

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Membraanitekniikan ja teknillisen polymeerikemian laboratorio
Kandidaatintyö
Kevät 2012

Kalvojen käyttö erittäin happamissa olosuhteissa

Ohjaaja:
Mika Mänttari

Tekijä:
Liis Retsja

Sisällys

LYHENTEET	2
1 Johdanto	3
2 Kalvosuodatus.....	3
2.1 Mikro-suodatus.....	5
2.2 Ultra-suodaus	5
2.3 Nano-suodatus	6
2.4 Käänteisosmoosi	7
3 Kalvot	8
3.1 Kalvojen materiaalit.....	10
3.2 Happamien olosuhteiden kalvot.....	11
3.2.1 Happamia olosuhteita kestävien kalvojen materiaalit	11
3.2.2 Happamia olosuhteita kestävät kaupalliset kalvot.....	13
3.2.3 Happamiin olosuhteisiin modifioidut kalvot	15
4 Kalvojen käyttö happamissa olosuhteissa	17
4.1 Käyttökohteet	17
4.2 Tutkimuksia erittäin happamissa olosuhteissa käytettävistä nanosuodatuskalvoista	18
4.3 Tutkimuksia erittäin happamissa olosuhteissa käytettävistä käänteisosmoosi-, mikro-suodatus- ja ultra-suodatuskalvoista.....	23
4.3.1 Mikro-suodatuskalvot	24
4.3.2 Ultra-suodatuskalvot	25
4.3.3 Käänteisosmoosi	26
5 Yhteenveto	26
LÄHTEET	28

LYHENTEET

CA	selluloosa-asetaatti, <i>engl.</i> cellulose acetate
CTA	selluloosa-triasetaatti, <i>engl.</i> cellulose triacetate
HMWC	suurimolekyylinen komponentti, <i>engl.</i> High Molecular Weight Component
LHWC	pienimolekyylinen komponentti, <i>engl.</i> Low Molecular Weight Component
MF	mikrosuodatus, <i>engl.</i> microfiltration
NF	nanosuodatus, <i>engl.</i> nanofiltration
PA	polyamidi, <i>engl.</i> polyamide
PAN	polyakrylinitriili, <i>engl.</i> polyacrylonitrile
PEEK	polyeetterieetteriketoni, <i>engl.</i> Polyether ether Ketone
PES	polyeetterisulfony, <i>engl.</i> polyethersulfone
PP	polypropeeni, <i>engl.</i> polypropene
PS	polysulfony, <i>engl.</i> polysulfone
PVDF	polyvinylideenifluoridi, <i>engl.</i> polyvinylidene fluoride
RC	regeneroitu selluloosa, <i>engl.</i> regenerated cellulose
RO	käänteisosmoosi, <i>engl.</i> reverse osmosis
UF	ultrasuodatus, <i>engl.</i> ultrafiltration

1 Johdanto

Kalvosuodatuksessa mikrosuodatus, ultrasuodatus, nanosuodatus ja käänteisosmoosi ovat erotusmenetelmiä, jotka perustuvat puoliläpäisevään kalvoon, mikä erottelee yhdisteet molekyylikoon perusteella tai esim. varauksen perusteella. Näissä kalvosuodatuksissa nestettä kalvon läpi ajavana voimana toimii paine-ero. Syöttöliuoksesta pienemmät molekyylit kulkeutuvat kalvon läpi suodokseen eli permeaattiin ja isommat molekyylit jäävät kalvon pinnalle konsentraattiin eli retentaattiin.

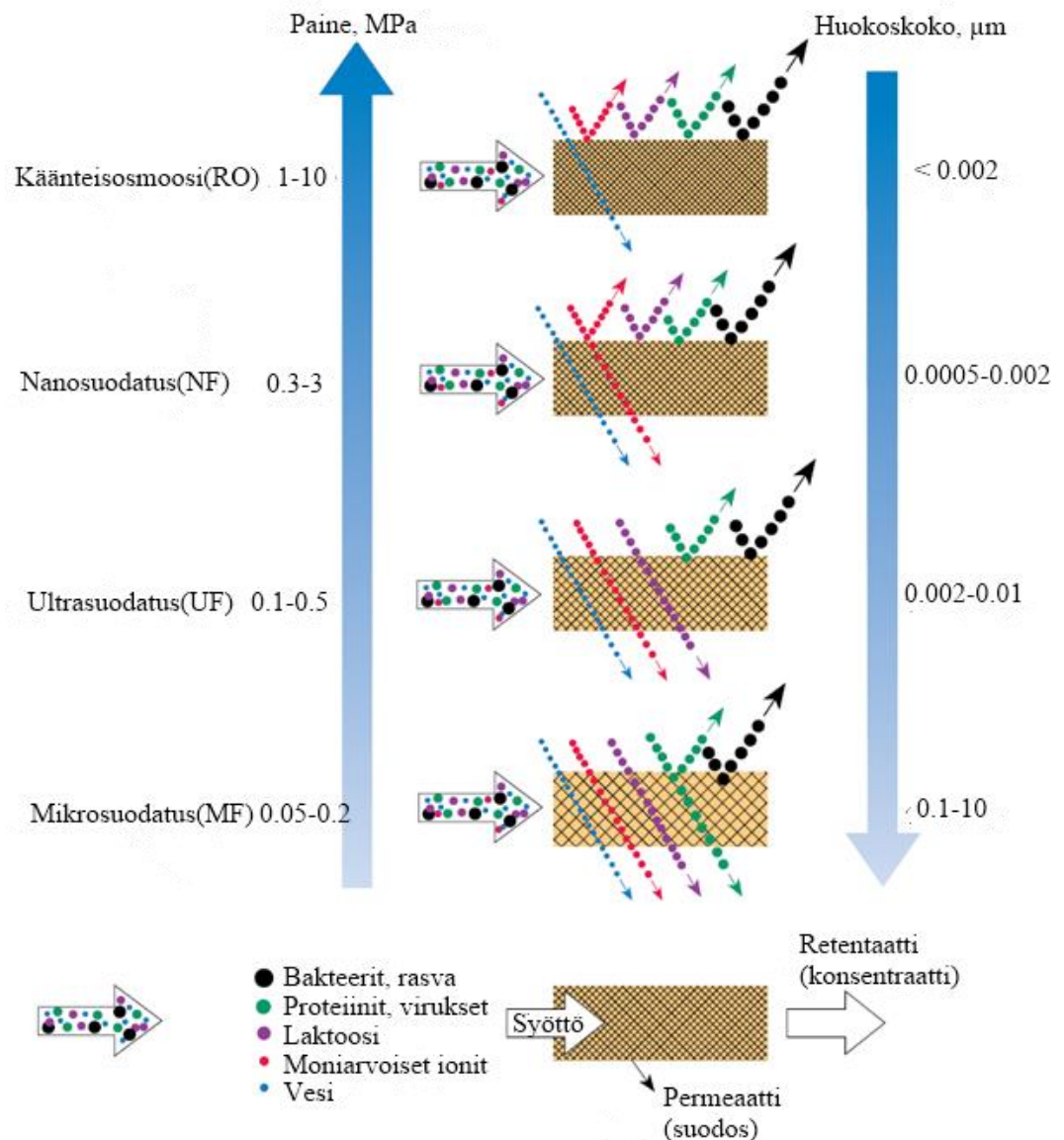
Tässä työssä käsitellään kalvosuodatusta yleisesti ja erityisesti sen soveltuvuutta happamiin olosuhteisiin. Työssä on kartoitettu mikro-, ultra-, nano- ja käänteisosmoosisuodatuskalvoja, jotka kestävät erittäin happamia olosuhteita ja näillä kalvoilla viimeisen kahdeksan vuoden aikana julkaistuja tutkimustuloksia.

2 Kalvosuodatus

Kalvosuodatus voidaan määritellä prosessiksi, jossa kalvo toimii erottavana seinämänä kahden eri nestefaasin välillä ja selektiivisesti rajoittaa kemikaalien kulkeutumista kalvon läpi. Suodatettavan liuoksen kulkeutuminen kalvon läpi voi tapahtua konvektoitumalla tai yksittäisten molekyylien diffuusiolla. Liuoksen kulkeutumista kalvon läpi voidaan nopeuttaa sähkökentällä, konsentraatiota, painetta tai lämpötilaa muuttamalla. [1]

Kalvosuodatusta käytetään teollisuudessa mm. veden, mehujen, maitotuotteiden ja viinin käsittelyyn, bioteknologiassa, lääketieteellisyudessa sekä jätevesien puhdistukseen. Menetelmän hyötyinä ovat mm. energiasäästöt, ympäristöystävällisyys, teknologian puhtaus ja helppo operoitavuus. Kalvosuodatus voi korvata perinteiset erotusmenetelmät mm. perinteisen suodatuksen, tislauksen ja ioninvaihdon. Kalvoilla pystyy valmistamaan korkealaatuisia tuotteita sekä samalla mahdollistetaan joustavampi prosessisuunnittelu. Investoidessa kalvosuodatukseseen itse investointikustannukset ovat suuret kun taas käyttökustannukset ovat pienet, jos vaan kalvo kestää tarpeeksi pitkään käyttökelpoisena. Vielä tällä hetkellä mm. mikrosuodatuksessa (MF), ultrasuodatuksessa (UF) ja nanosuodatuksessa (NF) suodatettavan nesteen esikäsittely on tarpeen kalvon likaantumisen välttämiseksi. [1–2]

