LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
LUT Kemia
Membraanitekniikan ja teknillisen polymeerikemian laboratorio
Kandidaatintyö

pH:n vaikutus kalvojen likaantumiseen

Elisa Lensu
20.3.2011

LYHENTEET

AFM	atomivoimamikroskopia (engl. atomic force microscopy)
ATR	vaimentunut kokonaisheijastus (engl. attenuated total reflection)
$BaSO_4$	bariumsulfaatti (engl. barium sulphate)
Ca^{2+}-ioni	kalsiumioni (engl. calcium ion)
$Ca_3(PO_4)_2$	kalsiumfosfaatti (engl. calcium phosphate)
$CaCO_3$	kalsiumkarbonaatti (engl. calcium carbonate)
$CaSO_4$	kalsiumsulfaatti (engl. calcium sulphate)
EDTA	etyleenidiamiinitetraetikkahappo (engl. ethylenediamine tetraacetic acid)
FTIR	Fourier-infrapunaspektroskopia (engl. Fourier transform infrared spectroscopy)
NaOH	natriumhydroksidi (engl. sodium hydroxide)
PEG	polyetyleeniglykoli (engl. polyethylene glycol)
PES	polyeetterisulfoni (engl. polyethersulphone)
RC	regeneroitu selluloosa (engl. regenerated cellulose)
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskopia (engl. scanning electron microscopy)
TC	hiilen kokonaismäärä (engl. total carbon)
TMP	kalvon yli vaikuttava paine (engl. transmembrane pressure)
VRF	tilavuuden korjauskerroin (engl. volume reduction factor)

SYMBOLIT

A	kalvon suodatuspinta-ala	, m^2
C	kalvon konsentraatiopolarisaatio	, %
c_b	suodatettavan liuoksen bulkkikonsentraatio	, g/dm^3
c_f	syötön konsentraatio	, g/dm^3
c_p	permeaatin konsentraatio	, g/dm^3
F	kalvon likaantuminen	, %

J, J_v	kalvon permeaattivuo	, kg/(m^2 h)
J_0	puhdas vesivuo	, kg/(m^2 h)
J_∞	maksimivuo	, kg/(m^2 h)
J_a	kalvon PEG-vuo prosessiveden suodatuksen jälkeen	, kg/(m^2 h)
J_b	kalvon PEG-vuo ennen prosessiveden suodatusta	, kg/(m^2 h)
m	kertyneen permeaatin massa	, kg
ΔP	paine-ero	, bar
R	kalvon retentio	, %
t	aika	, h

SISÄLLYS

1 Johdanto 2
KIRJALLISUUSOSA
2 Kalvojen likaantuminen 2
2.1 Kalvojen likaantumisen luokittelu 4
2.2 Kalvojen likaantumisen mekanismit 5
2.2.1 Adsorptio 6
2.2.2 Huokosten tukkeutuminen 8
2.2.3 Kakun muodostus 8
2.2.4 Geelikerroksen muodostus 9
2.2.5 Muut kalvojen likaantumisen mekanismit 10
2.3 Kalvojen likaantumiseen vaikuttavat tekijät 10
2.4 Kalvojen likaantumisen vaikutus kalvojen tehokkuuteen 13
2.5 Kalvojen likaantumisen hallinta 14
2.6 Foulanttien tutkiminen 15
3 Uuteaineet 16
3.1 Uuteaineet puussa 18
3.2 Uuteaineet sellu- ja paperiteollisuudessa 18
3.2.1 Uuteaineiden vaikutukset sellu- ja paperiteollisuudessa 19
3.2.2 Uuteaineiden pK_a-arvojen merkitys sellu- ja paperiteollisuuden prosesseissa 20
3.2.3 Uuteaineiden aiheuttama kalvojen likaantuminen 20
KOKEELLINEN OSA
4 Materiaalit ja menetelmät 21
4.1 Kalvot ja kemikaalit 21
4.2 Suodatuskokeet 22
4.3 TC-, sameus-, pH- ja johtokykyanalyysit 24
4.4 Käytetyt yhtälöt 24
5 Tulokset ja tulosten tarkastelu 25
5.1 Kalvojen vuot 25
5.2 Kalvojen likaantuminen 26
5.3 Kalvojen retentiot 31
6 Johtopäätökset 33
Lähteet 34

1 Johdanto

Sellu- ja paperiteollisuudessa on tutkittu erilaisia tekniikoita vähentää jätevesipäästöjä ja veden kulutusta kierrättämällä prosessivettä. Jotta kierrättäminen olisi mahdollista, prosessivedessä rikastuvat komponentit täytyy erottaa uudelleen käytettävästä vedestä, koska ne saattavat aiheuttaa ongelmia esim. prosessiin ja paperin laatuun. Nämä komponentit voivat myös olla arvokkaita yhdisteitä, joita on mahdollista hyödyntää raaka-aineina esim. kemianteollisuudessa. Tällaisia yhdisteitä ovat mm. puun uuteaineet. [1, 2, 3]

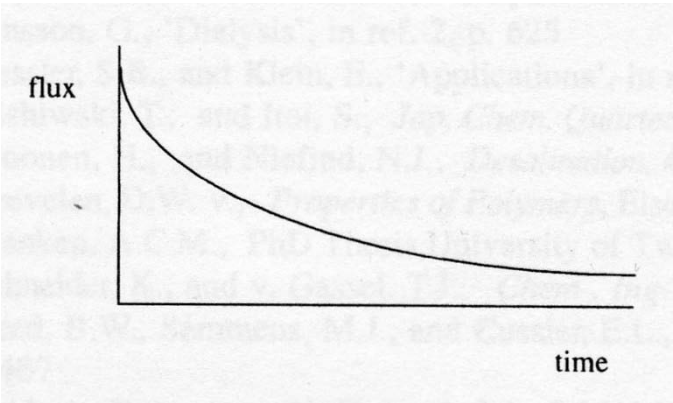
Yksi lupaava erotustekniikka prosessiveden komponenttien erottamiseen on kalvosuodatus, joka voi olla mikro-, ultra- tai nanosuodatusta tai käänteisosmoosia. Se on muihin saatavilla oleviin erotusmenetelmiin verrattuna ympäristöystävällinen ja vähemmän energiaa vaativa. Kalvosuodatuksen ongelma on kalvon likaantuminen, jota ei voida kokonaan välttää, sillä lukuisista tutkimuksista huolimatta likaantumisen mekanismeja ei vielä täysin ymmärretä. Likaantuminen vähentää kalvon kapasiteettia ja vaikuttaa kalvon käyttöikään. Likaantumisen syyt voivat olla hyvin erilaisia ja ne vaihtelevat riippuen kalvon ja liuenneiden aineiden ominaisuuksista sekä prosessiolosuhteista. [1, 4, 5]

Tässä työssä tutkittiin prosessiveden pH:n vaikutusta uuteaineiden aiheuttamaan kalvon likaantumiseen ultrasuodatuksen aikana. Työssä käytettiin kahta erilaista kalvoa, joista toinen oli valmistettu regeneroidusta selluloosasta (RC) ja toinen polyeetterisulfonista (PES). Suodatettu prosessivesi oli peräisin kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta. Kalvon likaantumista tutkittiin kolmessa eri pH:ssa, jotka olivat prosessiveden alkuperäinen pH 6 sekä sen 10 M NaOH:lla säädetyt pH:t 8 ja 10.

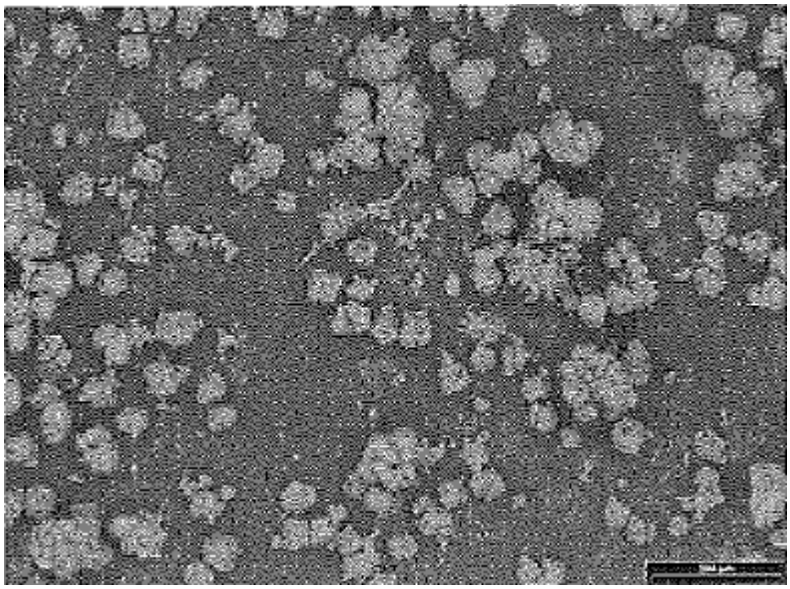
2 Kalvojen likaantuminen

Kun kaikki suodatuksen toimintaparametrit, kuten paine, virtausnopeus, lämpötila ja syötön konsentraatio pidetään vakioina, suodatuksen aikana havaitaan usein permeaattivuon aleneminen (kuva 1). Vuo alenee usein erittäin nopeasti suodatuksen alussa, mikä johtuu liuenneiden aineiden konsentraation kasvamisesta kalvon ja liuoksen rajapinnassa. Ilmiötä sanotaan

konsentraatiopolarisaatioksi, jonka aiheuttama vuon alenema voidaan korjata esim. virtausnopeutta kasvattamalla. Sen sijaan vähitellen tapahtuva, pysyvä vuon aleneminen johtuu kalvon likaantumisesta, jossa kalvon huokoset tukkeutuvat esim. molekyylien adsorption tai pinnalle muodostuvan kakun vuoksi. Kuvassa 2 on pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettu kuva likaantuneesta kalvosta. [6, 7, 8, 9]



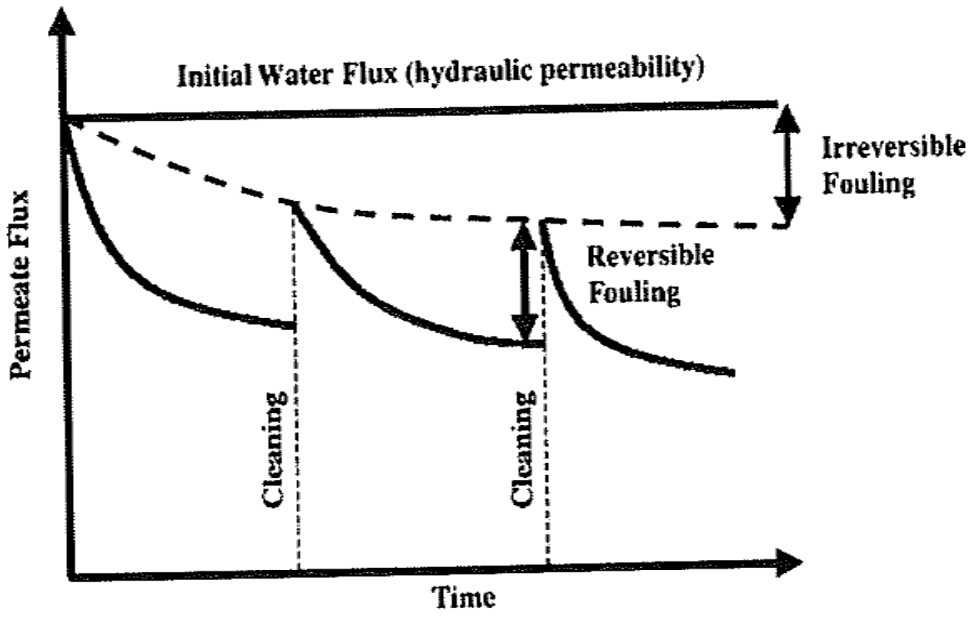
Kuva 1. Vuon aleneminen suodatuksen aikana. [7]



Kuva 2. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) otettu kuva ultrasuodatuksen aikana likaantuneesta kalvosta, kun suodatettiin esikäsiteltyä pintavettä. Oikeassa alakulmassa esitetty mittakaava on 200 µm. [9]

2.1 Kalvojen likaantumisen luokittelu

Kalvon likaantuminen voi olla palautuvaa tai palautumatonta (kuva 3). Palautuva likaantuminen voidaan määritellä sellaiseksi liaksi, joka on poistettavissa esim. kemiallisen puhdistuksen avulla. Jos kalvoa ei voida saada alkuperäiseen tehokkuuteensa pesun avulla, kyseessä on kalvon palautumaton likaantuminen. Tässä työssä palautumaton likaantuminen määritellään kuitenkin sellaiseksi likaantumiseksi, jota ei pystytä poistamaan vesihuuhtelun avulla. Esim. konsentraatiopolarisaatio on palautuvaa, sillä se on poistettavissa vesihuuhtelulla. Kalvon likaantumisen voimakkuus riippuu suuresti konsentraatiopolarisaatiosta, koska liuenneen aineen molekyylit kasautuvat kalvon pinnalle, jolloin molekyylien kiinnittymisen todennäköisyys kalvon pintaan kasvaa. [6, 9, 10]



