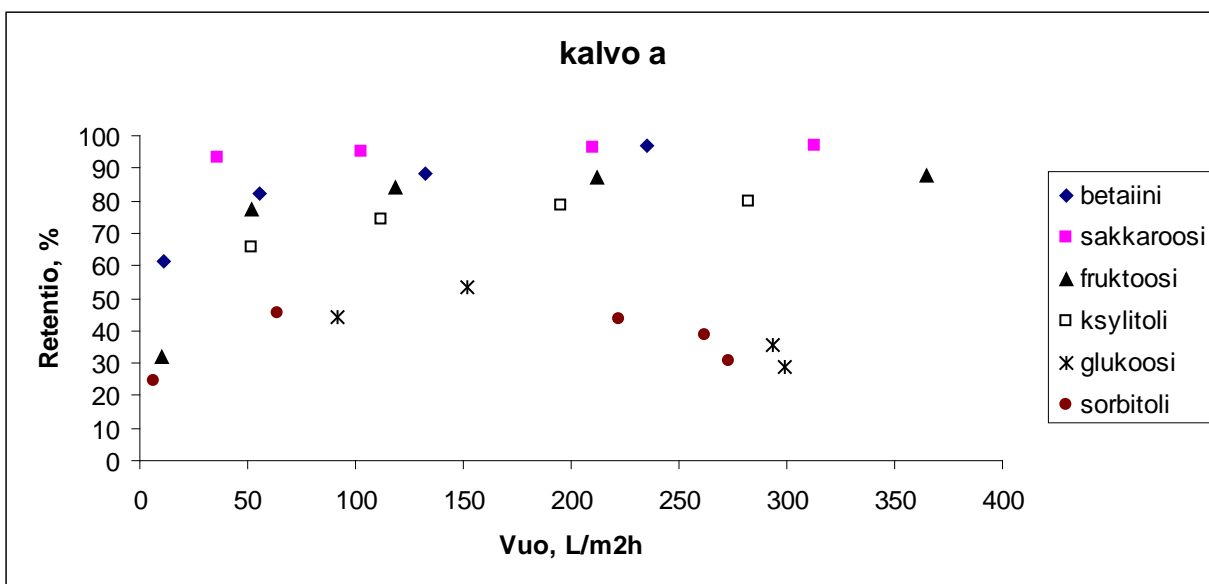
TAULUKKO XXII Paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar mitatut kolmikennosuodattimen permeaattivirtojen TC- arvot 1:10 vedellä laimennetuille näytteille käytettäessä kalvoja NF270, Desal-5 DK ja NF20.

	<i>paine</i> <i>bar</i>	<i>TC</i> <i>ppm</i>	<i>retentiot</i> %
Syöttönäyte	2	5999	-
A NF270	2	4523	25
C NF20	2	5626	6.2
A NF270	5	3671	45
B Desal-5 DK	5	2798	58
C NF20	5	5000	26
A NF270	8	3806	43
B Desal-5 DK	8	2929	56
C NF20	8	5337	21
A NF270	12	4696	30
B Desal-5 DK	12	4081	40
C NF20	12	5635	17
A NF270	16	4088	39
B Desal-5 DK	16	3818	43
C NF20	16	5500	18
Syöttönäyte	16	6672	-

TC- arvot olivat korkeimmat 12 bar paineessa ja suurimmat arvot mitattiin kalvolta NF 20 otetuista permeaattinäytteistä. Suurimmat retentiot saatiin suodatettaessa kalvolla Desal-5 DK. Suurimmat retentiot saatiin 5 bar paineessa eli paineen kasvu ei parantanut retentioita. Yhtälön (3) avulla määritettiin teoreettinen osmoottinen paine, jonka arvoksi saatiin todellisella liuoksen pitoisuudella (0.084 mol/L) 2.17 bar.