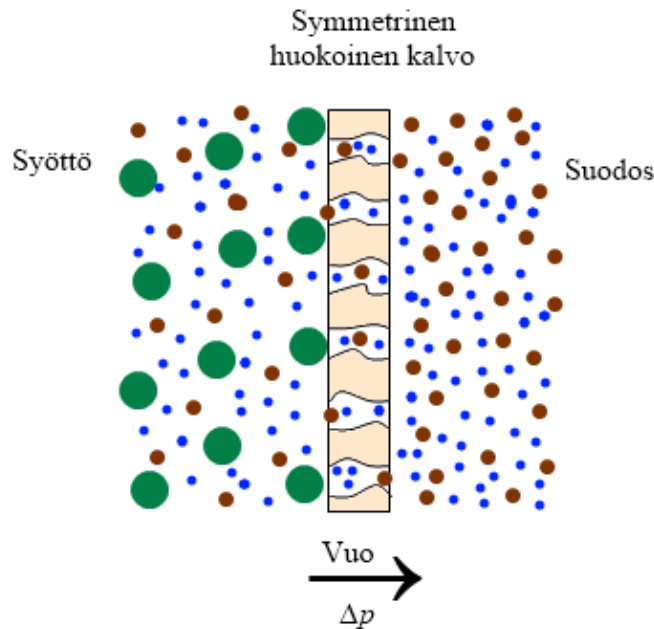
Paine-eroon perustuvat kalvosuodatustekniikat voidaan luokitella neljään menetelmään: mikro-, ultra- ja nanosuodatukseseen sekä käänteisosmoosiin (RO). Näiden neljän kalvon suodatustehokkuus on esiteltynä kuvassa 1, jossa näkyy suodatuksen käyttöpaineet, huokoskoot ja minkälaisia molekyylejä kalvot suodattavat retentaattiin tai päästävät läpi permeaattiin. [2–3]



Kuva 1. Kalvosuodatuksen periaate ja molekyylien erotustehokkuus mikro-, ultra-, nano- ja käänteisosmoosisuodatuksessa. [2–3, muokattu]

2.1 Mikro-suodatus

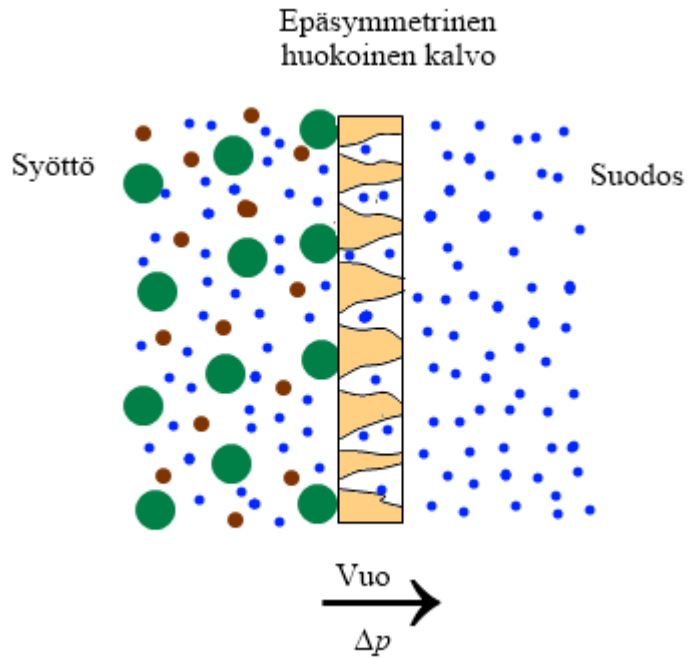
Mikro-suodatuksessa symmetrinen tai epäsymmetrinen kalvo erottaa liuoksesta partikkelit koon perusteella. Mikro-suodatuksen periaate on esitettyä kuvassa 2. Mikro-suodatuksessa käytetään orgaanisia ja epäorgaanisia kalvoja, joiden huokoskoko on 0.1–10 µm. Paine-erona käytetään 0.05–0.2 MPa. Tällä menetelmällä saadaan erotettua syötöstä, mm. kolloideja ja bakteereita, joten menetelmää käytetään esikäsitteilynä ennen tiukemmilla kalvoilla suodattamista esim. mehun kirkastusprosessissa ja kiintoaineen erotuksessa. [2]



Kuva 2. Mikro-suodatuksen periaate. [2, muokattu]

2.2 Ultrasuodatus

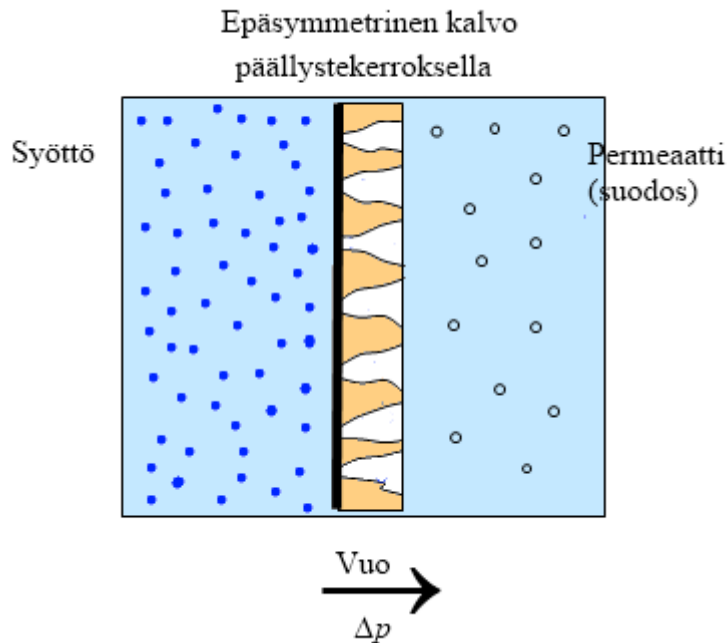
Ultrasuodatuksessa kalvon syöttöpuolella on kapeammat huokokset kuin mikro-suodatuksessa ja siten suodoksen puolelle kulkeutuu pienempiä molekyyliä ja näin saadaan tehokkaampi erottuminen. Ultrasuodatuksen periaate on esiteltyä kuvassa 3. Epäsymmetrinen ja kalvon materiaalista riippuen varautunut tai varaukseton kalvo suodattaa molekyyliä painoltaan 1000–10⁶ Da välillä jäävät molekyyliä. Huokoskoko on välillä 0.002–0.01 µm ja paine-erona käytetään 0.1–0.5 MPa. Tällä menetelmällä saadaan eroteltua makromolekyyliä ja kolloideja, esim. bakteereita, proteiineja ja viruksia. [2]



Kuva 3. Ultrasuodatuksen periaate. [2, muokattu]

2.3 Nanosuodatus

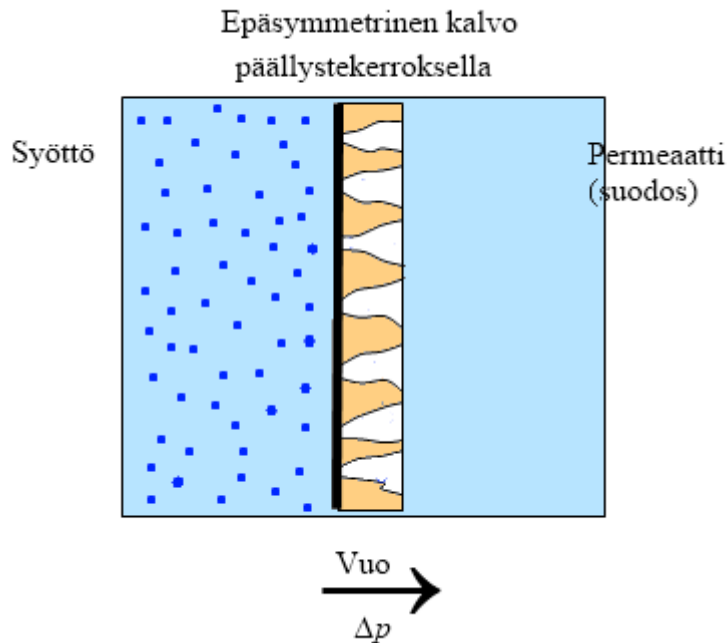
Nanosuodatus on periaatteeltaan (kuva 4) hyvin samanlainen kuin ultrasuodatus, mutta kalvon huokoskoko on pienempi, pinnan varaus on positiivinen tai negatiivinen. Permeabiliteetti eli kalvon läpäisevyys on pienempi ja tämän takia paine on korkeampi. Erotus tapahtuu joko molekyylien koon mukaan tai varauksen perusteella eli Donnan eksklusiolla. Kalvo on epäsymmetrinen ja päällystetty toisella ohuella päällystekerroksella, huokoiskoko on välillä 0.5–2 nm, paine 0.3–3 MPa ja nanosuodatuskalvo suodattaa molekyylipainoltaan 400 ± 100 Da molekyylit. Koska kalvon pinta on positiivisesti tai negatiivisesti varautunut, nanosuodatuskalvolla pystytään suodattamaan neutraaleista molekyyleistä varautuneet ionit tai yksiarvoiset ionit moniarvoisista ioneista (Donnan eksklusio). [2]



Kuva 4. Nanosuodatuksen periaate. [2, muokattu]

2.4 Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosin periaate on esitettyä kuvassa 5. Käänteisosmoosissa käytetään epäsymmetristä kalvoa, jonka päällä on erillinen ohut ja tiukka päällystekerros. Käänteisosmoosissa käytettävä paine on huomattavasti korkeampi kuin nanosuodatuksessa, koska käänteisosmoosissa suodatus tapahtuu siten, että konsentroidusta liuksesta suodatetaan puhdas liuotin, useimmiten vesi, diffuusiolla homogeenisen polymeerikerroksen läpi. Huokoskoko käänteisosmoosikalvoilla on hieman pienempi kuin nanosuodatuksessa, kalvo on usein varautumaton ja kalvo on epäsymmetrinen, mutta hyvin tiivis. Paineena käytetään 1–10 MPa. Käänteisosmoosilla pystytään suodattamaan liuottimesta partikkeleita, makromolekyylejä ja molekyylejä, joiden molekyylipaino on alhainen esim. sokereita ja suoloja. [2]