Kuva 3. Kalvon palautuva ja palautumaton likaantuminen. Palautuvan likaantumisen voidaan määritellä aiheuttavan sellaista likaa, joka on poistettavissa vesihuuhtelulla, mutta palautumattoman likaantumisen seurauksena muodostunut lika ei poistu veden avulla. [6]

Kalvon likaantuminen voidaan luokitella myös likaantumista aiheuttavan yhdisteen mukaan. Se voi olla orgaanista, epäorgaanista, kolloidista ja biologista likaantumista. Likaantunutta kalvoa tutkittaessa useimmissa tapauksissa näitä neljää likaantumisen tyyppiä esiintyy samanaikaisesti. [6, 9]

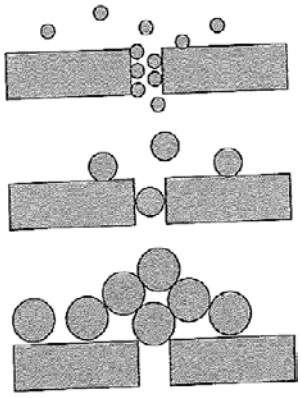
Orgaaninen likaantuminen voi johtua orgaanisten aineiden adsorptiosta tai saostumisesta kalvon pinnalle. Orgaaniset aineet saattavat myös toimia ravinteina mikro-organismeille ja näin ollen lisätä biologista kalvon likaantumista. Lisäksi ne voivat adsorboitua kolloideihin ja stabiloida pieniä kolloideja, jolloin nämä on vaikeampi poistaa suodatettavan liuoksen esikäsittelyn aikana. Epäorgaanista likaantumista on epäorgaanisten aineiden saostumien, kuten metallihydroksidien, kertyminen kalvon pinnalle tai huokosiin. Saostumia muodostuu, kun yhdisteen konsentraatio ylittää kylläisyyskonsentraationsa, johon vaikuttavat esim. paine ja lämpötila. Tyypillisiä niukkaliukoisia suoloja ovat mm. kalsiumkarbonaatti ($CaCO_3$), kalsiumsulfaatti ($CaSO_4$), kalsiumfosfaatti ($Ca_3(PO_4)_2$) ja bariumsulfaatti ($BaSO_4$). Kolloidinen kalvon likaantuminen on usein kolloidien saostumista kalvon pinnalle. Biologinen kalvon likaantuminen johtuu mikro-organismien kiinnittymisestä ja kasvusta kalvon pinnalla tai huokosissa. Bakteerit aiheuttavat kasvaessaan kalvon pinnalle biofilmin, joka voi olla erittäin vaikea poistaa sekä desinfioimalla että kemiallisella puhdistuksella. [6, 8, 9, 11]

2.2 Kalvojen likaantumisen mekanismit

Kalvosuodatuksen aikana esiintyy erilaisia kalvoa likaavia mekanismeja, joita ovat mm. syöttöliuoksen molekyylien adsorptio kalvomateriaaliin, kalvon huokosten tukkeutuminen sekä kakku- tai geelikerroksen muodostus kalvon pinnalla. Nämä kaikki mekanismit voivat aiheuttaa palautumatonta likaantumista, mutta kakku- ja geelikerroksen muodostus voi olla myös palautuvaa likaantumista. Konsentraatiopolarisaatio ei ole kalvon likaantumista. Kalvon likaantumisen mekanismit johtuvat liuoksen molekyylien keskinäisistä sekä kalvon kanssa tapahtuvista vuorovaikutuksista. Tavallisesti useat mekanismit aiheuttavat kalvon likaantumista samanaikaisesti ja vaikuttavat voimakkaasti toisiinsa. Näin ollen kalvon likaantumisen täydellinen ymmärtäminen on erittäin hankalaa. [8, 9, 11]

Kalvon likaantumisen mekanismi riippuu merkittävästi liuenneen aineen molekyylien ja kalvon huokosten koosta, kuten kuvasta 4 voidaan havaita. Kun molekyylit ovat pienempiä kuin kalvon huokoset, ne voivat adsorboitua kalvon huokosten seinämiin, jolloin huokoskoko pienenee ja vuo alenee. Molekyylien ollessa samankokoisia kalvon huokosten kanssa nämä voivat tukkeutua kokonaan.

Tällöin kalvon huokoisuus pienenee ja vuo alenee huomattavasti. Kun molekyylit ovat suurempia kuin huokoset, nämä voivat tukkeutua täysin molekyylien jäädessä kalvon pinnalle, saattaa muodostua kakku tai huokosten tukkeutuminen ja kakkukerroksen muodostus voivat esiintyä samanaikaisesti. [9, 11]



Kuva 4. Kalvon likaantumisen mekanismeja riippuen liuenneen aineen molekyylien ja kalvon huokosten koosta. [11]

2.2.1 Adsorptio

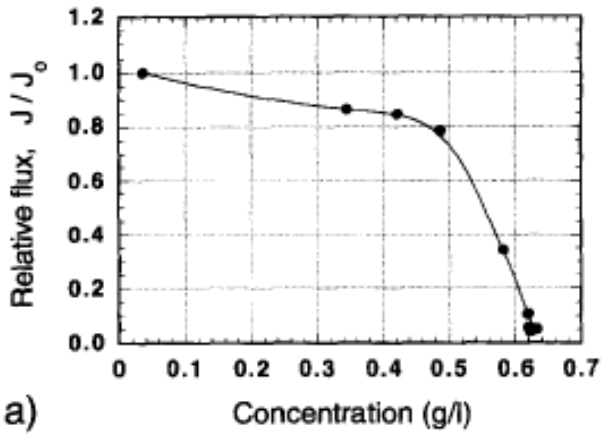
Liuenneen aineen molekyylien adsorptio kalvon pinnalle ja sen huokosten seinämiin alkaa yleensä verrattain lyhyellä aikavälillä kalvosuodatuksen aloittamisesta. Sitä pidetäänkin usein ensimmäisenä kalvon likaantumisen askeleena. Se voi esim. aiheuttaa huokosen kapenemista, jolloin huokonen tukkeutuu helpommin. Mitä vahvemmin yhdiste adsorboituu kalvoon, sitä nopeampaa on vuon aleneminen. Adsorptio tapahtuu usein erilaisilla vuorovaikutuksilla, kuten hydrofobisilla vuorovaikutuksilla, vetysidoksilla, van der Waalsin voimilla ja sähköstaattisilla vuorovaikutuksilla. Sitä tapahtuu sekä kalvon pinnalla että huokosissa missä tahansa kohdassa, jossa liuennut aine ja kalvo koskettavat toisiaan. Jos liuenneen aineen molekyylit ovat pienempiä kuin huokoskoko, molekyylit pystyvät tunkeutumaan huokoseen, jolloin adsorptiota tapahtuu sekä kalvon pinnalla että huokosissa. Jos molekyylit sen sijaan ovat suurempia kuin huokoset, adsorptio tapahtuu ainoastaan kalvon pinnalla. Molekyyli- ja huokoskoon lisäksi adsorptioon vaikuttavat molekyylien muoto ja liuoskemia, joka voi muuttaa molekyylien rakennetta ja muotoa. [9, 12, 13]

Kolme erilaista adsorptioilmiötä voidaan erottaa ja niiden esiintyminen riippuu liuenneen aineen ja kalvon pinnan ominaisuuksista: yksikerrosadsorptio,

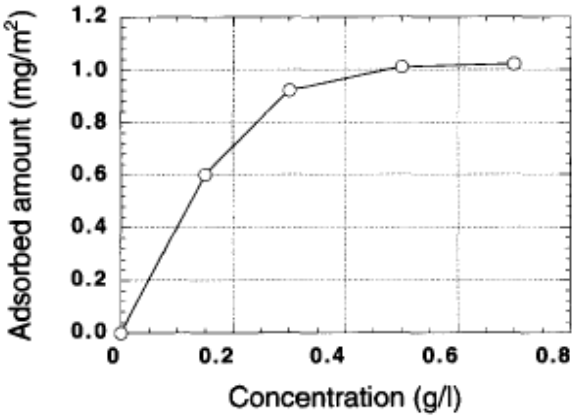
monikerrosadsorptio ja adsorptio kalvon huokosten sisäseinämiin. Yksikerrosadsorption aikana saavutetaan adsorption maksimitilavuus, mutta monikerrosadsorption ja huokosten seinämissä tapahtuvan adsorption aikana adsorboituvien molekyylien määrä lisääntyy vähitellen suodatuksen edetessä. Amfifiiliset aineet, kuten pinta-aktiiviset aineet, muodostavat yleensä yksinkertaisia kerroksia hydrofobisten kalvojen pinnoilla ja kaksinkertaisia kerroksia hydrofiilisiin kalvoihin. Kun käsitellään hydrofobisia liuenneita aineita, kuten rasvahappoja, alkoholeja ja alkaaneja, voidaan havaita kaikki kolme adsorptioilmiötä. [13]

Adsorboituneet molekyylit järjestäytyvät siten, että kalvon pinnan ja molekyylien hydrofobiset osat välttävät joutumista kosketuksiin veden kanssa. Jos liuenneen aineen konsentraatio on pieni, kilpailu kalvon pinnasta on vähäistä, jolloin molekyylit luultavasti ovat asettuneet pinnan suuntaisesti. Sen sijaan suuressa konsentraatiossa molekyylit ovat pakkautuneet tiiviisti kalvon pintaan, jolloin adsorptiokerroksen paksuus vastaa molekyylin ketjun pituutta. [8, 13]

Jönsson *et al.*[13] tutkivat rasvahappoihin kuuluvan kapryylihapon konsentraation vaikutusta kalvon PES20 permeaattivuohon. Kuten kuvasta 5 havaitaan, vuo aleni hitaasti konsentraatiota 0,5 g/l pienemmissä konsentraatioissa, mutta sitä suuremmissa konsentraatioissa vuon aleneminen oli nopeaa. Vuon alenemisen nopeutuminen johtui yksikerrosadsorptiosta, mikä havaitaan kuvasta 6, jossa adsorboituneen kapryylihapon määrä saavuttaa maksimin n. 1 mg/m^2. [13]



Kuva 5. Kapryylihapon konsentraation vaikutus kalvon PES20 suhteelliseen vuohon, joka on kapryylihappoliuoksen vuon ja ennen suodatusta mitatun puhtaan veden vuon suhde. [13]



Kuva 6. Kapryylihapon adsorptio hydrofobiselle kvartsipinnalle hapon konsentraation funktiona. Adsorptio on mitattu nollaellipsometrillä. [13]

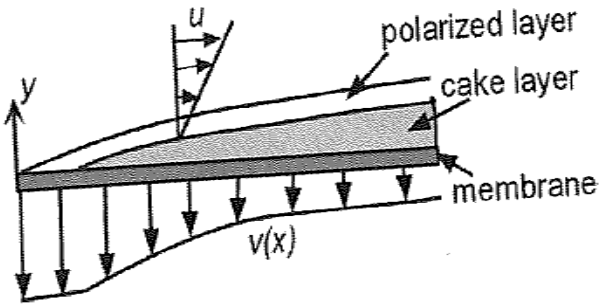
2.2.2 Huokosten tukkeutuminen

Huokosten tukkeutumista määrittelee suurimmaksi osaksi liuenneen aineen molekyylien koko ja kalvon huokoskoko. Jos liuenneen aineen molekyylit ovat huokosten kanssa samaa tai suurempaa kokoluokkaa, huokoset voivat tukkeutua nopeasti, jolloin kalvon pinnalle voi myös muodostua kakku. Pienten molekyylien adsorboituminen huokosiin saattaa olla hidas prosessi verrattuna huokosten tukkeutumiseen, jossa yksittäinen molekyyli pystyy tukkimaan huokosen ja siksi vuon aleneminen on nopeampaa jälkimmäisessä tapauksessa. Adsorptiolla voi kuitenkin olla tärkeä osa huokosten tukkeutumisessa, kun huokoset pienenevät niihin adsorboituvien molekyylien vuoksi. Jos kalvo ei ole huokoinen, liuenneen aineen molekyylit kasautuvat kalvon pinnalle ja pienemmät molekyylit muodostavat yleensä hankalammin läpimentävän sakkautuman. [9]