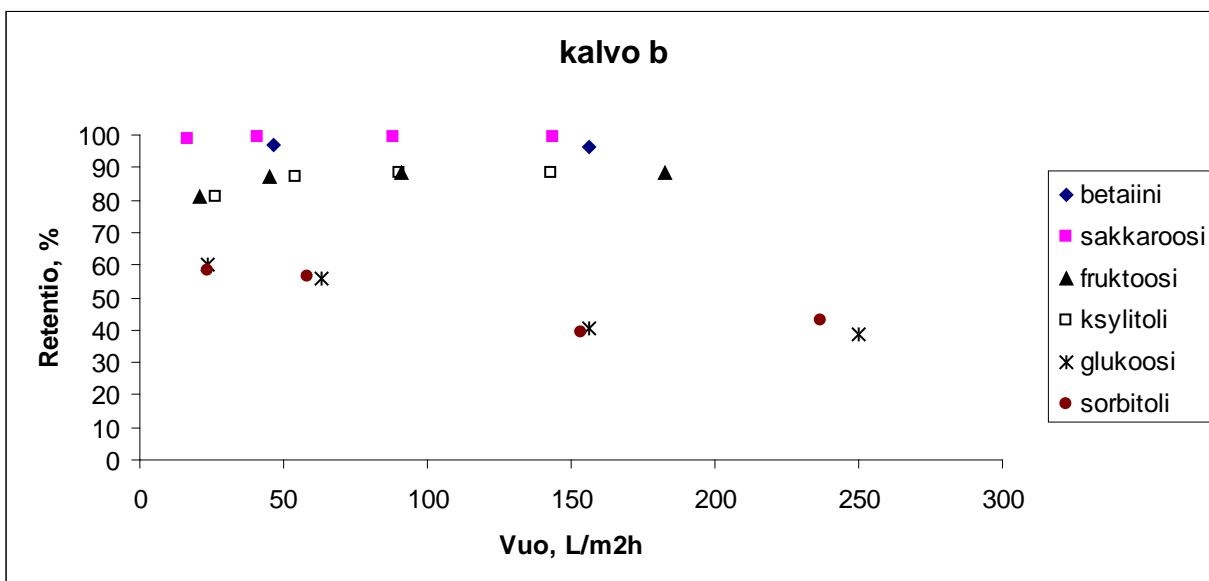
3.8 RETENTIOT

Suodatusretentiot laskettiin jokaiselle kalvolle ja kaikille liuoksille, jolloin retentioita voitiin vertailla tietyllä kalvolla eri sokeriliuoksilla.



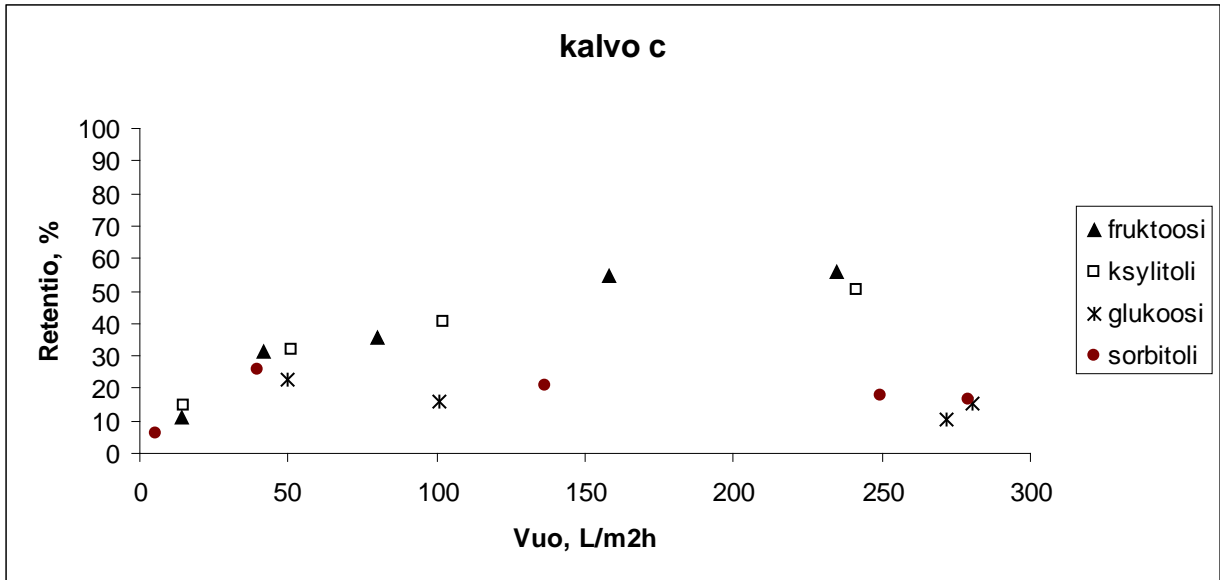
KUVA 12. 0.1 M betaiinin, sakkaroosin, fruktoosin, ksylitolin, glukoosin ja sorbitolin retentiot vuon funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käytettäessä kalvoa NF270 kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

Suodatettaessa kalvolla NF270 saatiin suurimmat retentiot suodatettaessa sakkaroosia, betaiinia ja fruktoosia.