Kuva 5. Käänteisosmoosin periaate. [2, muokattu]

3 Kalvot

Kalvot eroavat toisistaan ominaisuuksiltaan, rakenteeltaan ja materiaaleiltaan. Rakenteeltaan kalvo voi olla niin homogeeninen, heterogeeninen, symmetrinen, epäsymmetrinen, nestemäinen tai kiinteä. Kalvot voidaan valmistaa niin orgaanisesta kuin myös epäorgaanisesta materiaalista. Kalvon pinta voi olla varautunut positiivisesti, negatiivisesti, bipolaarisesti sekä voi olla myös varaukseton. [1–2]

Kalvoja löytyy hyvin laaja kirjo ja siksi ne valitaan käyttötarkoituksen mukaan. Käyttötarkoituksia ovat esimerkiksi partikkeleiden ja liuenneen kiintoaineen erottaminen, erittäin puhtaan veden kovuuden tai tiettyjen kaasujen ja kemikaalien erottuminen. Teollisuudessa kalvoja käytetään mm. nanosuodatusta juomaveden valmistukseen ja jäteveden puhdistukseen, käänteisosmoosia suolan poistoon merivedestä ja suolaisesta pohjavedestä, nanosuodatusta mineraalien poistoon raakavedestä. [1, 5]

Taulukossa I vertaillaan mikro-, ultra-, nano- ja käänteisosmoosikalvoja kalvotyypin, kalvon paksuuden, huokoskoon, suodatettavien molekyylien, kalvon materiaalin, kalvomoduulien, operointipaineen ja tyypillisen vuon perusteella.

Taulukko I Käänteisosmoosikalvon, nanosuodatuskalvon, ultrasuodatuskalvon ja mikrosuodatuskalvon vertailutaulukko. [2–3, 6–7]

	RO	NF	UF	MF
Kalvo	Epäsymmetrinen	Epäsymmetrinen	Epäsymmetrinen	Epäsymmetrinen Symmetrinen
Kalvon paksuus, μm	150 +1	150 +1	150–250	10–150
Huokoskoko, μm	<0.001	<0.01	0.01–0.1	0.1–10
Suodattaa	HMWC, LMWC natriumkloridi glukoosi aminohapot	HMWC mono-, di- ja oligosakkaridien moniarvoiset negatiiviset ionit	Makromolekyylit, proteiinit, polysakkaridit, virukset	Partikkelit, savi, bakteerit
Kalvon materiaali(t)	CA, PS, PA, CTA Pintakerros	CA, PES, PS, PVDF, PEEK, PAN, PP, RC Pintakerros	Keraamiset, PS, PVDF, CA, RC, PP Pintakerros	Keraamiset, PP, PS, PVDF
Kalvon moduuli	Putki, spiraali, levy	Putki, spiraali, levy	Putki, onttokuitu, spiraali, levy	Putki, onttokuitu
Paine operoidessa, MPa	1–10	0.3–3	0.1–0.5	0.05–0.2
Tyypillinen vuo, $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$	10–50	20–50	50–200	100–1000

Kalvojen ominaisuuksia manipuloiden tai modifioiden saadaan kalvot räätälöityä erilaisiin suodatusprosesseihin. Kaupallisesti kalvoja on valmistettu tasomaisina tai putkimaisina ja näistä on koottu erilaisia ja kokoisia kalvomoduuliyhdistelmiä. Teollisuudessa käytetyt kalvojen moduulit voidaan jakaa viiteen ryhmään: levy-, spiraali, putki-, kapillaari- ja onttokuitukalvomoduuleihin. [1]

3.1 Kalvojen materiaalit

Kalvon valintakriteereinä käytetään: korkeaa permeaattivuota, hyvää erotuskykyä, hyvää mekaanista kestävyyttä, kemiallista sekä biologista stabiiliutta ja muuttumattomuutta, termistä stabiiliutta, kalvon pesun- ja steriloinnin kestävyyttä, mikrobiologisen eliöstön kestävyyttä, sileää ja likaantumaton pintaa. Lisäksi valintakriteereinä käytetään yhteensopivuutta säädösten kanssa, saatavuutta haluttuna moduulina, pitkää kestoikää sekä taloudellisuutta. Näistä kriteereistä monet ovat kuitenkin keskenään ristiriidassa esim. hyvää erotuskykyä seuraa usein matala permeaattivuo, mikä johtuu kalvon paksuuden lisäämisestä ja huokoskoon pienenemisestä ja siksi joudutaan nostamaan painetta. [8]

Suurin osa kaupallisista kalvoista on valmistettu orgaanisista polymeereistä. Orgaanisina polymeereinä on käytetty selluloosaa ja sen johdannaisia mm. selluloosa-asetaattia (CA) ja selluloosa-triasetaattia (CTA) sekä polysulfoneita (PS), polypropeenia (PP), polyeteerisulfoneita (PES), polyamideja (PA), polyvinylideenifluorideja (PVDF), polyakryylnitriiliä (PAN) ja polyeetterieetteriketonia (PEEK). Nämä samat orgaaniset kalvot toimivat pohjakalvoina valmistettaessa kalvoja, joissa on erillinen ohut päällyskerros kalvon pinnalla esim. nanosuodatuskalvo. [2, 9]

Orgaanisten kalvojen rinnalle on kehitetty epäorgaanisia kalvoja, kuten keraamisia ja metallisia kalvoja. Keraamiset kalvot perustuvat zirkoniumdi-, titaanidi-, piidi- ja alumiinioksidiin. Keraamiset kalvot on valmistettu saostamalla oksideja suoloista makrohuokosellisen keraamisen alustan päällä, jonka jälkeen hyytelömäiset kiinteät partikkelit sintrataan korkeassa lämpötilassa alustaan muodostaen mikrohuokosellisen epäorgaanisen kalvon. [8–9]

Epäorgaaniset keraamiset kalvot mahdollistavat suodatuksen korkeissa lämpötiloissa. Nämä kalvot eivät puristu kokoon sekä kestävät monia orgaanisia ja epäorgaanisia liuottimia, mitkä saattaisivat vahingoittaa polymeerejä ja siten joko tuhota kalvon tai huonontaa kalvon suodatustehoa. Toisaalta taas keraamiset kalvot halkeilevat helpommin vertailtaessa orgaanisiin polymeerikalvoihin. Modifioimalla kalvoja saadaan kuitenkin kestävämpiä kalvoja ja siten niistä pystytään muokkaamaan myös pienemmän huokoskoon kalvoja. Kaupalliset

keraamiset kalvot on enimmäkseen valmistettu alumiinidioxidista, mikä on materiaalina kallista verrattuna muihin savimassoihin mm. kaoliiniin, dolomiittiin, raakasaveen, maasälpään ja kalsiumkarbonaattiin. Halvempien materiaalien käyttöä keraamisissa kalvoissa onkin viime vuosina tutkittu. [10–11]

Orgaanisia polymeerikalvoja voidaan saada kestävämmiksi modifioimalla kalvon pintaa lisäämällä kalvon pintaan toista materiaalia oleva pinnoite. Pinnoite voi olla toista polymeerikalvoa, jolloin pintakerros suodattaa pohjakalvoa pienempiä molekyyliä tai pinnoite voi olla myös esikäsittelemikemikaalia, mikä auttaa kalvon pesussa mm. sitomalla epäpuhtauksia sakaksi ja siten helpottaa lian poistamista kalvolta tai kemikaalia, mikä stabiloi kalvon suodatuskuntoon ja takaa kalvon tasaisemman suodatuksen. [5, 10]

3.2 Happamien olosuhteiden kalvot

Valittaessa happamiin olosuhteisiin kalvoja joudutaan pohtimaan kalvomoduulin materiaalia, jotta saataisiin happamia olosuhteita kestävä kokonaisratkaisu. Kalvojen valmistajat ovatkin eri moduulien kohdalla eritelleet käyttöolosuhteet, jonne tietty moduulityyppi ei sovellu esim. korrosoivia happoja pitää välttää, kun käytetään ruostumattomasta teräksestä valmistettuja kalvomoduuleita ja keraamisia kalvoja käytettäessä on vältettävä mm. konsentroitua fosforihappoa. Periaatteena on se, että valmistajat määrittelevät koko kalvomoduulille haponkestävyyden. Valmistajalta saadut tiedot eivät välttämättä kerro sitä, että miten kovia olosuhteita itse kalvo kestää. [6]

3.2.1 Happamia olosuhteita kestävien kalvojen materiaalit

Eniten happamissa olosuhteissa käytetään, kalvomateriaaleina polysulfonia, polyeetterisulfonia, fluoripolymeereja, regeneroitua selluloosaa (RC) sekä keraamisissa kalvoissa titaanidioksidia, zirkoniumdioksidia, alumiinioksidia ja piikarpidia. Osa kaupallisten kalvojen valmistajista ei kuitenkaan kerro liikesalaisuuteen vedoten kalvojen tarkkoja materiaaleja, joten näissä tapauksissa on vaikea sanoa mistä kalvo on valmistettu, ellei kyseisistä kalvoista löydy tieteellisiä tutkimuksia kalvon karakterisoinnista.