2.2.3 Kakun muodostus

Kalvon pinnalle muodostuvan kakun päällä on konsentraatiopolarisaatiokerros, kuten kuvasta 7 on nähtävissä. Kakun vastukseen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. kakun molekyylien muodonmuutos sekä sen puristuminen ja paksuus. Molekyylit voivat muuttaa muotoaan siten, että kakun pakkautumistiheys ja vastus kasvavat ja permeaattivuo alenee. Mitä tiheämpi kakku on, sitä nopeampi vuon aleneminen havaitaan. Molekyylien muodonmuutokseen voi vaikuttaa kalvon yli vaikuttava paine. Paineen kasvaessa molekyylien muodonmuutos ja kakun puristuminen

kasvavat. Kakun puristuminen vaikuttaa kakun huokoisuuteen, joka riippuu sen lisäksi myös monista muista tekijöistä, kuten hiukkasten partikkelikokojakaumasta ja kasautuneen sakan rakenteesta. Mitä suuremmat ovat hylkimisvoimat liuenneen aineen molekyylien funktionaalisten ryhmien välillä, sitä huokoisempi on kakkukerros. Jos huokoset ovat riittävän suuria, kakun muodostuksen lisäksi tapahtuu mm. huokosten tukkeutumista. Kakun paksuuteen vaikuttavat liuenneen aineen tyyppi ja erityisesti suodatusolosuhteet ja aika. Molekyylien saostuminen kalvon pinnalla lisää kakun paksuutta, mutta niiden takaisin kulkeutuminen kohti bulkkiliuosta vähentää kakun paksuutta. Suuret poikkivirtausnopeudet pienentävät kakun paksuutta. Kakun paksuuntuminen johtaa jatkuvaan vuon alenemiseen. Kakku muodostuu todennäköisimmin silloin, kun kalvon yli vaikuttava paine on suuri ja poikittaisvirtauksen nopeus on pieni. [7, 9, 11]



Kuva 7. Kakku- ja konsentraatiopolarisaatiokerrosten muodostuminen kalvon pinnalle ja permeaattivuon aleneminen kerrosten kehittyessä. [9]

2.2.4 Geelikerroksen muodostus

Geelin muodostus alkaa yleensä silloin, kun amorfisen liuenneen aineen konsentraatio kalvon pinnalla ylittää aineen liukoisuuden. Tämä maksimikonsentraatio riippuu esim. liuenneen aineen partikkeleiden koosta, muodosta ja kemiallisesta rakenteesta, mutta bulkkiliuoksen konsentraatio ei vaikuta siihen. Geelin muodostusta arvioidaan perustuen siihen tietoon, että tasapainotilassa vuo saavuttaa sellaisen arvon, jossa paineen kasvattaminen ei enää lisää vuota. Vuon saavuttaessa raja-arvon liuennut aine saavuttaa maksimiliukoisuutensa kalvon pinnalla, jolloin alkaa muodostua geeliä. Jos

painetta kuitenkin lisätään yhä geelin muodostumisen alettua, geelikerros tulee paksummaksi ja tiiviimmäksi. [7, 9]

Geelin muodostus on mahdollista etenkin orgaanisia yhdisteitä, kuten proteiineja, sisältävien liuosten suodatuksessa. Se saattaa olla joko palautuvaa tai palautumatonta. Palautumattomasti muodostunut geelikerros voi olla erittäin hankala poistaa, joten erityisesti palautumatonta geelin muodostusta tulisi välttää. [7, 9]

2.2.5 Muut kalvojen likaantumisen mekanismit

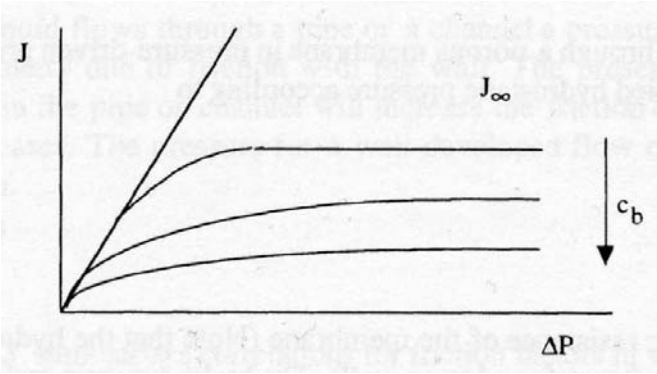
Edellä mainittujen mekanismien lisäksi on olemassa myös muita kalvon likaantumisen mekanismeja, kuten suolojen vaikutuksesta tapahtuva kalvon likaantuminen, kolloidisten aineiden saostuminen ja liuenneiden aineiden kemiallinen reaktio kalvopolymeerin kanssa tai niiden keskinäinen kemiallinen reaktio kalvon rajakerroksessa. Viimeisestä mekanismista esimerkkinä voidaan mainita rautahydroksidien muodostuminen raudan liukenevista muodoista. [9]

Syöttöliuoksissa olevilla suoloilla ja erityisesti kationeilla on vaihtelevia vaikutuksia kalvon likaantumiseen. Ensinnäkin kationit voivat aiheuttaa sillan muodostusta liuenneen aineen molekyylien ja kalvojen välillä. Kalsiumioni on tästä tyypillinen esimerkki. Toiseksi ne voivat muodostaa komplekseja orgaanisten aineiden kanssa ja suuremmissa suolakonsentraatioissa aiheuttaa mm. saostumista ja geelin muodostusta. Nämä vuorovaikutukset ovat monimutkaisia, eikä niitä tällä hetkellä tunneta hyvin. Orgaaniset aineet voivat myös toimia ligandeina moniarvoisille kationeille. [9]

2.3 Kalvojen likaantumiseen vaikuttavat tekijät

Suodatuksen aikana kalvon likaantumiseen vaikuttavat tekijät voidaan jakaa kolmeen ryhmään: suodatettavan liuoksen ja kalvon ominaisuuksiin sekä suodatusolosuhteisiin. Suodatettavan liuoksen ominaisuuksia, jotka vaikuttavat kalvon likaantumiseen, ovat konsentraatio, pH, hydrofobisuus, yhdisteiden partikkelikokojakauma, viskositeetti ja ionivahvuus. Esim. mitä suurempi on liuenneiden aineiden konsentraatio, sitä enemmän kalvo yleensä likaantuu ja sitä

pienempi on maksimivuo kalvon läpi (kuva 8). Suodatettavassa liuoksessa olevilla Ca^{2+}-ioneilla on suuri taipumus aiheuttaa kalvon likaantumista. Käänteisosmoosilla tapahtuvassa suolanpoistossa kalvon likaantuminen johtuu kalsiumyhdisteiden kiteytymisestä kalvolle ja maidon ultrasuodatuksessa kalsium lisää proteiinien aiheuttamaa kalvon likaantumista. [6, 7, 8]

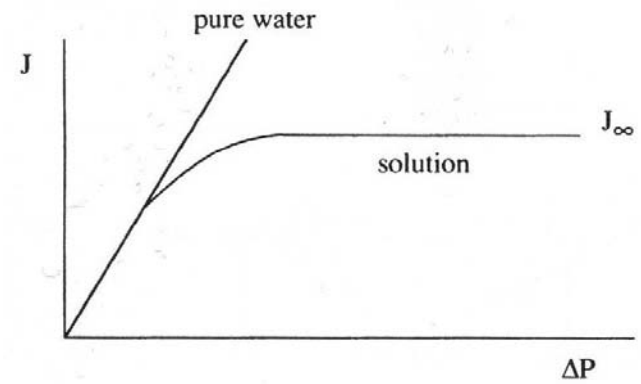


Kuva 8. Permeaattivuo käytetyn paineen funktiona. Suodatettavan liuoksen bulkkikonsentraatio c_b kasvaa nuolen osoittamaan suuntaan mentäessä. Konsentraation kasvaessa maksimivuo J_∞ kalvon läpi alenee. [7]

Kalvon ominaisuuksista kalvon likaantumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat huokosten koko ja muoto, pinnan ominaisuudet, kuten huokoisuus, hydrofobisuus, varaus ja polaarisuus sekä kalvosuodatuslaitteiston geometria ja mittasuhteet. Jos foulantti eli kalvoa likaava aine läpäisee kalvon, kalvon likaantumisen mahdollisuus kasvaa, sillä foulantti voi jäädä kalvon pinnan lisäksi kiinni huokoseen. Kalvot likaantuvat helposti erityisesti mikro- ja ultrasuodatuksessa, koska niissä käytetään huokoisia kalvoja, mutta esim. pervaporaatiossa ei kalvon likaantumista havaita, sillä siinä käytetään tiiviitä kalvoja. Hydrofobiset kalvot likaantuvat yleensä helpommin kuin hydrofiiliset. Myös kalvon varaus on merkittävä kalvon likaantumiseen vaikuttava tekijä. Polymeeriset kalvot ovat usein amfoteerisiä, joten ne sisältävät sekä negatiivisesti että positiivisesti varautuneita ryhmiä ja kalvon varaus riippuu tällöin käytetystä pH:sta. Esim. polysulfonikalvot varautuvat negatiivisesti, kun pH:ta lisätään. Kalvon pinnan ominaisuuksiin, kuten hydrofobisuuteen ja varaukseen voi vaikuttaa joidenkin liuenneiden aineiden, kuten orgaanisten yhdisteiden adsorptio. [6, 7, 9, 10, 14]

Kalvon ja foulanttien ominaisuudet ovat siis edellä mainitun perusteella tärkeässä osassa kalvon likaantumisessa. Kalvon tulisi olla mahdollisimman hydrofiilinen, sillä useat foulantit, kuten puun uuteaineet, ovat hydrofobisia. Lisäksi liuenneen aineen ja kalvon pinnan varauksen on hyvä olla samanmerkkinen, jotta liuennut aine ja kalvo hylkivät toisiaan ja kalvon likaantumisen todennäköisyys pienenee. Näin tapahtuu mm. suodatettaessa kalvon huokoskokoa pienempiä molekyylejä, erityisesti, jos ne ovat hydrofobisia. Tällaisia yhdisteitä ovat esim. rasvahapot, alkoholit ja alkaanit. [9, 13]

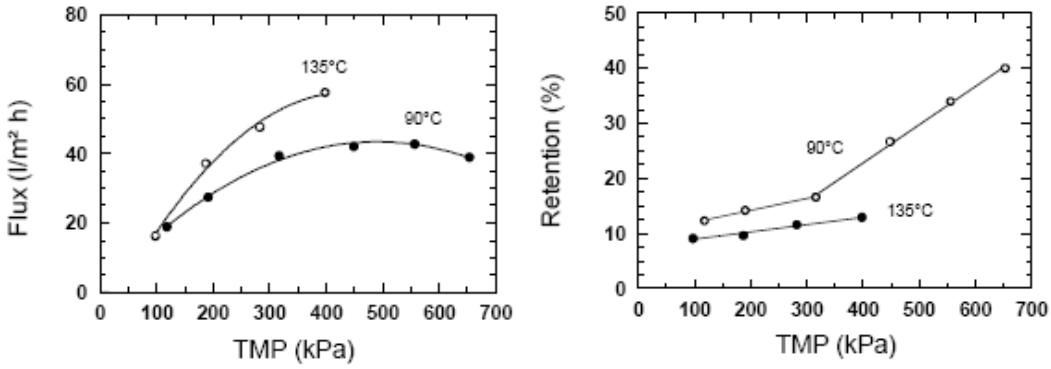
Suodatusolosuhteita, jotka vaikuttavat kalvon likaantumiseen, ovat esim. poikittaisvirtauksen nopeus, paine, lämpötila ja kalvon puhdistamiseen käytetyt menetelmät, kuten vastavirtahuuhtelu ja kemiallinen puhdistus. Kuten kuvasta 9 nähdään, paineen lisääminen kasvattaa vuota, jolloin konsentraatiopolarisaatio ja siten samalla kalvon likaantuminen lisääntyvät. Lämpötila vaikuttaa suodatettavan liuoksen viskositeettiin, jolla taas on vaikutus liuoksen kalvoa likaaviin ominaisuuksiin. [6, 7, 9]



Kuva 9. Puhtaan veden ja suodatettavan liuoksen permeaattivuot käytetyn paineen funktiona. Puhtaan veden vuo kasvaa lineaarisesti paineen kasvaessa, mutta liuos saavuttaa maksimivuon J_∞, jota suuremmaksi vuo ei kasva paineen lisäämisestä huolimatta. [7]

Jönsson *et al.* [15] tutkivat lämpötilan vaikutusta keraamisen kalvon vuohon ja retentioon suodatettaessa lehtipuun keittoliuosta. Lämpötilassa 90 °C permeaattivuon kasvu painetta lisättäessä loppui paineessa n. 300 kPa, jota suuremmissa paineissa vuo pysyi vakiona (kuva 10). Painetta n. 300 kPa suuremmissa paineissa havaittiin myös kalvon retention kasvun huomattava nopeutuminen verrattuna tätä painetta pienempiin paineisiin (kuva 11). Vuon

kasvun loppuminen ja retention kasvun nopeutuminen paineessa n. 300 kPa lämpötilassa 90 °C tehdyssä kokeessa johtuivat kakun muodostumisesta kalvon pinnalle. Kakun muodostumiseen vaikuttivat suurelta osin ilmeisesti puun uuteaineet. Sen sijaan lämpötilassa 135 °C kalvon vuo ja retentio kasvoivat tasaisesti paineen kasvaessa mitatulla painevälillä. Tämä johtuu siitä, että ligniiniä liukenee korkeammissa lämpötiloissa enemmän, joten toisin kuin lämpötilassa 90 °C, tässä tapauksessa kakkua ei muodostunut. [15]