KUVA 13. 0.1 M betaiinin, sakkaroosin, fruktoosin, ksylitolin, glukoosin ja sorbitolin retentiot vuon funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käytettäessä kalvoa Desal-5 DK kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

Käytettäessä kalvoa Desal-5 DK suodatuksissa saatiin suurimmat retentiot suodatettaessa sakkaroosia, betaiinia, ksylitolia ja fruktoosia.



KUVA 14. 0.1 M fruktoosin, ksylitolin, glukoosin ja sorbitolin retentiot vuon funktiona (2, 5, 8, 12 ja 16 bar) kolmikennosuodattimella käytettäessä kalvoa NF 20 kalvon pinta-alan ollessa 0.0046 m^2 .

NF20 kalvolle määritetyistä retentioista suurin oli fruktoosin ja ksylitolin retentiot. Sakkaroosia eikä betaiinia suodatettu kalvolla NF20.

3.9 OSMOOTTISET PAINEET

Seuraavassa taulukossa on esitettyinä todelliset syöttöliuosten pitoisuudet sekä niistä yhtälöllä (3) lasketut osmoottiset paineet. Laskettuja paineita on taulukossa verrattu kuvaajista määritettyihin osmoottisiin paineisiin.

TAULUKKO XXIII Sakkarooסי-, fruktoosi-, ksylitoli-, glukoosi- ja sorbitoliliuosten keskimääräiset syöttöliuospiitoisuudet suodatettaessa kolmikennosuodattimella paineissa 2, 5, 8, 12 ja 16 bar käytettäessä kalvoja NF270, Desal-5 DK ja NF20.

	<i>Todellinen syöttöpiitoisuus</i>	<i>Laskettu osmoottinen paine</i>	<i>Osmoottinen paine kuvaajasta</i>
	<i>mol / L</i>	<i>bar</i>	<i>bar</i>
Sakkarooסי	0.090	2.35	2.77
Fruktoosi	0.083	2.15	2.52
Ksylitoli	0.096	2.51	1.86
Glukoosi	0.088	2.28	2.04
Sorbitoli	0.084	2.17	1.67

4 TULOSTEN TARKASTELU

Kaikissa suodatuksissa huomattiin permeaattivuon kasvavan paineen funktiona. Suurimmat vuot saatiin suodatettaessa kalvolla NF270.

Suurimmat retentiot suodatuksissa saatiin suodatettaessa kalvolla Desal-5 DK, joka on kalvoista tiukin, sekä suodatettaessa kalvolla NF270. Retentiot olivat useasti suurempia moolimassaltaan suuremmilla aineilla. Kuitenkin suodatettaessa glukoosia, ksylitolia ja betaiinia retentiot olivat suurempia moolimassaltaan pienemmillä aineilla. Betaiinin retentiot olivat suuremmat kuin glukoosin ja ksylitolin huolimatta aineen pienemmästä moolimassasta. Kaikilla kalvoilla huomattiin, että heksoosien sokerien retentiot pienenevät vuon kasvaessa johtuen lämpötilan noususta ja kalvon huokoskoon kasvusta. Lämpötila nousi paikoitellen jopa 40°C:een suuremmissa paineissa. Suodatettaessa sakkarooסי, fruktoosia, glukoosia ja sorbitolia, ksylitolia ja betaiinia saatiin suurimmat retentiot kalvoilla Desal-5 DK ja NF270. Retentiot näillä kalvoilla olivat samaa luokkaa kaikkia malliaineita suodatettaessa. Pienimmät retentiot saatiin suodatettaessa kalvolla NF20.