Polysulfoni (PS) ja polyeetterisulfoni (PES) ovat läpinäkyviä, amorfisia polymeerejä, mutta lujat sidokset mahdollistavat näiden polymeerien hyvät mekaaniset ominaisuudet. Lasittumislämpötila on 180–230 °C ja näitä voidaan jatkuvassa käytössä käyttää 150–200 °C:ssa. Kalvoissa käytettävä lämpötila riippuu paljon siitä miten kalvo on valmistettu ja minkälainen moduuli on kyseessä. Valmistajat lupaavat näille kalvoille jopa kestävyuden 95 °C:een. PS:n ja PES:n kestävyys vesipitoisissa, esim. happamissa, emäksisillä ja hapettavissa, olosuhteissa on erinomainen. Huonona puolena on huono UV-valon kestävyys. PS ja PES polymeerien hyvä terminen ja kemiallinen kestävyys mahdollistavat kalvojen käytettävyyden ääriolosuhteissa. Niitä käytetään sellaisissa prosesseissa, mitkä vaativat kalvojen käsittelyä korkeissa lämpötiloissa ja ääriolosuhteissa esim. kalvojen pesuun vaaditaan tietyissä prosesseissa korkeita lämpötiloja tai erittäin happamia pesuaineita. [12]

Fluoripolymeerit koostuvat alkaneista, joissa yksi tai useampi vety on korvautunut fluorilla. Tärkeimpinä fluoripolymeereinä on mm. polytetrafluorietyleni, polyvinyylifluoridi, polyvinyylideenifluoridi ja kopolymeerit, joissa fluoripolymeeriin on kiinnittynyt esim. etyleeni. Fluoropolymeerit kestävät erilaisia kemiallisia olosuhteita sekä lämpötilaa -200 °C:sta 260 °C:een, mutta kalvoilla käyttölämpötila on huomattavasti rajoitetumpi ja valmistajat lupaavatkin kestävyuden vain 60 °C:een. Suurin osa fluoropolymeereistä ei liukene orgaanisiin liuottimiin eivätkä muutu kuumen hapon ja emäksen vaikutuksesta. Fluoropolymeerit ovat myös hyviä sähkövastuksia ja kestävät hyvin hankaumia. [12]

Regeneroidusta selluloosa-asetaatista valmistetut kalvot ovat kalvovalmistaja Alfa Lavalin mukaan erittäin hydrofiilisiä sekä kestävät hyvin happoja ja emäksisiä liuoksia. RC kalvot on valmistettu selluloosa-asetaatista (CA) käsitellen kalvoa niin, että kalvon materiaali kestää myös ääriolosuhteita. Nimittäin CA on materiaalina sellainen, että sen pinta hydrolysoituu erittäin happamissa ja emäksisissä olosuhteissa. [12–14]

Epäorgaaniset kalvot eli keraamiset kalvot, esim. titaanidioksidi ja alumiinioksidi, ovat erittäin kestäviä kalvoja. Keraamiset kalvot kestävät jopa 350 °C:een lämpötiloja sekä kemikaaleista happoja ja emäksisiä liuoksia. Käyttöikä

keraamisille kalvoille voikin olla 10–14 vuotta. Huonona puolena on materiaalin hauraus iskujen vaikutuksesta sekä huokoskokoa ei ole vielä saatu tiukimpien polymeerikalvojen tasolle vaikka nanosuodatuskalvoja on jo kehitetty. [13]

3.2.2 Happamia olosuhteita kestävät kaupalliset kalvot

Kaupallisilla kalvoilla tarkoitetaan kalvoja, jotka ovat jo kalvojen valmistajilla myynnissä ja niitä käytetään eri sovelluksissa. Kaupallisesti kalvojen valmistajia on monia, suurimpia yrityksiä ovat mm. Koch Membrane System, Alfa Laval ja FilmTec [6]. Kaupalliseen tarkoitukseen kalvoista valmistetaan valmiita standardimittaisia moduuleita, mutta myös pelkkää suodatuskalvoa myydään.

Tutkimuksia kaupallisista kalvoista on viime vuosina tehty hyvin laajasti. Kalvojen tehokkuutta, likaantumista ja kestävyyttä on tutkittu eri olosuhteissa sekä eri kemikaaleille. Suurin osa tutkimuksista keskittyy kuitenkin siihen, että miten tietyssä prosessissa tietty yksittäinen kalvo toimii ja siten on unohdettu samalla miettiä kalvon likaantumista sekä kestävyyttä kyseisessä olosuhteessa ja mahdollista muiden kalvojen käyttöä näissä olosuhteissa.

Vaikka valmistajat antavat kalvoista tietoja, niin useiden valmistajien tiedot ovat puutteelliset ja itse kalvon materiaalikoostumusta ei haluta paljastaa. Taulukoissa ilmoitetut permeabiliteetit vaihtelevat eri kalvojen katkaisukoon mukaan, joten taulukoituna on suuntaa-antavia arvoja. Erittäin happamia olosuhteita kestäviä kalvovalmistajia on muitakin, mutta näiltä valmistajilta ei löydy kalvoista taulukoituja tietoja mm. BPT Bio Pure Technology valmistaa nanosuodatuksen Nano-Pro™ kalvoja, jotka valmistajan mukaan kestävätkä ääriolosuhteita; pH 0–14, jopa 120 bar painetta sekä samalla takaavat hyvän erotuskyvyn [15].

Muutamien kalvojen valmistajien tietoihin pohjautuvia erittäin happamia olosuhteita kestäviä kalvoja on lueteltuna taulukoissa II-V.

Taulukko II	Koch Membrane Systemin kaupalliset erittäin happamia olosuhteita kestäviä kalvot.		
Valmistaja	Koch Membrane System		
Kalvo	SelRO [®] MPS-34	SelRO [®] MPS-36	SelRO [®] MPS-U20P
Soveltuvuus	NF	NF	UF
Kalvon materiaali	Komposiitti	Komposiitti	PES
Käyttöpaine, bar	15–30	15–30	3–14
Käyttö pH, -	0–14 ¹⁾	1–13 ¹⁾	0–14 ¹⁾
Maksimi käyttölämpötila, °C	50/70 ²⁾	50/70 ²⁾	80
Permeabiliteetti, m ³ /m ² hbar	0.002–0.004	0.008–0.019	0.035

¹⁾ Ruostumattomasta teräksestä valmistettu moduulia käytettäessä vältettävä korrosoivia happoja.

²⁾ Moduulin rakenteet klooratusta polyvinyylikloridista (CPVC)/ruostumattomasta teräksestä.

Taulukko III	Alfa Lavalin kaupalliset erittäin happamia olosuhteita kestävät kalvot.				
Valmistaja	Alfa Laval				
Kalvoryhmä	GR/GRM	FS/FSM	RC	ETNA	UFX
Soveltuvuus	UF/MF	UF/MF	UF	UF	UF
Kalvon materiaali	PS, PES	fluoropolymeeri	RCA	komposiitti fluoropolymeeri	PS
Kalvon tukimateriaali	PP	PP	PP	PP	PP
Paine, bar	1–10	1–10	1–10	1–10	1–15
pH, -	1–13	1–11	1–10	1–11	1–13
Maksimi lämpötila, °C	75	60	60	60	75

Taulukko IV MICRODYN-NADIR erittäin happamia olosuhteita kestävät kalvot.

Valmistaja	MICRODYN-NADIR		
	NADIR [®] N	NADIR [®] M	NADIR [®] U
Kalvoryhmä			
Soveltuvuus	NF	MF	UF
Kalvon materiaali	PES	PES	PES/PS
Paine, bar	-	-	-
pH, -	0–14	0–14	0–14/1–14
Max lämpötila, °C	95	95	95
Permeabiliteetti, m ³ /m ² hbar	>0.001	>1.143	>0.010

Taulukko V Kaupallisia erittäin happamia olosuhteita kestäviä keraamisia kalvoja.

Valmistaja	Tami	Veolia Water Solutions & Technologies	LiqTec International
	Kalvoryhmä	Insideceram	CeraMem [®]
Soveltuvuus	MF/UF/NF	UF, MF	UF, MF
Kalvon materiaali	TiO ₂ +ZrO ₂ / ZrO ₂ /ZrO ₂	SiC	SiC
Kalvon tukimateriaali	ATZ ¹⁾	-	
Maksimi paine, bar	10	10	10
pH, -	0–14	0–14	0–14
Maksimi lämpötila, °C	130	150	800
Permeabiliteetti, m ³ /m ² hbar	-	0.8–1.2	3–10

¹⁾ Al₂O₃+TiO₂+ZrO₂

3.2.3 Happamiin olosuhteisiin modifioidut kalvot

Viime vuosilta modifioitujen kalvojen tutkimusta erittäin happamissa olosuhteissa on niukasti ja lähes kaikki tutkimus keskittyykin kaupallisten kalvojen testaukseen. Dalwani *et al.* (16–17) sekä Ahmad ja Ooi (18) ovat tutkineet modifioituja nanosuodatuskalvoja. Ultra- ja mikro-suodatus sekä käänteisosmoosikalvoista ei löydy tutkimuksia kestävydestä happamissa olosuhteissa.