Kuva 10. Lämpötilan ja paineen vaikutus kalvon permeaattivuohon ja retentioon lehtipuun keittoliuoksen ultrasuodatuksen aikana kalvolla, jonka cut-off –luku oli 5000 Da. [15]

2.4 Kalvojen likaantumisen vaikutus kalvojen tehokkuuteen

Kalvojen likaantuminen on kalvosuodatusprosessien suurin ongelma ja siitä johtuen kalvoja tulee puhdistaa usein, mikä lyhentää kalvon käyttöikää. Puhdistaminen vaatii kemikaaleja ja mahdollisesti nostettua puhdistuslämpötilaa, joka lisää energiantarvetta. Joissakin tapauksissa lika aiheuttaa kalvojen biohajoamista. Lisäksi se vähentää kalvon ja prosessin kapasiteettia johtuen alentuneesta vuosta. Jotta vuo saadaan pidettyä vakiona, tarvitaan joko suurempi kalvon yli vaikuttava paine tai suurempi kalvon pinta-ala. Paineen lisääminen kasvattaa ylläpito- ja toimintakustannuksia. Kaikki edellä mainitut tekijät rajoittavat kalvosuodatusprosessin kilpailukykyä muihin erotusmenetelmiin verrattuna, mikä johtuu kustannusten kasvusta. Näin ollen kalvon likaantuminen on kriittinen parametri, joka tulee ottaa huomioon kalvoprosessien suunnittelussa. [6, 9]

2.5 Kalvojen likaantumisen hallinta

Kalvon likaantumista ei voida kokonaan välttää sellu- ja paperitehtaiden prosessivirtojen käsittelyssä. Tämä johtuu siitä, että prosessivirrat sisältävät runsaasti erilaisia yhdisteitä, jotka voivat sopivissa olosuhteissa aiheuttaa kalvon likaantumista. Kun foulantit tunnistetaan, voidaan soveltaa sopivia kalvon likaantumisen hallintamenetelmiä, joita on olemassa useita erilaisia: mm. kalvon valinta, syöttöliuoksen esikäsittely, vuon alentaminen, leikkausnopeuden ja leikkauspinta-alan kasvattaminen kalvon pinnalla, poikittaisvirtaus, virtausnopeus, virtauksen syöttäminen sykähdyksittäin, kalvon vastavirtahuuhtelu ja kalvon kemiallinen tai fysikaalinen puhdistus. [6, 8, 9, 14]

Kalvon ominaisuuksien muuttaminen voi vähentää kalvon likaantumista. Huokoisten kalvojen (mikro- ja ultrasuodatus) likaantuminen on usein vakavampaa kuin tiiviiden kalvojen (pervaporaatio ja käänteisosmoosi). Kapea huokoskokojakauma ja hydrofiilisten kalvojen käyttö voivat vähentää likaantumista. Yleensä proteiinit adsorboituvat helpommin hydrofobiseen kalvoon ja irtoavat hankalammin siitä kuin hydrofiilisestä kalvosta. Kalvon likaantumista voidaan vähentää varaamalla kalvon pinta samanmerkkisesti kuin suodatettavan liuoksen sisältämät hiukkaset ja esiadsorboimalla kalvo jollakin komponentilla, joka on myöhemmin helposti poistettavissa. [7, 9, 14]

Syöttöliuoksen esikäsittelymenetelmiä ovat esim. lämpökäsittely, pH:n säätö, kompleksoivien aineiden (esim. EDTA) lisäys, klooraus, adsorptio aktiivihiileen ja esimikro- tai esiultrasuodatus. Esim. pH:n säätö on tärkeä esikäsittelymenetelmä proteiineille. Koska proteiinit ovat amfolyyttejä, ne voivat olla joko positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita riippuen pH:sta. Isoelektrisessä pisteessä niillä on yhtä paljon positiivista ja negatiivista varausta ja siten ne ovat neutraaleja. Isoelektrisessä pisteessä proteiinien tilavuus on pienimmillään, jolloin ne kasautuvat helposti lähelle toisiaan ja likaavat kalvoa eniten. [7, 8, 9]

Likaantumista voidaan vähentää alentamalla painetta tai syötön konsentraatiota. Poikittaisvirtaus, turbulenttinen virtaus ja virtauksen syöttäminen sykähdyksittäin vähentävät liuenneen aineen molekyylien kasautumista kalvon pinnalle, jolloin

konsentraatiopolarisaatio vähenee ja myös kalvon likaantumisen todennäköisyys pienenee. Jaksollinen vastavirtahuuhtelu permeaatilla auttaa hidastamaan kalvon likaantumista. Riippuen kalvon tai suodatuslaitteiston tyypistä huuhteluajat voivat vaihdella muutamasta minuutista useaan tuntiin. Korkeammilla vastavirtahuuhtelun nopeuksilla nettovuo alenee, jolloin vaaditaan suurempi kalvon pinta-ala. [6, 8, 10]

Vaikka kaikki edellä mainitut menetelmät vähentävät kalvon likaantumista jossain määrin, kalvon puhdistamista tarvitaan aina. Puhdistusmenetelmät voidaan jaotella hydrauliseen, mekaaniseen, kemialliseen ja sähköiseen puhdistukseen. Menetelmän valinta riippuu pääasiassa suodatusyksikön rakenteesta, kalvon tyypistä, kalvon kemiallisesta vastuksesta ja foulanttien tyypistä. [7, 9]

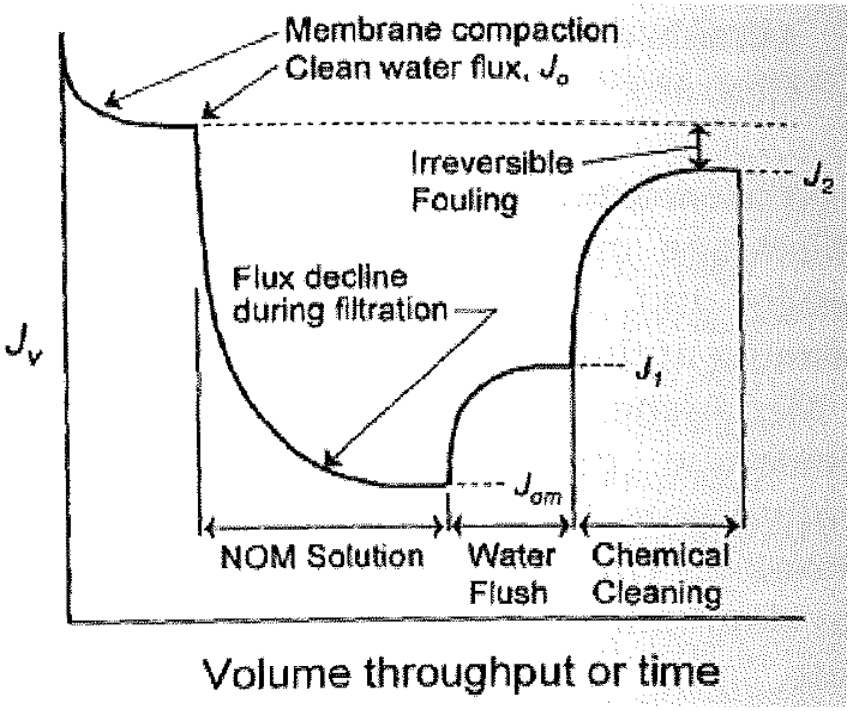
2.6 Foulanttien tutkiminen

Kahden viimeisen vuosikymmenen aikana on tehty lukuisia tutkimuksia, jotka ovat keskittyneet kalvon likaantumisen mekanismeihin ja suodatusparametrien vaikutukseen permeaattivuon alenemisessa. Silti tarvitaan lisää tutkimuksia, koska monimutkaisia likaantumisen mekanismeja ei toistaiseksi pystytä täysin ymmärtämään ja kuvaamaan. Jotta kalvon likaantumista voidaan vähentää tai poistaa tehokkaammilla ja spesifisemmillä kalvon puhdistusmenetelmillä ja esikäsittelytekniikoilla, foulantit ja niiden luonne tulee tuntea. Yleisin tapa tutkia kalvon likaantumista on tarkastella permeaattivuon alenemista suodatusajan kuluessa, mutta tutkimiseen on myös monia muita tapoja, kuten likaantuneen kalvon karakterisointi esim. Fourier-infrapunaspektroskopialla (FTIR), pyyhkäisyelektronimikroskopialla (SEM), atomivoimamikroskopialla (AFM), zeta-potentiaalin mittauksella tai kontaktikulman mittauksella, jolla määritetään kalvon hydrofiilisyyttä ja hydrofobisuutta. [8, 9, 11, 16, 17]

Vuon mittauksissa tärkeä parametri kalvon likaantumisen arvioimiseksi on puhtaan vesivuon määrittäminen. Se kertoo kalvon kapasiteetista ennen kalvon likaantumista. Useat parametrit vaikuttavat vesivuon arvoon. Vuon aleneminen voidaan määrittää vesivuon avulla prosentteina vertaamalla vesivuota ennen kalvosuodatusta ja sen jälkeen. Vaihtoehtoisesti vuon aleneminen voidaan kuvata

vertaamalla permeaatti- ja vesivuon erotusta toisiinsa. Tällöin tulee vesi- ja permeaattivuolle valita vakiopaine ja suodatuksen täytyy saavuttaa vakiotila. [9]

Kuvassa 11 nähdään tyypillinen käytäntö kalvon likaantumisen tutkimuksessa, jossa on ensin mitattu puhdas vesivuo ja sitten syöttöliuoksen permeaattivuo. Ensin puhdas vesivuo alenee kalvon tiivistymisen vuoksi. Sitä seuraavan vuon alenemisen aiheuttavat konsentraatiopolarisaatio, kemiallisesti poistettavissa oleva palautuva kalvon likaantuminen ja palautumaton likaantuminen. Konsentraatiopolarisaatio voidaan poistaa vesihuuhtelulla ja palautuva lika kemiallisella puhdistuksella. Sen sijaan palautumatonta likaa ei saada poistettua, ja se vaikuttaa kalvon käyttöikään. Jos halutaan tutkia vakiovuota, mitataan kalvon yli vaikuttavan paineen vaihtelua. Tällöin paine kasvaa kalvon likaantuessa yhä enemmän. [9]

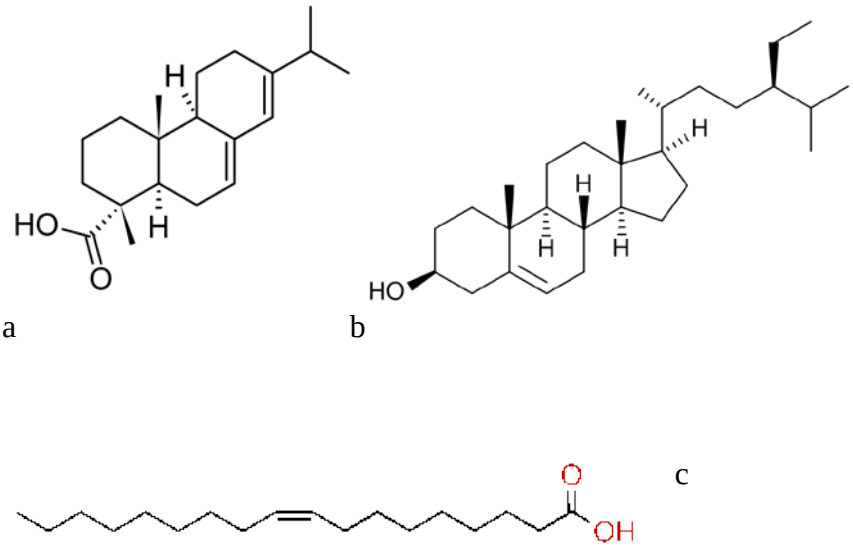


Kuva 11. Permeaattivuo syöttöliuoksen tilavuuden tai ajan funktiona, kun suodatettiin orgaanista liuosta. [9]

3 Uuteaineet

Puun uuteaineet on heterogeeninen ryhmä, johon kuuluu kemiallisesti hyvin erilaisia yhdisteitä (kuva 12). Yleisesti ottaen niillä tarkoitetaan puusta liuottimien avulla uutettavissa olevia yhdisteitä. Uuteaineet ovat poolittomia orgaanisia

yhdisteitä, joilla on tyypillisesti pieni molekyylimassa ja jotka sisältävät karboksyylihappoja. Ne voidaan ryhmitellä terpenoideihin ja steroideihin, rasvoihin (rasvahappojen glyseroliesterit), vahoihin (rasva- ja terpeenialkoholien sekä sterolien rasvahappoesterit) sekä fenoliyhdisteisiin (stilbeenit, lignaanit, tanniinit ja flavonoidit). Suurin osa näistä yhdisteistä on lipofiilisiä ja liukenee orgaanisiin liuottimiin, mutta esim. lignaanit ovat hydrofiilisiä. Puussa on myös muita hydrofiilisiä yhdisteitä, kuten hiilihydraatteja ja epäorgaanisia yhdisteitä. Lipofiilisten uuteaineiden kokonaispitoisuus sellupuussa on tavallisesti 2 - 5 % kuivan puun painosta. [18, 19, 20]