TC-analyysillä saaduista syöttöliuosten todellisista piitoisuuksista huomattiin, että putkistoon ennen sokereiden lisäämistä oli jäänyt vettä, jonka takia liuokset olivat kaikissa tapauksissa hieman

laimeampia kuin 0.1 mol/L. Liuosten todelliset pitoisuudet vaihtelivat välillä 0.083—0.096 mol/L. Lasketut osmoottiset paineet (2.17—2.51 bar) olivat samaa luokkaa kuvaajista määritettyjen osmoottisten paineiden kanssa (1.67—2.77 bar).

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Muutokset membraanin rakenteessa, kuten tiivistyminen tai turpoaminen, jotka johtuvat suodatuspaineen ja lämpötilan kasvusta, vaikuttavat aineiden erottumiseen. Monosakkaridien retentiot ovat riippuvaisia permeaattivoista. Korkeammat retentiot saatiin kun permeaattivoita kasvatettiin. Kun permeaattivuon arvoa ja painetta nostettiin, retentiot kasvoivat. Nämä tekijät vaikuttivat enemmän pienillä molekyyileillä. Esimerkiksi sakkaroosin kulkeutuminen kalvon läpi on rajatumpaa johtuen molekyylin suuresta koosta kuin glukoosin kulkeutuminen kalvon läpi. Mittauksista saaduista tuloksista huomattiin permeaattivuon kasvavan kaikissa kokeissa alussa lähes lineaarisesti paineen funktiona. Tietyssä paineessa vuon arvon kasvun voidaan odottaa hidastuvan ja tasaantuvan johtuen konsentraatiopolarisaatiosta. Kokeissa ei kuitenkaan päästy niin korkeisiin vuon arvoihin. Kalvon pinnalla on konsentraatiopolarisaatiokerros, joka aiheuttaa korkeamman viskositeetin. Konsentraatiopolarisaatio kasvaa konsentraation kasvaessa. Tällöin liuoksen diffuusio takaisin estyy ja retentio pienenee.

Todellisten syöttöpitoisuuksien alhaisuudesta voitiin päätellä, että putkistoihin oli jäänyt vettä ennen liuotettavan aineen lisäämistä. Kuvaajista määritetyt ja teoreettisesti lasketut osmoottiset paineet olivat samaa luokkaa.

Ksylitolia, jonka moolimassa on 152 g/mol, suodatettaessa saatiin retentiosta korkeampi kuin suodatettaessa moolimassaltaan suurempaa 182 g/mol sorbitolia. Tästä voidaan päätellä, että erottumiseen vaikuttaa myös aineiden ja kalvojen spesifiset ominaisuudet.

Lähteet:

1. M. Mänttari, M. Kallioinen ja M. Nyström, **Kalvosuodatus puhdistaa jäteveden uuteen käyttöön**, Kemia–Kemi, 33, 2006, 7
2. G.S. Murthy, S. Sridhar, M. Shyam Sunder, B. Shankaraiah ja M. Ramakrishna, **Concentration of xylose reaction liquor by nanofiltration for the production of xylitol sugar alcohol**, Separation and Purification Technology, 44, 2005, 205-211
3. I. Catarino, M. Minhalma, L.L. Beal, M. Mateus, M. Norberta de Pinho, **Assessment of saccharide fractionation by ultrafiltration and nanofiltration**, Journal of Membrane Science, 312, 2008, 34-40
4. E. Sjöman, M. Mänttari, M. Nyström, H. Koivikko ja H. Heikkilä, **Xylose recovery by nanofiltration from different hemicellulose hydrolyzate feeds**, Journal of Membrane Science, 310, 2008, 267-277
5. E. Sjöman, M. Mänttari, M. Nyström, H. Koivikko ja H. Heikkilä, **Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions**, Journal of Membrane Science, 292, 2007, 106-115
6. A.K. Goulas, P.G. Kapasakalidis, H.R. Sinclair, R.A. Rastall, A.S. Grandison, **Purification of oligosaccharides by nanofiltration**, Journal of Membrane Science, 209, 2002, 321-335
7. L.G. Peeva, E.Gibbins, S.S. Luthra, L.S. White, R.P. Stateva, A.G. Livingston, **Effect of concentration polarization and osmotic pressure on flux in organic solvent nanofiltration**, Journal of Membrane Science, 145, 1998, 223-241