Dalwani *et al.* (16) ovat tutkineet pH:n vaikutusta komposiittikalvoihin, joiden tukimateriaalina on ollut polyakrylinitriilistä GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH:n valmistama ultrasuodatuskalvo ja modifioituna pintakalvona polyamidi. Tämän nanosuodatuskalvon pH kestävyys on välillä 1–13 ja retentio verrannollinen kaupallisiin nanosuodatuskalvoihin. Tutkimuksissa osoitettiin, että pH:n vaikutuksesta kalvon leikkauskoko pysyi lähes samana happamissa ja neutraaleissa olosuhteissa. [16]

Dalwani *et al.* (17) ovat tutkineet sulfonoidun polyeetterieetteriketoni (SPEEK) nanosuodatuskalvon haponkestävyyttä ja verranneet sitä sulfonoituihin PES kalvoihin mm. Microdyn-Nadirin NP010/NP030/NF-PES-10 (pH 0–14) ja Hydronautics Nitto Denkon NTR 7450 (pH 2–14) nanosuodatuskalvoihin. Tuloksista päätellen SPEEK kalvo kestää hyvin erittäin happamia olosuhteita ja voidaan sanoa toimivan välillä pH 1–14 vaikka alkalisissa olosuhteissa kalvon huokokset ovat isompia ja siten permeabiliteetti suurempi kuin happamissa olosuhteissa. Verrattaessa kaupallisiin kalvoihin tämän kalvon toiminta on lähes samanlaista, mutta veden permeabiliteetti on suurempi kuin kaupallisilla kalvoilla. [17]

Ahmad ja Ooi (18) valmistivat hydrofiilisen nanosuodatuskalvon ja tutkivat pinnan karboksyyliyhmiin vaikutusta kupari-ionin erottumiseen eri paineissa, kuparikonsentraatioissa ja happamuustasoilla. Kalvo oli valmistettu polysulfonista valmistetulle tukikalvolle, jonka pintakerros oli polyamidia. Kalvo käsiteltiin rajapintapolymerisaatiolla vesiliuoksessa diamiinilla, joka sisälsi 1.95 % piperatsiinia, 0.05 % 3,5–diamiinibentsyylihappoa, 0.5 % rikkihappoa ja 0.1 % trimesoyylikloridia liuotettuna heksaaniin. Tutkimuksissa käytettiin pH:ta 2–5 ja tulosten perusteella kupari-ionien retentioon ei vaikuttanut happamuuden vaihtelut ja siten kalvo todettiin käyttökelpoiseksi myös happamissa olosuhteissa. [18]

4 Kalvojen käyttö happamissa olosuhteissa

Happamissa olosuhteissa kalvoja voidaan käyttää happamien jätevesien suodattamiseen, metallien erottamiseen hapoista sekä happojen kierrättämiseen prosessissa uudelleen käyttöön. Kalvoja puhdistettaessa pesuaineet voivat olla hyvin happamia pH:n ollessa välillä 1–2. Happoja, esim. typpihappoa, sitruunahappoa, fosforihappoa tai fosfonihappoa, käytetään suolojen aiheuttamien kerrostumien poistamiseen. Vaikka pesuaineilla altistetaankin kalvoa vain lyhyen aikaa, niin pidemmällä tähtäimellä kalvon pitää kestää useita kertoja hapolla altistamista ja kalvon käyttöikä ei saa lyhentyä happamien pesuaineiden vaikutuksesta. [19]

4.1 Käyttökohteet

Kalvoja käytetään happamien prosessivesien puhdistamiseen, jotka muuten lueteltaisiin jätevesiksi, mutta näin ollen saadaan uudelleen käyttöön. Tämän lisäksi happamista prosessivesistä voidaan erottaa sinne liuennut lopputuote ja eliöstölle myrkylliset tai haitalliset yhdisteet. Erityisesti nanosuodatusta on tutkittu happojen puhdistuksessa, fosforin talteenotossa jätevedestä, kuparin ja kullan erotuksessa prosessivirroista, jotka sisältävät rikkihappoa sekä sulfaatti-ionien erotuksessa kaivosteollisuuden jätevirrasta. [17]

Prosessiteollisuudessa esim. nahan värjäyksessä, väriteollisuudessa ja metallurgiassa syntyy happamia jätevesiä, jotka sisältävät runsaasti eliöstölle myrkyllisiä kromi-ioneja ja muita raskasmetalleja. Perinteiset menetelmät, koaguloiminen, adsorptio, sähkökemiallinen käsittely ja ionivaihto, eivät ole taloudellisia, niiden soveltuminen prosessiin aiheuttaa ongelmia ja lisäksi metallin talteenotto vaatii näiden lisäksi erillistä käsittelyä. Kalvojen käyttö näissä tilanteissa on todettu olevan taloudellisempaa sekä poistavan ylimääräisiä käsittelyvaiheita. [11]

Metallien käsittelyssä, mm. elektroniikka-, kone- ja metallisilausteollisuudessa (metallien päällystysteollisuus), käytetään metallin pintaa syövyttäviä happoja ja tästä käytöstä syntyy jätevettä, mikä on erittäin hapanta ja sisältää monia eri happoja sekä metalli-ioneja. Metalliteollisuudessa syntyy vuosittain huomattava määrä erittäin hapanta jätevettä, mikä sisältää typpihapon käytöstä johtuen

nitraattia, jota halutaan poistaa vesistöjen rehevöitymisen takia. Perinteiset menetelmät, mm. biologiset menetelmät, eivät ole tehokkaita erittäin happamille jätevesille, jotka eivät sisällä tarpeeksi hiiltä. Nitraattipitoisten erittäin happamien jätevesien puhdistukseen on kokeiltukin adsorptiota, ionivaihtoa, elektrodialyysia ja käänteisosmoosia. Käänteisosmoosin on kuitenkin todettu olevan kaikkein käyttökelpoisin jätevesien suodatukseseen, joiden nitraattipitoisuus on 3–10 g/L. Käänteisosmoosin lisäksi myös ultra- ja nanosuodatuksen käyttöä on tutkittu ja todettu käyttökelpoiseksi lisättäessä kelatoivaa polymeeriä suodatettavaan liuokseen tai modifioiden kalvon pintaa pinta-aktiivisilla aineilla. [20]

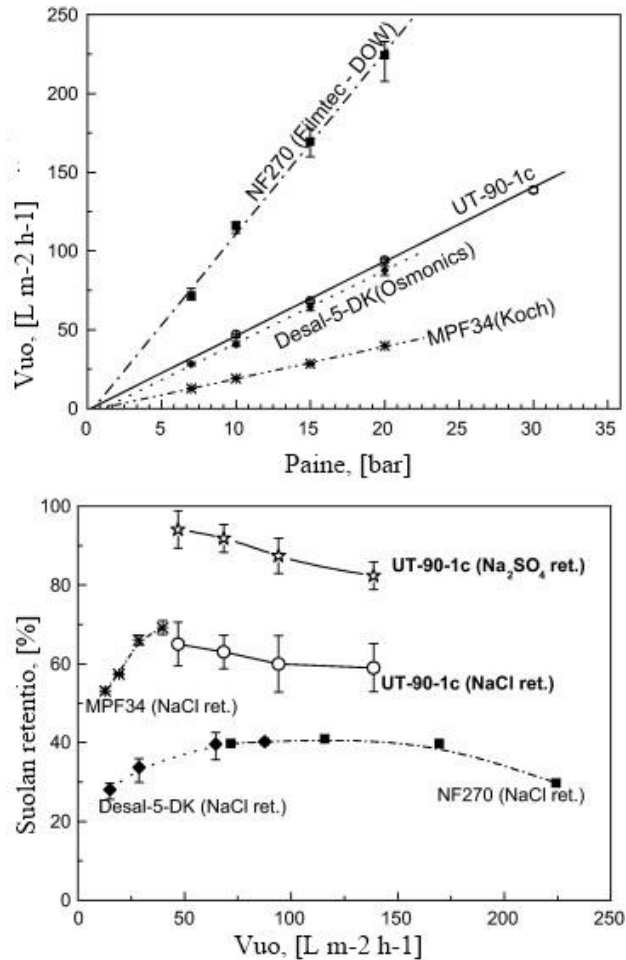
Maaperän puhdistuksessa raskasmetalleista käytetään uuttoa. Uutossa käytetään voimakkaita happoja, kelaatinmuodostajia ja pinta-aktiivisia aineita. Raskasmetalleja ovat mm. kupari, sinkki, kadmium ja lyijy, joita kulkeutuu maaperään jätevesistä, lannoitteista, kasvimyrkyistä sekä autojen ja teollisuuden päästöistä. Tulevaisuudessa nanosuodatus voi olla käyttökelpoinen raskasmetallipitoisen jäteveden puhdistamiseen ja siten voidaan puhdistaa uutossa syntyneet happamat jätevedet ja kierrätetään happo taas tuotantoon. [21]

4.2 Tutkimuksia erittäin happamissa olosuhteissa käytettävistä nanosuodatuskalvoista

Nanosuodatuskalvojen käyttöä ja kestävyyttä erittäin happamissa olosuhteissa on tutkittu viime vuosina eniten verrattuna muihin paineella toimiviin suodatuskalvoihin ja samalla myös uusia kalvomateriaaleja on kehitelty.