Kuva 12. Puun uuteaineita: a. abietiinihappo, b. sitosteroli, c. öljyhappo. [21, 22, 23]

Lipofiilisiä uuteaineita sanotaan myös puun hartsiksi, jonka pääryhmät ovat triglyseridit, steryyliesterit, sterolit, rasvahapot ja hartsihapot. Hartsi sisältää aineita, jotka liukenevat neutraaleihin liuottimiin, kuten dikloorimetaaniin, dietyylieetteriin ja hiilivetyliuottimiin (esim. heksaani). Se koostuu pääasiassa hartsihapoista ja muista puun diterpenoideista, joita on havupuun hartsitiehyissä sekä rasvoista ja steryyliestereistä, joita on sekä havu- että lehtipuussa olevissa parenkyymisoluissa. [18]

3.1 Uuteaineet puussa

Lipofiilisten uuteaineiden määrä vaihtelee riippuen esim. puulajista, puun kasvuolosuhteista, korjuuajasta ja varastoinnista. Havupuun uuteaineet sijaitsevat parenkyymisoluissa (puun perussolukudoksessa), joissa uuteaineet ovat parenkyymihartsia ja hartsitiehyissä, joissa ne ovat pihkaa. Lehtipuissa on parenkyymihartsia, mutta ei pihkaa eikä hartsihappoja, koska pihkatiehyet puuttuvat. Parenkyymihartsi koostuu rasvoista, vahoista, triterpenoideista ja steroideista. Pihka koostuu pääasiassa mono- ja diterpenoideista, mutta se sisältää myös hartsihappoja. Havupuu sisältää enemmän mono- ja diterpenoideja kuin lehtipuu ja myös rasvahappokoostumus sekä fenolisten uuteaineiden koostumus eroaa niissä. Lisäksi jokainen laji tuottaa omia spesifisiä fenoliyhdisteitä. Myös ilmasto vaikuttaa puun rasvahappokoostumukseen. Vaikka sokereiden ja tärkkelyksen määrä vaihtelee puussa vuodenajan mukaan, lipofiilisten uuteaineiden määrässä ei tapahdu merkittäviä muutoksia niiden mukaan. [2, 3, 18, 24]

Puun rungossa on säteen suuntaisesti suuria eroja uuteaineiden koostumuksessa. Tyypillisesti uuteaineet sijaitsevat soluseinän ulkopuolella. Sydänpuussa on yleensä enemmän uuteaineita kuin pintapuussa. Uuteaineista puun kuoressa on fenoliyhdisteitä, terpenoideja sekä vahoja, sydänpuussa on fenoliyhdisteitä sekä rasvahappoja, pihkatiehyissä on terpeenejä sekä terpenoideja ja parenkyymisoluissa on vahoja, rasvoja sekä rasvahappoja. Rungon uuteainekoostumus vaihtelee myös pystysuunnassa. Esim. männyssä hartsihappopitoisuus on suurimmillaan sydänpuussa juuri maanpinnan ala- ja yläpuolella. [18, 19, 24]

3.2 Uuteaineet sellu- ja paperiteollisuudessa

Puun hartsista jopa 80 % voi liueta prosessivesiin sellun ja paperin valmistuksessa. Uuteaineiden ja hemiselluloosan erot havu- ja lehtipuissa on yksi tekijä, joka aiheuttaa puiden prosessivesien erilaisuuden. Lisäksi hartsin koostumusta voidaan muuttaa sellun ja paperin tuotannon aikana kemiallisella käsittelyllä, kuten keittämällä tai valkaisemalla. [2, 3, 25]

Sellu- ja paperiteollisuuden prosessivedet sisältävät useita aineita, jotka voidaan jakaa kolmeen ryhmään partikkelikoon perusteella: suspendoituneet kiinteät aineet (> 2 µm), kolloidiset aineet (0,1 - 2 µm) ja liuenneet aineet (< 0,1 µm). Suurin osa lipofiilisistä uuteaineista on prosessivesissä kolloidisina hartsipartikkeleina. Vain rasva- ja hartsihappoja sekä steroleita on liuenneina prosessivesissä. Steryyliesterit ja triglyseridit, jotka ovat uuteaineista hydrofobisimpia, muodostavat hydrofobisen keskiosan kolloidisissa hartsipartikkeleissa, ja rasva- ja hartsihapot sekä sterolit muodostavat ohuen pintakerroksen partikkeleihin. Allenin [26] mukaan kolloidisen hartsin partikkelikokojakauma on samanlainen eri sellulaaduissa. Suurin osa kolloidisista hartsipartikkeleista on halkaisijaltaan 0,1 - 2 µm ja keskiäärräinen koko on 0,6 µm. Partikkelit ovat prosessivesissä pallon muotoisia. Hartsihapot pystyvät liukenemaan kolloidisista hartsipartikkeleista veteen pH:ssa 6. Näin ollen mitä emäksisempi on pH, sitä vähemmän hartsihappoja on kolloidisissa hartsipartikkeleissa ja sitä enemmän niitä on liuenneena prosessivedessä. [3, 17, 26]

Sellu- ja paperitehtaiden prosessivirrat sisältävät positiivisesti ja negatiivisesti varautuneita yhdisteitä ja yhdisteiden varaus prosessivirrassa riippuu käytetystä pH:sta. Kolloidisissa hartsipartikkeleissa rasva- ja hartsihappojen karboksyyliryhmät ovat suuntautuneet kohti vesifaasia, minkä vuoksi partikkelit varautuvat negatiivisesti pH:ssa 2 - 11. Joissakin puun uuteaineissa ja ligniinin johdannaisissa fenoliryhmät dissosioituvat aiheuttaen negatiivisen varauksen alkalisissa olosuhteissa. Alkalisten prosessien näytteet sisältävät esim. rasva- ja hartsihappojen suoloja. [3, 14, 18]

3.2.1 Uuteaineiden vaikutukset sellu- ja paperiteollisuudessa

Uuteaineet ovat merkittäviä paperin valmistuksessa, koska niillä voi olla monia negatiivisia vaikutuksia, kuten myös esim. hemiselluloosilla ja ligniinin tyyppisillä yhdisteillä. Ne aiheuttavat häiriöitä sekä prosesseissa että tuotteiden laadussa. Prosessihäiriöitä ovat mm. uuteaineiden aiheuttama saostumien muodostuminen sekä hartsi- ja rasvahapposaippuoiden aiheuttama vaahtoaminen. Tuotteiden laatuhäiriöt voivat johtua esim. rasva- ja hartsihapoista, jotka alentavat

paperin fysikaalisia ominaisuuksia, kuten kirkkautta, ja hapettuneista hartsihappotuotteista, jotka voivat aiheuttaa allergisia reaktioita yliherkkien ihmisten iholla. Jotta uuteaineiden aiheuttamat häiriöt saadaan poistettua, nopea kemiallinen karakterisointi ilman monimutkaista ja aikaa vievää uuttoa on tärkeää prosessin aikana. Karakterisointi voidaan suorittaa esim. infrapunamenetelmillä. [3, 18, 25, 27, 28]

Vaikka uuteaineista on haittaa sellu- ja paperitehtaan prosesseissa, ne voidaan kerätä arvokkaina sivutuotteina, kuten mäntyöljynä tai tärpättinä. Uuteaineita voidaan käyttää hyödyksi esim. ruoan raaka-aineina, farmaseuttisessa ja kemianteollisuudessa ja biopolttoaineen tuotannossa. Ennen käyttöä ne täytyy kuitenkin erottaa prosessivesistä. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää esim. ultrasuodatusta, jossa kalvon likaantuminen kuitenkin rajoittaa tuotantoa jossain määrin. [3, 19]

3.2.2 Uuteaineiden pK_a-arvojen merkitys sellu- ja paperiteollisuuden prosesseissa

Sellu- ja paperiteollisuuden prosesseissa on tärkeää tietää prosessivesien yhdisteiden, kuten uuteaineiden, pK_a-arvojen ja prosessivesien pH:n välinen suhde, sillä yhdisteiden varaus riippuu käytetystä pH:sta. Prosessiveden pH vaikuttaa esim. happamien lipofiilisten uuteaineiden saostumiseen sellun- ja paperinvalmistuksessa käytetyille pinnoille, kuten kalvoille. Jäteveden pH:n suhteella happamien uuteaineiden pK_a-arvoon on vaikutus niiden biohajoamiseen ja jäteveden myrkyllisyyteen. Rasvahappojen kolloidiset pK_a-arvot ovat 7 - 10 lämpötilassa 20 °C ja 6 - 10 lämpötilassa 50 °C. Vastaavat arvot hartsihapoille ovat n. 7 ja n. 6. [14, 29]

3.2.3 Uuteaineiden aiheuttama kalvojen likaantuminen

Useissa tutkimuksissa on todettu, että uuteaineet aiheuttavat kalvojen likaantumista. Sekä liuenneiden uuteaineiden että kolloidisten hartsipartikkeleiden on havaittu likaavan kalvoja. Uuteaineiden toimimista foulantteina sellu- ja paperiteollisuuden prosessivesien suodatuksessa ei kuitenkaan nykyään vielä tunneta hyvin, sillä analysointi ja kalvoa likaavien uuteaineiden tunnistaminen on

hankalaa prosessivesien monien erilaisten ominaisuuksien vuoksi. Näin ollen uuteaineista johtuvaa kalvon likaantumista on tutkittu ja arvioitu pääosin vain vuo- ja retentiomittauksilla. Ramamurthy *et al*. [32] päättelivät vuon mittausten perusteella, että rasva- ja hartsihapot edistivät geelikerroksen muodostumista kalvon pinnalle, kun suodatettiin suurimoolimassaista liuennutta ainetta. [2, 3, 17, 30, 31, 32]

Vain harvoissa tutkimuksissa uuteaineiden aiheuttamaa kalvon likaantumista on karakterisoitu ja foulantit on identifioitu analysointimenetelmillä, kuten pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Carlsson *et al.*[30] ja Weis *et al.* [31] käyttivät tutkimuksissaan ATR-FTIR:a ja löysivät rasva- ja hartsihappoja likaantuneista kalvoista. Saman havainnon tekivät Puro *et al.* [17] uuttamalla orgaanisia foulantteja kalvoista ja identifioimalla ne kaasukromatografin avulla. Tyypillisimpiä foulantteja uuteaineista näyttävät siis olevan rasva- ja hartsihapot, joiden osuus sellussa onkin yleensä n. 25 % lipofiilisten uuteaineiden kokonaismäärästä pH:n ollessa 5. Suurin osa uuteaineista on hydrofobisia, minkä vuoksi ne likaavat hydrofobisia kalvoja enemmän kuin hydrofiilisiä, sillä ne kiinnittyvät helpommin hydrofobiseen materiaaliin. Rasva- ja hartsihappojen lisäksi muita kalvoa likaavia uuteaineita ovat esim. triglyseridit, sterolit, steryyliesterit ja lignaanit. [3, 14, 17, 30, 31]

4 Materiaalit ja menetelmät

Tässä työssä tutkittiin pH:n vaikutusta uuteaineiden aiheuttamaan kalvojen likaantumiseen kahdella eri kalvolla. Suodatuskokeet tehtiin kolmessa eri prosessiveden pH:ssa ja niistä saadut syöttövedet, konsentraatit ja permeaatit analysoitiin TC-, sameus-, pH- ja johtokykymittauksilla.

4.1 Kalvot ja kemikaalit

Suodatuskokeissa käytettiin kahta eri Microdyn-Nadir GmBH:n valmistamaa kalvoa, joiden valmistajalta saadut tiedot on esitetty taulukossa I. Kalvo UC030T on valmistettu regeneroidusta selluloosasta, josta valmistettujen kalvojen likaantumisen on todettu olevan vähäistä useissa sellu- ja paperitehtaiden

sovelluksissa [2]. Kalvon UH030P etuna sen sijaan on hyvä lämmön ja kemikaalien kestävyys[2].

Taulukko I Suodatuskokeissa käytettyjen Microdyn-Nadir GmBH:n kalvojen valmistajalta saadut tiedot.

Kalvo	Materiaali	Cut off –luku, kg/mol	pH-alue, -	Maksimi-lämpötila, ºC
UC030T	regeneroitu selluloosa (RC)	30*/10**	1 - 11	55
UH030P	polyeetteri-sulfoni (PES)	30*/30**	1 - 14	95

*Valmistajan mukaan
** Puron *et al*. [2] mukaan

Työssä käytetty prosessivesi oli peräisin kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta ja sen alkuperäinen pH oli n. 6. Tällaisten prosessivesien tiedetään usein sisältävän mahdollisia foulantteja, kuten uuteaineita, ligniiniä ja hemiselluloosia. Prosessiveden pH säädettiin 10 M NaOH:lla 8:aan ja 10:een, mutta säädetyt pH-arvot laskivat säätämisen jälkeen. Suodatuskokeissa käytettiin 200 ppm polyetyleeniglykolia (PEG), jonka moolimassa oli 6000 g/mol kalvolla UC030T tehdyissä suodatuskokeissa ja 10 000 g/mol kalvolla UH030P tehdyissä suodatuskokeissa. PEG-liuokset valmistettiin lisäämällä polyetyleeniglykolia 1 L:n mittapulloon, joka täytettiin ionivaihdetulla vedellä. Niiden avulla saaduista tuloksista voitiin laskea kalvon retentiot ennen prosessiveden suodatusta ja sen jälkeen. [2]

4.2 Suodatuskokeet

Ennen suodatusta kalvot esikäsiteltiin ionivaihdetulla vedellä ultraäänihauteessa kolme kertaa 10 min ajan, jotta säilöntäaineet saatiin poistettua. Vesi vaihdettiin puhtaaseen veteen jokaisen pesun jälkeen. Lisäksi prosessivesi sentrifugoitiin lietteen ja kuitujen poistamiseksi 500g:n voimalla (2200 rpm, 30 min) Sorvall RC-28S Supraspeed -sentrifugilla, jossa oli GSA-roottori. Suodatuskokeet tehtiin Milliporeen valmistamalla panostoimisella Amicon-suodattimella, jossa kalvon pinta-ala oli 0,004 m^2 ja syöttösäiliön tilavuus 350 ml. Jokaisessa suodatuskokeessa käytettiin uutta kalvon palaa. Suodatuskokeessa suodatettiin

ensin 200 ppm PEG-liuosta, sitten prosessivettä ja lopuksi vielä 200 ppm PEG-liuosta, minkä jälkeen kalvo kuivatettiin huoneenlämmössä ja pakastettiin. Kaikissa kolmessa vaiheessa syöttöliuosta, joka oli lämmitetty lämpötilaan 40 ºC ja josta oli otettu näyte analyysejä varten, laitettiin suodattimeen 300 g ja vuota mitattiin siihen asti, kunnes permeaattia oli tullut 225 g. Saatu konsentraatti ja permeaatti punnittiin ja otettiin talteen analyysejä varten. Suodatuksen aikana lämpötila pidettiin 40 ºC:ssa ja syöttöliuosta sekoitettiin jatkuvasti nopeudella 1,8 m/s. Suodatin huuhdeltiin jokaisen suodatusvaiheen jälkeen ionivaihdetulla vedellä, jonka lämpötila oli 40 ºC.

Sekä kalvolla UC030T että kalvolla UH030P kaikissa kolmessa pH:ssa tehtiin paineessa 1 bar kolme rinnakkaista suodatuskoetta tulosten luotettavuuden varmistamiseksi. Adsorptiokokeita tehtiin yhtä monta, mutta niissä prosessivettä suodatettaessa käytettiin painetta 0 bar. Niissä prosessiveden suodattamiseen käytetty aika oli sama kuin vastaavissa 1 bar:n suodatuksissa kulunut keskimääräinen aika. Näin ollen suodatuskokeita tehtiin yhteensä 36, ja ne on esitetty taulukossa II.

Taulukko II Suodatuskokeet. Jokaisessa suodatuskokeessa tehtiin kolme rinnakkaissuodatusta tulosten luotettavuuden varmistamiseksi.

Kalvo	Rinnakkais-suodatusten määrä	Paine, bar	Prosessiveden pH, -	Lämpötila, ºC
UC030T	3	1	6	40
UC030T	3	1	8	40
UC030T	3	1	10	40
UC030T	3	0	6	40
UC030T	3	0	8	40
UC030T	3	0	10	40
UH030P	3	1	6	40
UH030P	3	1	8	40
UH030P	3	1	10	40
UH030P	3	0	6	40
UH030P	3	0	8	40
UH030P	3	0	10	40

4.3 TC-, sameus-, pH- ja johtokykyanalyysit

Ennen analyysejä osa suodatuskokeista saaduista prosessivesinäytteistä laimennettiin. Kokonaishiilen (TC) mittauksia varten prosessiveden syöttö- ja konsentraattinäytteet laimennettiin 100-kertaisesti ja permeaattinäytteet 10-kertaisesti. Sameusmittauksissa käytettiin 4-, 5- tai 8-kertaisesti laimennettuja prosessiveden syöttö- ja konsentraattinäytteitä. Laimennoksen suuruus määräytyi laitteen toiminta-alueen mukaan. Kaikista sekä prosessivedellä että PEG-liuoksilla tehdyistä suodatuskokeista saaduista syöttö-, konsentraatti- ja permeaattinäytteistä määritettiin kokonaishiilen määrä (TC) Shimadzun TOC-5050A-analyysilaitteella. Prosessiveden suodatusnäytteistä määritettiin lisäksi sameus Hach 2100 AN IS -sameusmittarilla, pH lämpötilassa 25 °C Metrohmin valmistamalla pH-mittarilla 744 ja johtokyky lämpötilassa 25 °C Knick 703 -johtokykymittarilla. TC-analyysien tuloksista nähtiin, kuinka paljon syöttöliuoksen hiilestä oli mennyt permeaattiin, jolloin voitiin laskea TC-retentiot kalvoille eri pH:ssa ja paineissa. Retentiot laskettiin vastaavasti myös sameudelle ja johtokyvylle.

4.4 Käytetyt yhtälöt

Kalvojen permeaattivuot laskettiin yhtälöllä (1).

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \tag{1}$$

jossa J kalvon permeaattivuo, kg/(m^2 h)

m kertyneen permeaatin massa, kg

A kalvon suodatuspinta-ala, m^2

t aika, h

Kalvojen retentiot voitiin määrittää yhtälöllä (2).

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100\ \% \tag{2}$$

jossa R kalvon retentio, %

c_p permeaatin konsentraatio, mol/dm^3

c_f syötön konsentraatio, mol/dm^3

Kalvojen likaantuminen laskettiin yhtälön (3) avulla.

$$F = \left(1 - \frac{J_a}{J_b}\right) \cdot 100\ \% \tag{3}$$

jossa F kalvon likaantuminen, %

J_a kalvon PEG-vuo prosessiveden suodatuksen jälkeen, kg/(m^2 h)

J_b kalvon PEG-vuo ennen prosessiveden suodatusta, kg/(m^2 h)

Kalvojen konsentraatiopolarisaatiot määritettiin yhtälöllä (4).

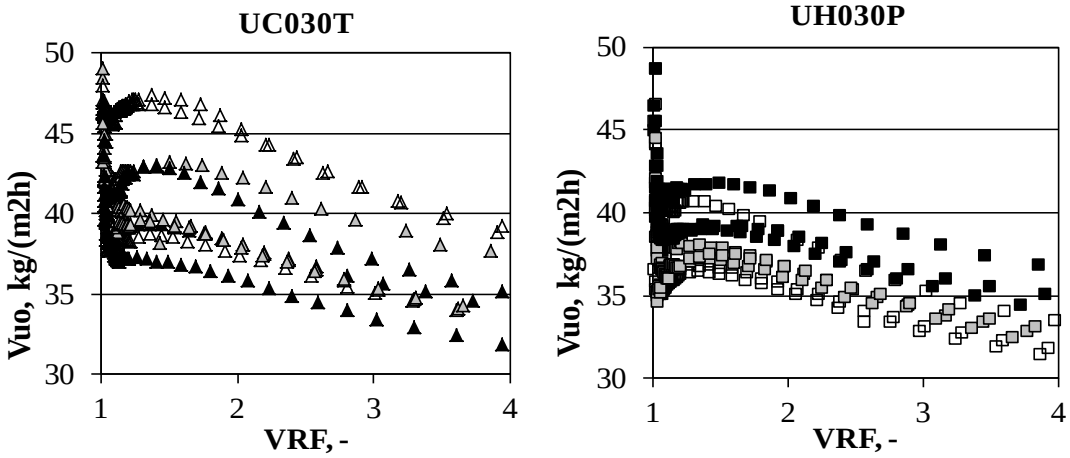
$$C = \left(1 - \frac{J}{J_b}\right) \cdot 100\ \% - F \tag{4}$$

jossa C kalvon konsentraatiopolarisaatio, %

5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

5.1 Kalvojen vuot

Kuvassa 13 on esitetty molempien työssä käytettyjen kalvojen vuot 1 bar:n suodatuskokeissa. VRF on tilavuuden korjauskerroin (volume reduction factor) ja se kuvaa konsentroitumista. Kaikki kalvojen vuot olivat samaa luokkaa ja ne alenivat tasaisesti suodatuksen edetessä (kuva 13). Näin ollen prosessiveden pH ei vaikuttanut vuon suuruuteen. Vuon arvot vaihtelivat suodatuksen aikana keskimäärin välillä 32 - 47 kg/(m^{2}h).



Kuva 13. Kalvojen vuot kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa, kun kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta peräisin olevaa prosessivettä suodatettiin paineessa 1 bar ja lämpötilassa 40 ºC sekoitusnopeuden ollessa 1,8 m/s. Suodatuksessa käytettiin Milliporeen valmistamaa panostoimista Amicon-suodatinta, jonka pinta-ala oli 0,004 m^2. Rinnakkaissuodatuksia tehtiin kolme. Kolmio tarkoittaa kalvoa UC030T (△ pH 6, ▲ pH 8, ▲ pH 10) ja neliö kalvoa UH030P (□ pH 6, ■ pH 8, ■ pH 10).

5.2 Kalvojen likaantuminen

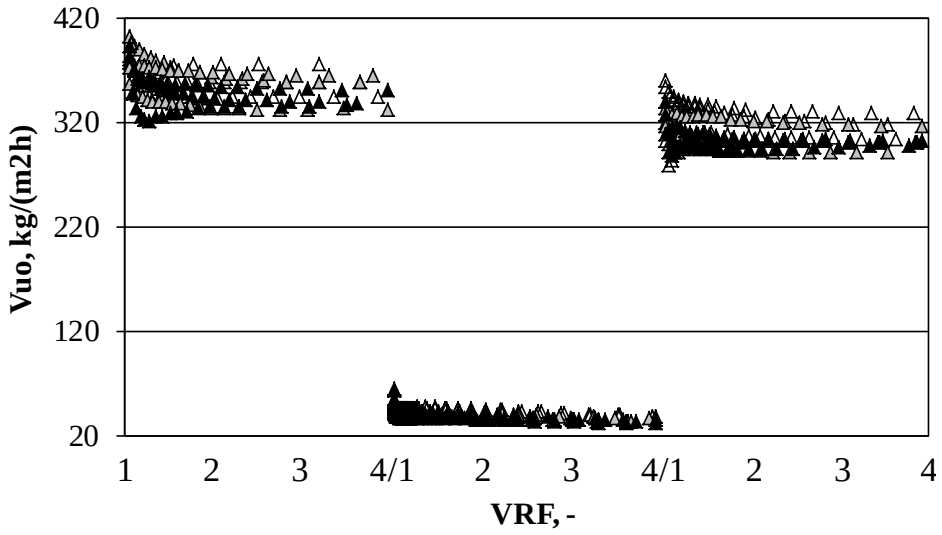
1 bar:n suodatuskokeiden tulosten perusteella kokeissa käytetyistä kalvoista molemmat likaantuivat prosessiveden suodatuksen aikana kaikissa pH:ssa, kuten taulukosta III nähdään. Hydrofobinen kalvo UH030P likaantui kuitenkin selvästi enemmän kuin hydrofiilinen kalvo UC030T, mikä oli odotettavissa, sillä hydrofobiset kalvot likaantuvat kalvosuodatuksessa yleensä helpommin kuin hydrofiiliset kalvot. Lisäksi cut-off –arvoltaan suurempi kalvo UH030P likaantui enemmän kuin tiukempi kalvo UC030T, mihin saattoi vaikuttaa se, että cut-off –arvoltaan suuremman kalvon huokosiin pääsi enemmän kalvoa likaavia partikkeleita ja molekyylejä. Sen sijaan konsentraatiopolarisaatio oli voimakkaampaa vähemmän likaantuneella kalvolla UC030T kuin kalvolla UH030P. Edellisellä kalvolla suodatusvuohon vaikutti siis enemmän konsentraatiopolarisaatio ja jälkimmäisellä kalvolla likaantuminen.

Taulukko III 1 bar:n suodatuskokeiden perusteella lasketut kalvojen likaantuminen ja konsentraatiopolarisaatio kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa (kolme rinnakkaismittausta).