Dalwani et al. (17) kehittivät nanosuodatuskalvon, mikä kestää sekä erittäin happamia olosuhteita että myös erittäin emäksisiä olosuhteita. Tutkimuksissa pystyttiin todistamaan, että SPEEK kalvo sopii käytettäväksi pitkäaikaisia ääriolosuhteita vaativiin suodatuksiin. SPEEK kalvoa testattiin pH alueella 0–14 70 päivän ajan. Testaukset tehtiin siten, että altistettiin vuorotellen erittäin emäksiselle liukselle ja tämän jälkeen erittäin happamalle liukselle. Altistaminen toistettiin kahteen kertaan ja tulosten perusteella SPEEK kalvon katkaisukoko, NaCl retentio ja läpäisevyys pysyivät lähes tasaisena koko testauksen ajan. Tutkimuksissa vertailtiin SPEEK kalvoa kaupallisiin Kochin MPF-34, DOW Liquid Separationin NF 270 ja Osmonicsin Desal 5-DK kalvoihin

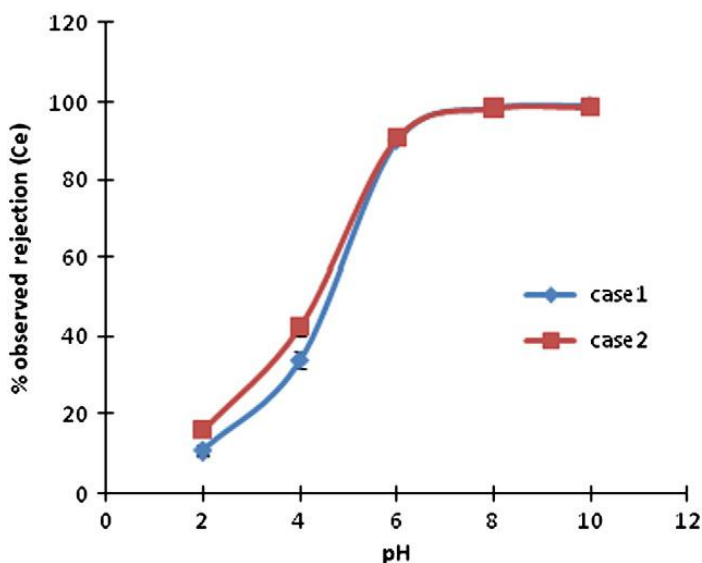
ja havaittiin, että SPEEK kalvoilla Na_2SO_4 ja NaCl retentiot ovat parempia kuin näillä kaupallisilla kalvoilla, mutta vuo paineen funktiona on lähes sama kuin Desal 5-DK kalvoilla (kuva 6). [17]



Kuva 6. Kaupallisten kalvojen vertailua SPEEK kalvoon (UT-90-1c) vuon ja suolojen retentioiden avulla. [17, muokattu]

Murthy *et al.* (22) tutkivat ceriumin erotusta laimeasta ceriumpitoisesta nesteestä (10–80 mg/L CeCl_3). Tutkimuksissa käytettiin Permionicsin NF-300 kalvoa, jossa tukimateriaalina oli polysulfoni ja suodattavana pintakalvona polyamidi. Tutkimuksessa havaittiin, että happamissa oloissa pH:ta kasvattaessa ceriumin erottuminen kasvaa 15 %:sta 90 %:iin (kuva 7). Ceriumin erottuminen on huomattavasti tehottomampaa pH:n ollessa 2 kuin emäksisissä ja neutraaleissa olosuhteissa, mikä oletettiin johtuvan ceriumin kompleksinmuodostuksesta etyleenidiamiinitetraetikkahapon kanssa. Kalvo altistettiin halutuille olosuhteille 1–2 h ajan, jolloin saatiin stabiloitua tilanne ja pystyttiin keräämään talteen

permeaattinäyte. Tuloksista ei pystytty päättämään kalvon kestävyyttä näissä olosuhteissa vaan tutkimus perustui ceriumin parhaaseen erottuvuuteen. [22]

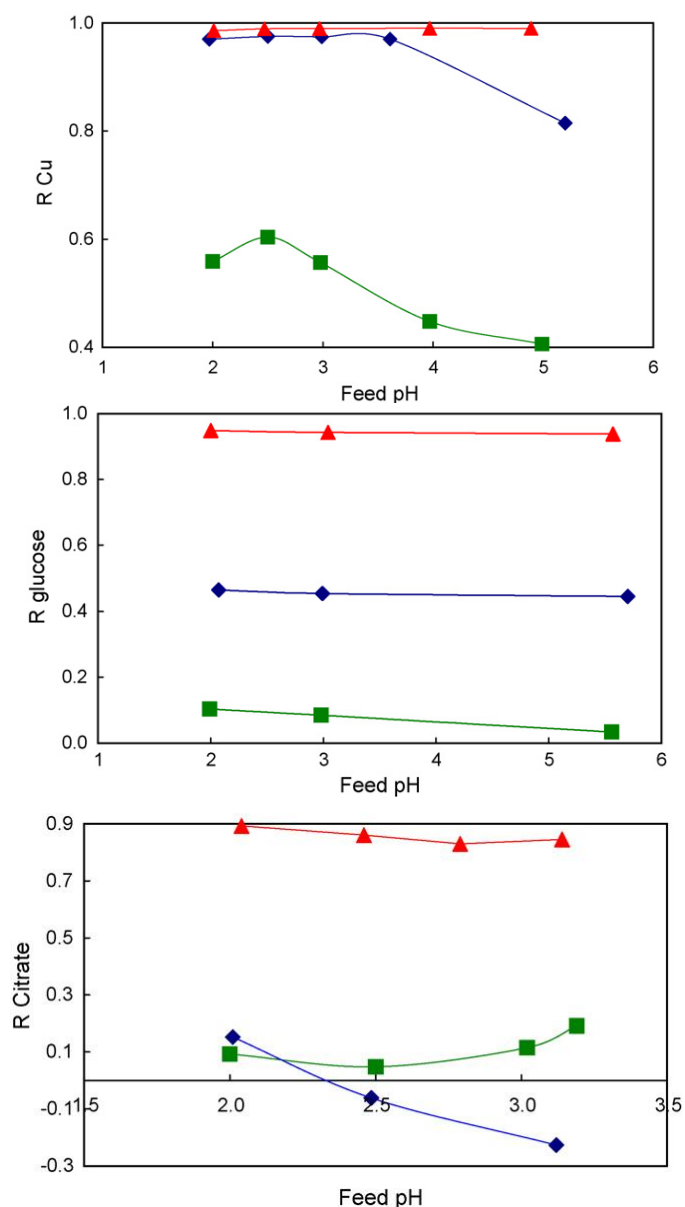


Kuva 7. pH:n vaikutus Cerium(III) erottumiseen 10 bar paineessa. CeCl_3 :EDTA suhde on 2:1. Case 1: 80 ppm CeCl_3 ja Case 2: 40 ppm CeCl_3 . [22]

Balanyà et al. (21) ovat tutkineet kolmella happojä kestäväällä kalvolla raskasmetallien ja kelatoivien yhdisteiden suodatusta. Tutkimuksissa vertailtiin Kochin SelRO[®] MPF-36 ja SelRO[®] MPF-34 sekä Tamin CERAMIC INSINDE[®] kalvoja, joista tarkemmat tiedot löytyvät taulukoista II ja V. Tutkimus toteutettiin pH:ssa 2–5. Suodatuskokeina testattiin glukoosin, kuparin ja sitruunahapon erotuskykyä eri pH – arvoilla. Prosessin lämpötila oli 25 °C ja virtaus 1 m/s. Prosessissa annettiin olosuhteet stabiloitua 1 h ajan, minkä jälkeen otettiin näyte permeaatista sekä retentaatista analysointiin. Jokaisen suodatuksen jälkeen membraani pestiin. Parhaimmat suodatustulokset saatiin MPF-36 kalvoilla ja pH – arvolla 2, jolloin kupari saatiin erotettua sitruunahaposta. Tämä johtuu siitä, että erittäin happamissa olosuhteissa kuparin ja sitruunahapon muodostama kelaatti hajoaa. [21]

Kuvassa 8 on esiteltyä pH:n vaikutus kuparin, glukoosin ja sitruunahapon rejektioon. Tuloksista nähdään, että pH ei vaikuta glukoosin rejektioon, mutta kuparin rejektioissa nähdään eroavaisuuksia. Keraamisella kalvolla kuparin ja glukoosin rejektio on alhaisin ja mitä tiiviimpi kalvo on kyseessä, sitä

korkeammaksi rejektio muuttuu. Glukoosin erotuksessa keraaminen kalvo on tehokkain pH:n arvolla 2.5 ja mitä neutraalimpi liuos on, sitä vähemmän kalvo erottaa kuparia. Tasaisimman ja parhaimman rejektion saa tiiviimmällä kalvolla eli SelRO[®] MPF-34:lla. Eniten eroja rejektiossa havaittiin sitruunahapon erottumisessa.



Kuva 8. pH:n vaikutus kuparin, glukoosin ja sitruunahapon rejektioon. Suodatuksessa on käytetty 1 mM CuCl_2 -, glukoosi- ja sitruunahappoliuosta. Sinisellä SelRO[®] MPF-36 (14 bar), punaisella SelRO[®] MPF-34 (14 bar) ja vihreällä CERAMIC INSINDE[®] (9 bar). [21]

Ortega *et al.* (23) ovat tutkineet metalleista pilaantuneen maaperän pesussa syntyvän happaman jäteveden (pH 3.15) puhdistusta kahdella kaupallisella nanosuodatuskalvolla. Kalvojen toimivuutta verrattiin käyttämällä suodatuksessa kaliumsulfaatin valmistettua malliainetta, jossa pH säädettiin rikkihapolla. Kokeissa pH säädettiin 2.32–2.9 välille pitämällä kaliumsulfaatin pitoisuutta samana. Kalvoina käytettiin GE-Osmoconin Desal-5 DK kalvoa, jonka tukimateriaalina on polysulfoni ja pintakalvona polyamidi, ja FilmTec Corporationin NF-270 kalvoa, jonka tukimateriaali on polyesterikerroksesta sekä polysulfonista koostuva kerros sekä pintakerroksena polyamidikerros. Tuloksista havaittiin, että alhaisilla pH – arvoilla ja Desal-5 DK kalvolla permeabiliteetti kasvoi kun taas NF-270 kalvolla permeabiliteetti laski. Tuloksissa päädyttiin siihen, että tällaiseen prosessiin Desal-5 DK on sopiva kalvo vaikka tutkimuksista ei selviä altistumisaikaa näissä olosuhteissa. [23]

Ortega *et al.* (24) tutkivat myös samoilla kalvoilla erittäin happaman jäteveden (pH 1.97) puhdistusta käyttäen malliaineena natriumkloridi ja suolahapposeosta (pH 2.2), jossa havaittiin, että Desal-5 DK kalvolla permeabiliteetti kasvoi kun taas NF-270 kalvolla permeabiliteetti laski. Nanosuodatuksen todettiin sopivan tällaisen erittäin happaman jäteveden puhdistukseen. Tutkimuksissa ei kuitenkaan käynyt ilmi, että miten pitkään kalvoja testattiin ja olisiko näiden kalvojen käyttö jatkuvassa altistuksessa mahdollista. [24]

Peng *et al.* (25) tutkivat pilottimittakaavassa kaksivaiheisen nanosuodatusprosessin käyttöä farmaseuttisen välituotteen, diosgeninin, jäteveden puhdistuksessa. Jätevesi koostui sokereista, kloridista ja hapoista. Jäteveden pH ensimmäisessä vaiheessa oli 1, jolloin permeaattiin saatiin happo ja toista vaihetta varten retentaatti eli sokerit neutralisoitiin (pH oli 7–8) ja esikäsiteltiin mikro-suodatuksella sakan poistamiseksi, jonka jälkeen sokeri konsentroidiin retentaattiin ennen etanolin valmistusta ja permeaatti kierrätettiin takaisin käsiteltäväksi. Ensimmäisessä vaiheessa nanosuodatuskalvona käytettiin Kochin SelRO[®] MPS-34 tyyppistä spiraalimoduulia, jonka happokestävyys on erinomainen sekä glukoosin retentio on 97 %. Toisessa vaiheessa käytettiin GE Osmosisin valmistamaa DK 8040F tyyppistä spiraalinanosuodatuskalvoa. Tuloksissa ensimmäisessä vaiheessa tarkoituksena oli erotella happo ja sokeri, jolloin 40 % happoseoksesta saatiin permeaattiin ja sokereista 82 % saatiin

retentaattiin. Toisessa vaiheessa tarkoituksena oli tarkoituksena konsentroida sokeri, jolloin sokereista saatiin talteen 79 %. Lopullisena tuloksena sokereista saatiin eroteltua retentaattiin 65 % sekä permeaattiin ensimmäisessä vaiheessa happoa 40 % ja toisessa vaiheessa vettä 30 %. Tutkimuksessa ei käynyt ilmi kalvon altistusaikaa happamalle liuokselle ja kuinka kalvo käyttäytyy pH:n ollessa 1. [25]

Tanninen (26) on tutkimuksissaan testannut kalvojen kestävyyttä erittäin happamissa olosuhteissa (pH ~1). Tutkimuksissa 2 kuukauden aikana tutkittiin kalvojen vuota, selektiivisyyttä ja haponkestävyyttä. Tutkimuksiin käytettiin viittä eri kaupallista kalvoa, GE-Osmonicsin Desal-5 DK ja Desal KH, DOW Liquid Separationin NF 270 kalvoa ja BioPure Technologyin kehittämät BPT-NF-1 ja BPT-NF-2. Testaukset tehtiin 8 p- % rikkihapolla, jonne oli lisätty 25 g/L kuparisulfaattia. Prosessin paine oli 20 bar (yöllä 10 bar), lämpötila 40 °C ja virtaus 2.5 m/s. Tutkimusten aikana mitattiin vuota, otettiin syötöstä sekä permeaatista näytteet kolmessa eri paineessa (20, 30 ja 40 bar). Tutkimusten aikana kuparin retentio oli paras Desal KH (92–95 %) ja BPT-NF-2 (60–88 %) kalvoille. NF 270 kalvolla ensimmäisten 2 viikon aikana saatiin erinomainen kuparin retentio (99.5 %), mutta 13 päivän jälkeen retentio laski ja 27 päivän jälkeen retentio oli 0 %. Tulosten perusteella BPT-NF-2 vaati 1 kuukauden operoinnin ennen kuin saavutti parhaimman retentionsa. Kahden kuukauden testauksesta selvisivätkin Desal KH ja BPT-NF. Tulosten perusteella sopivimmaksi kalvoksi metallisuolojen erottamiseen haposta arvioitiin BPT-NF-2, koska tällä kalvolla oli paras hapon suodattuminen. [26]

4.3 Tutkimuksia erittäin happamissa olosuhteissa käytettävistä käänteisosmoosi-, mikro-suodatus- ja ultrasuodatuskalvoista

Tutkimuksia erittäin happamissa olosuhteista käytettävistä kalvoista on vain vähän muista kuin nanosuodatuskalvoista. Yleisenä huomiona on se, että suurin osa happamissa oloissa tehdyistä tutkimuksista kohdistuu happamiin liuoksiin, joiden pH on yli 2. Happamia liuoksia, joiden pH on alle 2, löytyy vain muutamia. Tässä työssä esitellään vuoden 2006 jälkeen ilmestyneitä tutkimuksia happamien liuosten suodatuksessa käytettäessä mikro-suodatusta, ultrasuodatusta ja käänteisosmoosia.

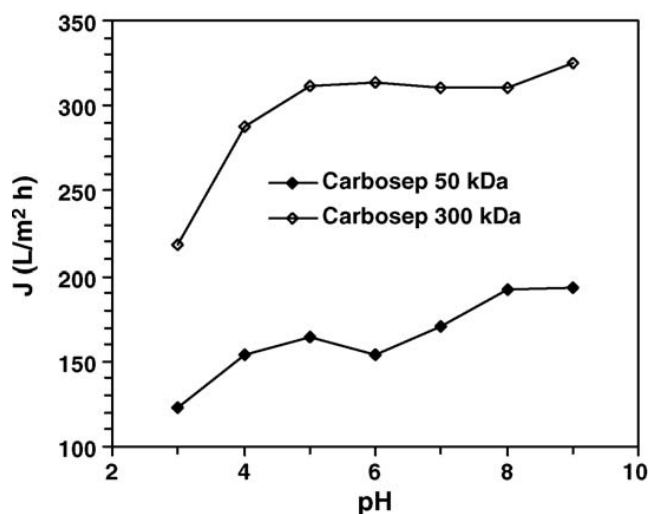
4.3.1 Mikrosuodatuskalvot

Mikrosuodatuskalvojen käyttöä erittäin happamissa olosuhteissa on tutkittu viime vuosina vain keraamisilla kalvoilla. Decloux et al. (27) ovat tutkineet kasviöljyn tarkemmin auringonkukkaöljyn jalostuksessa syntyvän erittäin happaman jäteveden (pH 1–1.5) suodatusta ja siitä rasvojen erotusta keraamisella Membraloxin valmistamalla monikanavaisella monoliittikalvolla, jonka huokoskoko on 0.2–1.4 μm välillä. Tutkimuksissa käytettiin kolmen eri öljynvalmistajan jätevettä. Tavoitteena oli saada säilytettyä permeaattivuo tasolla 100 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ koko suodatuksen ajan. Tutkimuksissa lämpötila pidettiin 60 °C:ssa ja virtaus 5 m/s. Jätevettä suodatettiin 100–200 L, jolloin suodatukset kestivät vähintään 5 h. Keraamisella kalvolla, jonka huokoskoko on 0.5 μm , saatiin parhaat tulokset, jolloin rasva saatiin erotettua jätevedestä 96 %:a. Kalvon toimintakyky saatiin palautettua pesemällä kalvo 2 % Ultrasil 115 60 °C:ssa. Tuloksien perusteella keraaminen mikrosuodatuskalvo sopii erinomaisesti happamiin olosuhteisiin. [27]

Vasanth *et al.* (11) tutkivat itse valmistettujen keraamisten mikrosuodatuskalvojen, keskimääräinen huokoskoko 1.32 μm , ja biomassadsorption käyttöä kromia sisältävän jäteveden puhdistuksessa. Kalvo oli valmistettu kaoliinista, kvartsista ja kalsiumkarbonaatista. Suodatuksessa tutkittiin pH:n vaikutusta (1–7) kromin erotukseen. Tutkimuksissa huomattiin, että parhaiten kromi saadaan erotettua pH:ssa 1 (94 %) ja mitä enemmän pH kasvaa sitä huonommin kromia saadaan erotettua. Tämä johtui siitä, että erittäin happamissa olosuhteissa metalli-ioni muodostaa tiukemman sidoksen biomassan kanssa. Samalla havaittiin, että mitä enemmän biomassaa käytettiin, sitä enemmän saatiin erotettua kromia ja kromin konsentraatiota lisättäessä kromin erottuminen laski. Permeaattivuohon pH ei vaikuttanut vaan vuo pysyi n. 86 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$. Tulosten mukaan halvemmista savimassoista, mm. kaoliinista, kvartsista, kalsiumkarbonaatista, valmistettu keraaminen kalvo on taloudellisesti kannattava sekä toimii erittäin happamissa suodatuksissa hyvin vakka altistusaika ei tässä tutkimuksessa käy ilmi. [11]

4.3.2 Ultrasuodatuskalvot

Ultrasuodatuskalvoilla on tutkittu pH:n vaikutusta suodatukseen happamissa olosuhteissa, mutta pH on pysynyt välillä 2–7 happamalle puolelle mentäessä. Erittäin happamissa olosuhteissa ultrasuodatuksesta ei löydy viime vuosilta julkaistuja tutkimustuloksia. Lobo *et al.* (28) tutkivat pH:n vaikutusta keraamisen Carcosep[®] (ZrO₂/TiO₂) ultrasuodatuskalvoon, kun suodatetaan öljy-vesiemulsiota. Prosessissa tasapaino saavutettiin nopeasti, joten itse testauksia tehtiin vain 20 min ajan, jolloin kalvon kestävyyttä ei tutkittu. Tulosten perusteella alhaisilla pH – arvoilla permeaattivuo on selkeästi alhaisempi kuin lähestyessä neutraalia pH:ta. Tutkimuksessa huomattiin, että pH vaikuttaa kalvon pintavaraukseen sekä pinnan adsorptiomekanismiin. Kyseisen keraamisen kalvon tapauksessa pH:n ollessa alle 4 kalvon pinta on positiivisesti varautunut ja pinta adsorboi anionisia pinta-aktiivisia aineita jolloin kalvon pinta muuttuu hydrofobiseksi ja vesi ei kulkeudu yhtä hyvin kalvon läpi. Kontaktikulmia ei kuitenkaan artikkelissa kerrota. Kuvassa 9 näkyy pH:n vaikutus vuohon kahdella Carcosep[®] kalvolla. [28]