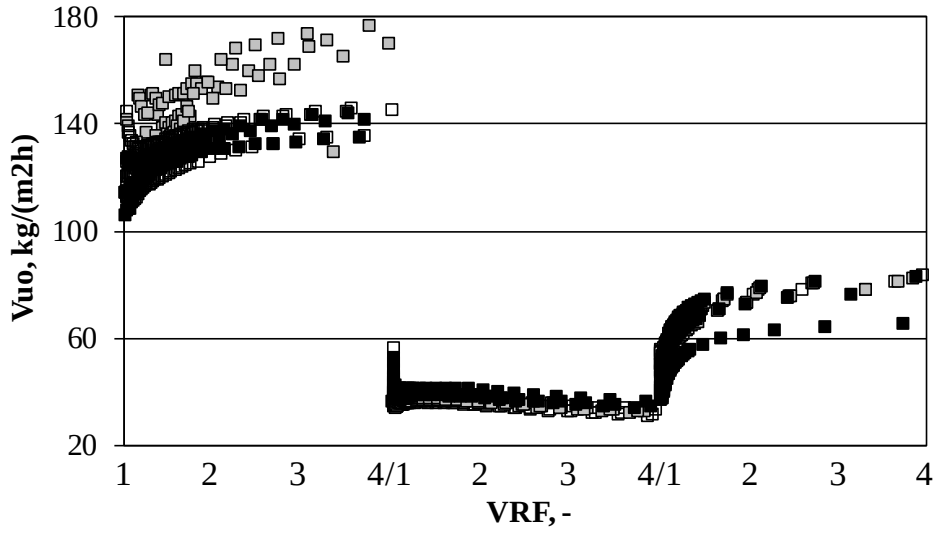
Kalvo	Prosessiveden pH	Kalvon likaantuminen, %	Konsentraatio-polarisaatio, %
UC030T	6	12 ± 7	78 ± 6
	8	14 ± 3	76 ± 3
	10	12 ± 3	78 ± 2
UH030P	6	43 ± 3	34 ± 2
	8	43 ± 3	33 ± 2
	10	47 ± 4	28 ± 5

Kuvasta 14 nähdään, että 1 bar:n suodatuskokeissa kalvolla UC030T PEG-vuo on suurempi ennen prosessiveden suodatusta kuin sen jälkeen, mutta PEG-vuo alenee vain vähän suodatuksesta johtuen. Sen sijaan kuvasta 15 voidaan havaita, että kalvolla UH030P PEG-vuo on ennen suodatusta huomattavasti suurempi kuin suodatuksen jälkeen. Näin ollen kalvo UH030P on likaantunut selvästi enemmän kuin kalvo UC030T, mikä nähdään myös taulukosta III. Kuten tästä taulukosta, myös kuvista 14 ja 15 voidaan huomata, että konsentraatiopolarisaation aiheuttama vuon aleneminen on kalvolla UC030T selvästi voimakkaampaa kuin kalvolla UH030P, sillä edellisellä kalvolla prosessiveden suodatuksen jälkeen mitatun PEG-vuon ja prosessiveden vuon erotus on suurempi kuin jälkimmäisellä kalvolla.

Kuvan 15 perusteella näyttää siltä, että PEG-vuo ennen suodatusta prosessiveden pH:n ollessa 8 olisi suurempi kuin prosessiveden pH:n ollessa 6 tai 10. Lähtötilanne PEG-vuota mitattaessa ennen suodatusta oli kuitenkin kaikissa pH:ssa sama. Tulos saattaa johtua siitä, että PEG ei välttämättä ollut täysin liuennut kaikkiin PEG-liuoksiin. Prosessiveden pH:lla ei näytä olevan 1 bar:n suodatuskokeissa merkittävää vaikutusta kalvon likaantumiseen sekä taulukon III että kuvien 14 ja 15 perusteella. Kalvolla UC030T PEG-vuon arvot olivat keskimäärin 300 - 400 kg/(m^2h) ja kalvolla UH030P ne olivat ennen prosessiveden suodatusta 110 - 180 kg/(m^2h) ja suodatuksen jälkeen 40 - 85 kg/(m^2h).



Kuva 14. Kalvon UC030T PEG-vuot ennen prosessiveden suodatusta, permeaattivuot ja PEG-vuot suodatuksen jälkeen kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa, kun kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta peräisin olevaa prosessivettä suodatettiin paineessa 1 bar ja lämpötilassa 40 ºC sekoitusnopeuden ollessa 1,8 m/s. Suodatuksessa käytettiin Milliporeen valmistamaa panostoimista Amicon-suodatinta, jonka pinta-ala oli 0,004 m^2. Rinnakkaissuodatuksia tehtiin kolme. Vuot konsentroitiin VRF-arvoon neljä. △ tarkoittaa pH:ta 6, ▲ pH:ta 8 ja ▲ pH:ta 10.



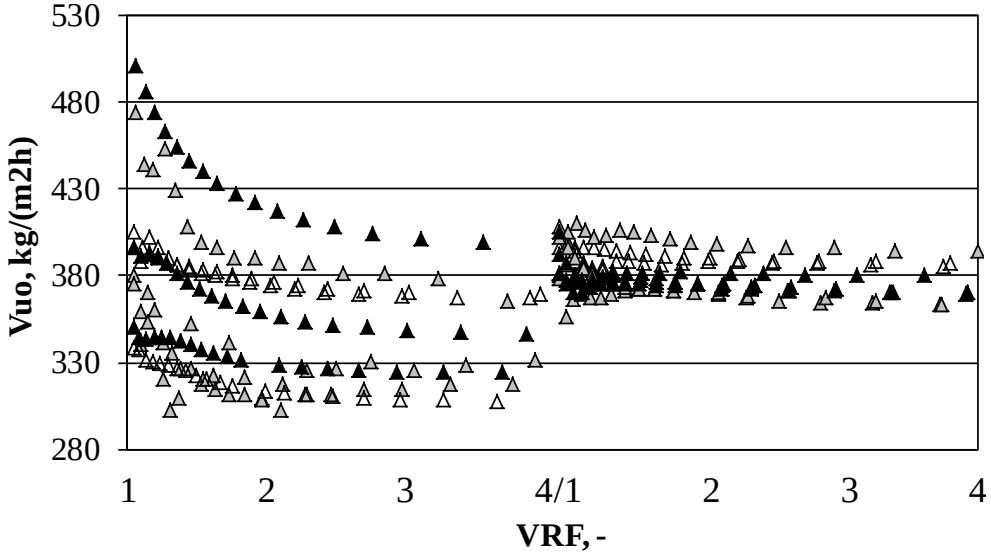
Kuva 15. Kalvon UH030P PEG-vuot ennen prosessiveden suodatusta, permeaattivuot ja PEG-vuot suodatuksen jälkeen kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa, kun kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta peräisin olevaa prosessivettä suodatettiin paineessa 1 bar ja lämpötilassa 40 ºC sekoitusnopeuden ollessa 1,8 m/s. Suodatuksessa käytettiin Milliporeen valmistamaa panostoimista Amicon-suodatinta, jonka pinta-ala oli 0,004 m^2. Rinnakkaissuodatuksia tehtiin kolme. Vuot konsentroitiin VRF-arvoon neljä. □ tarkoittaa pH:ta 6, ■ pH:ta 8 ja ■ pH:ta 10.

Adsorptiokokeissa molemmilla kalvoilla tapahtui adsorptiota kaikissa pH:ssa (taulukko IV). Osassa adsorptiokokeista partikkeleiden ja molekyylien adsorboituessa kalvoon UC030T kalvon pinta modifioitui siten, että PEG-vuo oli suurempi prosessiveden suodatuksen jälkeen kuin ennen suodatusta, kuten kuvasta 16 nähdään. Tämä on havaittavissa myös taulukosta IV negatiivisista adsorption arvoista. Taulukosta IV nähdään, että kyseisellä kalvolla adsorption arvoilla on merkittävää hajontaa, mikä johtunee ennen prosessiveden suodatusta mitattujen PEG-vuon arvojen suuresta vaihtelusta, joka havaitaan kuvasta 16. Adsorptiosta johtuva kalvon likaantuminen oli huomattavaa kalvolla UH030P, mutta pH ei vaikuttanut merkittävästi adsorptioon tässäkään tapauksessa (kuva 17).

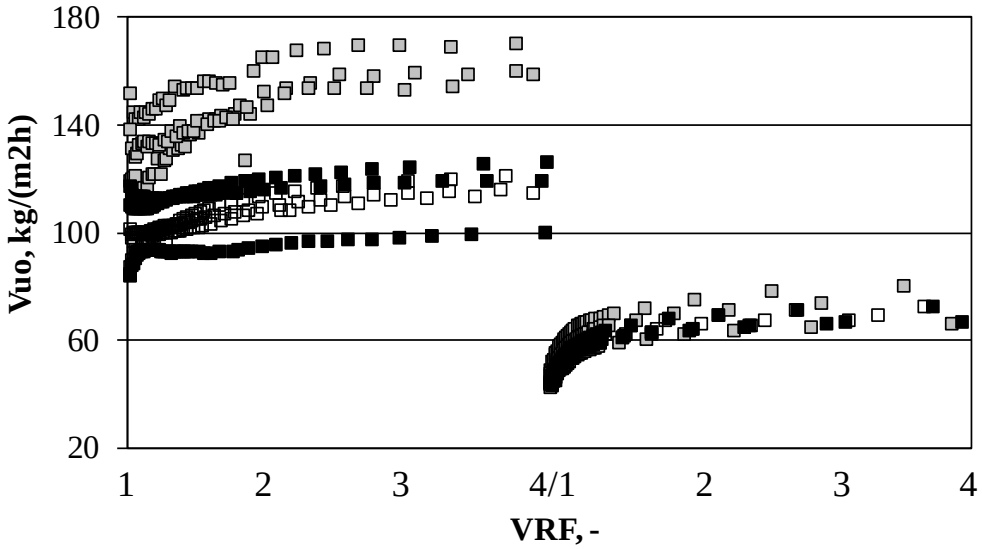
Taulukko IV Adsorptiokokeiden perusteella laskettu kalvojen likaantuminen kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa (kolme rinnakkaismittausta). Negatiivinen arvo tarkoittaa, että kalvon PEG-vuo oli suurempi prosessiveden suodatuksen jälkeen kuin ennen suodatusta.

Kalvo	Prosessiveden pH	Adsorptio, %
UC030T	6	-10 ± 9
	8	-7 ± 15
	10	-5 ± 11
UH030P	6	40 ± 3
	8	50 ± 3
	10	40 ± 6

Kuvan 17 perusteella näyttää siltä, että PEG-vuo ennen suodatusta prosessiveden pH:n ollessa 8 olisi suurempi kuin prosessiveden pH:n ollessa 6 tai 10. Samanlainen ilmiö huomattiin myös kuvasta 15, jossa kuvattiin 1 bar:n suodatuskokeita ja tällöin todettiin, että ilmiö saattaa johtua PEG:n mahdollisesta epätäydellisestä liukenemisesta. Kuvista 16 ja 17 havaitaan, että kalvolla UH030P vuo on alhaisempi prosessiveden suodatuksen jälkeen kuin kalvolla UC030T. Näin ollen adsorptiota tapahtui enemmän kalvolla UH030P kuin kalvolla UC030T, sillä kalvo UH030P on hydrofobisempi kuin kalvo UC030T.



Kuva 16. Adsorptiokokeista saadut kalvon UC030T PEG-vuot ennen prosessiveden suodatusta ja sen jälkeen kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa, kun kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta peräisin olevaa prosessivettä suodatettiin paineessa 0 bar ja lämpötilassa 40 ºC sekoitusnopeuden ollessa 1,8 m/s. Suodatuksessa käytettiin Milliporeen valmistamaa panostoimista Amicon-suodatinta, jonka pinta-ala oli 0,004 m^2. Rinnakkaissuodatuksia tehtiin kolme. Vuot konsentroitiin VRF-arvoon neljä. △ tarkoittaa pH:ta 6, ▲ pH:ta 8 ja ▲ pH:ta 10.



Kuva 17. Adsorptiokokeista saadut kalvon UH030P PEG-vuot ennen prosessiveden suodatusta ja sen jälkeen kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa, kun kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta peräisin olevaa prosessivettä suodatettiin paineessa 0 bar ja lämpötilassa 40 ºC sekoitusnopeuden ollessa 1,8 m/s. Suodatuksessa käytettiin Milliporeen valmistamaa panostoimista Amicon-suodatinta, jonka pinta-ala oli 0,004 m^2. Rinnakkaissuodatuksia tehtiin kolme. Vuot konsentroitiin VRF-arvoon neljä. □ tarkoittaa pH:ta 6, ■ pH:ta 8 ja ■ pH:ta 10.

5.3 Kalvojen retentiot

Kalvojen retentiot oli tarkoitus määrittää TC-, sameus-, pH- ja johtokykyanalyyseillä. TC-analyysien avulla lasketut retentiot on esitetty taulukossa V. Sameus, joka kuvastaa uuteaineiden määrää liuoksessa, pidättyi kummallakin työssä käytetyllä kalvolla lähes kokonaan, sillä niiden sameuden avulla saadut retentiot olivat yli 99 % riippumatta prosessiveden pH:sta. pH-retentioita ei laskettu lainkaan, sillä vaikka prosessiveden pH säädettiin 10 M NaOH:lla 8:aan ja 10:een, säädetyt pH-arvot laskivat säätämisen jälkeen. Johtokyvyn retentiot olivat molemmilla kalvoilla n. 0 %, sillä ultrasuodatuskalvot eivät pidätä suoloja.

Taulukko V Kalvojen TC-retentiot ja permeaattivuot kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa, kun paine oli 1 bar. Retentiot saatiin TC-tuloksista ja rinnakkaissuodatusten retentioista laskettiin keskiarvo.

Kalvo	Prosessiveden pH	Retentio, %	Permeaattivuo, kg/(m^2 h)
UC030T	6	45 ± 4	37 ± 3
	8	40 ± 2	35 ± 2
	10	48 ± 3	34 ± 2
UH030P	6	53 ± 4	32 ± 1
	8	52 ± 2	33 ± 0,3
	10	40 ± 3	36 ± 1

Taulukosta V nähdään, että kalvon UH030P retentiot olivat suuremmat kuin kalvon UC030T, vaikka se oli kalvoista cut-off –arvoltaan suurempi. Tähän saattoi vaikuttaa se, että cut-off –arvoltaan suuremman kalvon huokosiin pääsi enemmän kalvoa likaavia partikkeleita ja molekyylejä. Kalvon UH030P retentio pH:ssa 10 oli selvästi pienempi kuin pH:ssa 6 ja 8. Permeaattivuot eri pH:ssa eivät kuitenkaan poikkea toisistaan merkittävästi, joten suuri vuo ei ole syynä pieneen retentioon pH:ssa 10. Tähän voisi olla syynä syöttöliuoksen mitatun TC-pitoisuuden vaihtelu eri pH:ssa tai se, että prosessiveden pH:ssa 10 kalvo likaantuu vähemmän kuin pH:ssa 6 ja 8. Kun kalvojen retentioita verrataan niiden likaantumiseen ja konsentraatiopolarisaatioon, huomataan, että mitä pienempi oli kalvon retentio, sitä enemmän kalvo likaantui ja sitä vähemmän tapahtui konsentraatiopolarisaatiota. Tämän mukaan kalvon retention ollessa pieni sen läpi pääsi enemmän hiukkasia, mikä edesauttoi kalvon likaantumista.

Taulukossa VI on esitetty 1 bar:n suodatuskokeista saadut PEG-retentiot ja taulukossa VII adsorptiokokeiden PEG-retentiot. Saadut PEG-retentiot ovat selvästi pienempiä kuin Puron *et al.* [2] tutkimuksessaan saamat PEG-retentiot. Heidän mukaansa kalvolla UC030T 6000 g/mol PEG:n retentio on n. 82 % ja kalvolla UH030P 10 000 g/mol PEG:n retentio on n. 68 %. Tässä työssä kalvolla UH030P PEG-retentioiden erotus oli selvästi suurempi kuin kalvolla UC030T, joten se näyttää likaantuneen huomattavasti enemmän kuin kalvo UC030T, kuten myös vuon perusteella todettiin. [2]

Taulukko VI Kalvojen PEG-retentiot ennen prosessiveden suodatusta ja sen jälkeen kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa, kun paine oli 1 bar (kolme rinnakkaismittausta). Käytetyn PEG:n moolimassa oli 6000 g/mol kalvolla UC030T ja 10 000 g/mol kalvolla UH030P tehdyissä kokeissa. PEG-vuon mittauksissa pH oli kaikissa suodatuskokeissa sama.

Kalvo	Prosessiveden pH	PEG-retentio ennen suodatusta, %	PEG-retentio suodatuksen jälkeen, %	PEG-retentioiden erotus, %-yksikköä
UC030T	6	28 ± 5	34 ± 6	6
	8	36 ± 5	43 ± 6	7
	10	39 ± 3	42 ± 4	3
UH030P	6	42 ± 4	57 ± 6	15
	8	44 ± 0,4	63 ± 1	19
	10	46 ± 2	64 ± 3	18

TaulukkoVII Kalvojen PEG-retentiot ennen adsorptiota ja adsorption jälkeen kussakin käytetyssä prosessiveden pH:ssa (kolme rinnakkaismittausta). Käytetyn PEG:n moolimassa oli 6000 g/mol kalvolla UC030T ja 10 000 g/mol kalvolla UH030P tehdyissä kokeissa. PEG-vuon mittauksissa pH oli kaikissa suodatuskokeissa sama.

Kalvo	Prosessiveden pH	PEG-retentio ennen suodatusta, %	PEG-retentio suodatuksen jälkeen, %	PEG-retentioiden erotus, %-yksikköä
UC030T	6	25 ± 7	8 ± 6	-17
	8	22 ± 9	0	-22
	10	23 ± 6	0	-23
UH030P	6	52 ± 5	69 ± 7	17
	8	47 ± 0,3	67 ± 2	20
	10	48 ± 7	63 ± 6	15

Kalvolla UC030T PEG-retentio ennen prosessiveden suodatusta 1 bar:n suodatuskokeissa oli selvästi pienempi pH:ssa 6 kuin pH:ssa 8 ja 10 (taulukko VI), mikä saattoi johtua siitä, ettei PEG ollut täysin liuennut kaikkiin PEG-liuoksiin. Tällä kalvolla PEG-retentiot olivat suuremmat suodatuksen jälkeen kuin ennen suodatusta 1 bar:n suodatuskokeissa, mutta adsorptiokokeissa tilanne oli päinvastainen, eli PEG-retentio pieneni selvästi johtuen adsorptiosta. PEG-retention pieneneminen tarkoittaa sitä, että huokoskoko kasvoi adsorptiosta johtuen. Kuvan 16 mukaan vuo kasvoi adsorption seurauksena, mikä myös viittaa huokoskoon kasvuun. Näin ollen kalvo näyttäisi modifioituneen adsorptiossa adsorboituneilla yhdisteillä. Kalvolla UH030P suodatettaessa prosessiveden pH:lla ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta PEG-retentioihin.

6 Johtopäätökset

Kalvosuodatus on lupaava erotustekniikka sellu- ja paperiteollisuuden prosessiveden komponenttien erottamiseen, mutta sen ongelmana on kalvon likaantuminen, jota aiheuttavat mm. puun uuteaineet. Tässä työssä tutkittiin pH:n vaikutusta uuteaineiden aiheuttamaan kalvojen likaantumiseen kahdella eri ultrasuodatuskalvolla, jotka olivat regeneroidusta selluloosasta valmistettu kalvo UC030T ja polyeetterisulfonikalvo UH030P. Käytetty prosessivesi oli peräisin kemitermomekaanisen lehtipuusellun valmistuksesta ja veden suodattumista tutkittiin kolmessa eri pH:ssa.

Kummallakaan kalvolla suodatettaessa prosessiveden pH:lla ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta kalvon vuohon tai likaantumiseen. Molempien kalvojen vuot olivat samaa luokkaa, mutta hydrofobinen kalvo UH030P likaantui selvästi enemmän kuin hydrofiilinen kalvo UC030T sekä 1 bar:n suodatuskokeissa että adsorptiokokeissa. Sen sijaan konsentraatiopolarisaatio oli voimakkaampaa vähemmän likaantuneella kalvolla UC030T kuin kalvolla UH030P. Tähän saattoi vaikuttaa se, että cut-off –arvoltaan suuremman kalvon huokosiin pääsi enemmän kalvoa likaavia partikkeleita ja molekyylejä. Adsorptiokokeissa kalvon UC030T huokoskoko näytti modifioituvan, sillä PEG-vuo oli tällä kalvolla prosessiveden suodatuksen jälkeen suurempi kuin ennen prosessiveden suodatusta ja PEG-retentio laski suodatuksen seurauksena. Sameuden perusteella uuteaineet

pidättyivät lähes 100 % pH:sta riippumatta. Tästä voidaan päätellä, etteivät uuteaineet luultavasti tuki huokosia, koska ne eivät mene kalvon läpi. Lisäksi uuteaineet näyttävät käyttäytyvän samalla tavalla pH:sta riippumatta.

Lähteet

1. Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M., Comparison of membrane separation processes in the internal purification of paper mill water. *Journal of Membrane Science* **119** (1996), 99 - 115.
2. Puro, L., Kallioinen, M., Mänttäri, M., Natarajan, G., Cameron, D. C., Nyström, M., Performance of RC and PES ultrafiltration membranes in filtration of pulp mill process waters. *Desalination* **264** (2010), 249 - 255.
3. Puro, L., Kallioinen, M., Mänttäri, M., Nyström, M., Evaluation of behavior and fouling potential of wood extractives in ultrafiltration of pulp and paper mill process water. *Journal of Membrane Science* **368** (2011), 150 - 158.
4. Nuortila-Jokinen, J., Kuparinen, A., Nyström, M., Tailoring an economical membrane process for internal purification in the paper industry. *Desalination* **119** (1998), 11 - 19.
5. Song, L., Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. *Journal of Membrane Science* **139** (1998), 183 - 200.
6. Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W., Matsuura, T., *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008, s. 150 - 225.
7. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996, s. 416 - 454.
8. *Seminar on Fouling in Pressure Driven Membrane Processes: July 4 - 5, 1994*, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1994.
9. Schäfer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2005, s. 169 - 190.
10. Väisänen, P., Characterisation of clean and fouled polymeric membrane materials, tohtorin väitöskirja, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2004.
11. Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., Sastre, A. M., *Handbook of Membrane Separations, Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological*

Applications, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2009, s. 325 - 329.

12. Dal-Cin, M. M., McLellan, F., Striez, C. N., Tam, C. M., Tweddle, T. A., Kumar, A., Membrane performance with a pulp mill effluent: relative contributions of fouling mechanisms. *Journal of Membrane Science* **120** (1996), 273 - 285.
13. Jönsson, A.-S., Lindau, J., Wimmerstedt, R., Brinck, J., Jönsson, B., Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction of a polyethersulphone ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* **135** (1997), 117 - 128.
14. Kallioinen, M., Regenerated cellulose ultrafiltration membranes in the treatment of pulp and paper mill process waters, tohtorin väitöskirja, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2008.
15. Wallberg, O., Jönsson, A.-S., Separation of lignin in kraft cooking liquor from a continuous digester by ultrafiltration at temperatures above 100 °C. *Desalination* **195** (2006), 187 - 200.
16. Maartens, A., Jacobs, E. P., Swart, P., UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning. *Journal of Membrane Science* **209** (2002), 81 - 92.
17. Puro, L., Tanninen, J., Nyström, M., Analyses of organic foulants in membranes fouled by pulp and paper mill effluent using solid-liquid extraction. *Desalination* **143** (2002), l - 9.
18. Sjöström, E., Alén, R., *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer-Verlag, Berliini, 1999, s. 10 - 220.
19. *Encyclopedia of Materials – Science and Technology*, Vol 1 - 11, Elsevier, 2001.
20. Werkelin, J., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., Hupa, M., Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel* **89** (2010), 481 - 493.
21. Wikipedia, Abietic acid, http://en.wikipedia.org/wiki/Abietic_acid, 17.3.2011.
22. NutriDesk, Plant sterols, http://www.nutridesk.com.au/functional-foods.phtml, 17.3.2011.

23. The Pherobase, Kovats Retention Index: oleic acid, http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-detail-oleic%20acid.php, 17.3.2011.
24. Puun uuteaineet, luento, http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L11.pdf, 17.3.2011.
25. Qin, M., Hannuksela, T., Holmbom, B., Physico-chemical characterisation of TMP resin and related model mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **221** (2003), 243 - 254.
26. Allen, L. H., Characterization of colloidal wood resin in newsprint pulps. *Pulp Paper Can*. **76** (1975), 139 - 146.
27. Lacorte, S., Latorre, A., Barceló, D., Rigol, A., Malmqvist, A., Welander, T., Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. *Trends in Analytical Chemistry* **22** (2003), 725 - 737.
28. Estlander, T., Jolanki, R., Alanko, K., Kanerva, L., Occupational allergic contact dermatitis caused by wood dusts. *Contact Dermatitis* **44** (2001), 213 - 217.
29. McLean, D. S., Vercoe, D., Stack, K. R., Richardson, D., The colloidal pK_a of lipophilic extractives commonly found in *Pinus radiata* **58** (2005), 362 - 366.
30. Carlsson, D. J., Dal-Cin, M., Black, P., Lick, C. N., A surface spectroscopic study of membranes fouled by pulp mill effluent. *Journal of Membrane Science* **142** (1998), 1 - 11.
31. Weis, A., Bird, M. R., Nyström, M., The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles. *Journal of Membrane Science* **216** (2003), 67 - 79.
32. Ramamurthy, P., Poole, R., Dorica, J. G., Fouling of ultrafiltration membranes during treatment of CTMP screw press filtrates. *J. Pulp Pap. Sci.* **21** (1995), 50 - 54.