Kuva 9. Kahdella Carcosep[®] kalvolla mitatut permeaattivuot seitsemässä eri pH:ssa. Lämpötila 25 °C, virtaus 3.4 m/s ja paine-ero 0.35 MPa. [28]

4.3.3 Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosia erittäin happamille liuoksille on tutkittu siten, että ensin liuos on neutralisoitu, joten suoraa tutkimusta viime vuosilta ei ole käänteisosmoosikalvojen käytöstä erittäin happamissa olosuhteissa. Ahn *et al.* (20) ovat tutkineet nitraatin erotusta puolijohteiden valmistuksessa syntyvästä jätevedestä. Jätevesi koostuu eri happoista (typpihappo, fluorihappo ja etikkahappo) ja sitä käytetään syövytysaineena mm. metallien käsittelyssä. Jäteveden pH oli alussa 0.33, mutta käänteisosmoosia varten erittäin hapan jätevesi neutraloitiin mm. natriumhydroksidilla ja lopullinen suodatukseen menevän jäteveden pH oli 4. Käänteisosmoosikalvoina käytettiin Saehan valmistamia polysulfoni ja polyamidi komposiittikalvoja. Lisäksi kalvon pinta päällystettiin anionisella polymeerielektrolyytillä. Nitraattia saatiin eroteltua pelkällä alkuperäisellä kalvolla 87 % ja päällystetyllä kalvolla 95 %. [20]

5 Yhteenveto

Työssä esiteltiin kalvosuodatusta yleisesti ja erityisesti happamissa olosuhteissa, joissa on käytetty mikro-, ultra-, nano- ja käänteisosmoosisuodatuskalvoja. Happamia olosuhteita kestäviä kalvomateriaaleja on esitelty lyhyesti. Lisäksi kartoitettiin tällä hetkellä markkinoilla olevia kaupallisia kalvoja sekä viimeisen kahdeksan vuoden aikana tutkimuksia modifioiduista kalvoista, jotka kestävät erittäin happamia olosuhteita.

Happamissa olosuhteissa kalvoja voidaan käyttää happamien jätevesien puhdistukseen, metallien erottamiseen hapoista sekä happojen kierrätykseen uudelleen prosessissa käytettäväksi. Lyhyempää aikaa kalvoja altistetaan pesukäsittelylle, jolloin pesuaineet voivat olla hyvin happamia (pH 1–2). Hapvoja, esim. typpihappoa, sitruunahappoa, fosforihappoa tai fosfonihappoa, käytetään suolojen aiheuttamien kerrostumien poistamiseen. Vaikka pesuaineilla altistetaankin kalvoa vain lyhyen aikaa, niin pidemmällä tähtäimellä kalvon pitää kestää useita kertoja hapoilla altistamista ja kalvon käyttöikä ei saa lyhentyä happamien pesuaineiden vaikutuksesta. Tärkeintä on kuitenkin kalvon pitkäaikainen käyttöikä sekä kalvon pinnan muuttumattomuus prosessin aikana, jolloin pelkkä kalvon altistaminen pesulle on tässä kohtaa lähes merkityksetöntä.

Viimeisen kahdeksan vuoden aikana on tehty jonkin verran julkaistuja tutkimuksia kalvojen käytöstä happamissa olosuhteissa. Suurin osa näistä tutkimuksista keskittyy suppeasti vain tietyn aineen erottamiseen pH:n jäädessä yli 2. Lisäksi vaikka tutkimuksissa osoitettaisiinkin kalvon soveltuvan tietyn aineen suodatukseen, niin pitempiaikaisia kalvojen altistuksia happamille olosuhteille ei ole tehty ja siten pystytty osoittamaan, että kalvo kestää tehdasmittakaavassa vaikeita olosuhteita ja siten olisi samalla taloudellinen vaihtoehto perinteisille erotusmenetelmille. Muutamassa tutkimuksessa esim. Tannisen (26) ja Dalwanin (17) tutkimuksissa kalvoa on altistettu niin pitkään, että voidaan todeta kyseiset kalvot tehdasmittakaavaan soveltuviksi, vaikka tutkimuksen tekemisen aikana kyseiset kalvot olivatkin vasta kehitysasteella.

Markkinoilla on saatavilla kaupallisia kalvoja, jotka on valmistettu kestäämään erittäin happamia olosuhteita, mutta tieteellisiä julkaistuja tutkimuksia näille kaikille kalvoille ei ole saatavilla. Tutkimuksia tulee lisää, mutta ennen kuin voidaan sanoa, että kalvojen käyttö pitkäaikaisesti, taloudellisesti ja tehokkaasti on mahdollista, joudutaan odottamaan lisää tutkimustuloksia ja mahdollisia uusia erittäin happamiin olosuhteisiin soveltuvia kalvomateriaaleja. Tällä hetkellä näyttää kuitenkin siltä, että jokaiseen prosessiin on testattava kalvot erikseen, jotta löydettäisiin kulloiseenkin prosessiin paras mahdollinen kalvo.

LÄHTEET

1. Sastre, A. M., Pabby, A. K., Rizvi, S. S.H., *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*, Taylor & Francis Group, LLC, 2009
2. Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., *An Introduction to Membrane Science and Technology*, 1st ed., Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 2006
3. Bylund, G., *Dairy Processing Handbook*, Tetra Pak Processing Systems AB, Sweden, 1995, saatavissa: <http://drsani.iauuq.ac.ir/imagesMasterPage/Files/drsani/file/DairyProcessingHandbook.PDF>
4. Koch Membrane, nanofiltration: http://www.kochmembrane.com/sep_nf.html, 11.9.2011
5. Kemira Kemwaterin asiakaslehti Waternet, 1/ 2005, http://www.kemira.com/SiteCollectionDocuments/Media/Publications/Waternet-arkisto/WATERNET105_LOW.pdf, viitattu 12.9.2011
6. Wagner, J., *Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and Hints*, 2nd ed., Osmonics, 2001, saatavissa: <http://www.gewater.com/pdf/1229223-%20Lit-%20Membrane%20Filtration%20Handbook.pdf>
7. John Meunier: Membrane filtration, microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis, <http://www.johnmeunier.com/en/files/?file=980>, viitattu 13.9.2011
8. Berk, Z., *Food Process Engineering and Technology*, 1st ed., Elsevier Inc., 2009, s. 233–251
9. Yacubowicz H., Yacubowicz, J., Nanofiltration: properties and uses, *Filtration & Separation* **42** (2005), s. 16–21
10. Dickenson, T. C., *Filters and Filtration Handbook*, 4th ed., Elsevier Science Ltd, 1997, s. 133–163
11. Vasanth, D., Pugazhenthii, G., Uppaluri, R., *Biomass assisted microfiltration of chromium(VI) using Baker's yeast by ceramic membrane prepared from low cost raw materials*, *Desalination*, **285** (2012), s. 239–244
12. Odian, G., *Principles of Polymerization*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004
13. Cheryan, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 1st ed., Technomic Publishing Company, Inc., 1998
14. Religa, P., Kowalik, A., Gierycz, P., *Effect of membrane properties on chromium(III) recirculation from concentrate salt mixture solution by nanofiltration*, *Desalination*, **274** (2011), s. 164–170

15. BPT Bio Pure Tecnology Nano-Pro™ kalvot, <http://www.bpt.co.il/Modules/Main/Default.aspx?TemplateID=5&PageID=42>, viitattu 30.12.2011
16. Dalwani M., Benes, N.E., Bargeman, G., Stamatialis, D., Wessling, M., *Effect of pH on performance of polyamide/polyacrylonitrile based thin film composite membranes*, Journal of Membrane Science, **371** (2011), s. 228–238
17. Dalwani M., Bargeman, G., Hosseiny, S.S., Boerrigter, M., Wessling, M., Benes, N.E., *Sulfonated poly(ether ether ketone) based composite membranes for nanofiltration of acidic and alkaline media*, Journal of Membrane Science **381** (2011), s. 81–89
18. Ahmad, A. L. ja Ooi, B. S., *A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane*, Chemical Engineering Journal, **156** (2010), s. 257–263
19. Schäfer, A.I., Andritsos, N., Karabelas, A. J., Hoek, E. M. V., Schneider, R., Nyström, M., *Fouling in Nanofiltration*, A. I. Schäfer, T. D. Waite and A. G. Fane. *Nanofiltration – Principles and Applications*. Elsevier Ltd., 2004, s. 169-239
20. Ahn, J.-H., Choo, K.-H., Park, H.-S., *Reverse osmosis membrane treatment of acidic etchant wastewater: Effect of neutralization and polyelectrolyte coating on nitrate removal*, Journal of Membrane Science, **310** (2008), s. 296–302
21. Balanyà, T., Labanda, J., Llorens, J., Sabaté, J., *Separation of metal ions and chelating agents by nanofiltration*, Journal of Membrane Science, **345** (2009), s. 31–35
22. Murthy, Z.V.P. ja Choudhary, A., *Separation of cerium from feed by nanofiltration*, Desalination, **279** (2011), s. 428–432
23. Ortega, L. M., Lebrun, R., Blais, J.-F., Hausler, R., *Removal of metal ions from an acidic leachate solution by nanofiltration membranes*, Desalination, **227** (2008), s. 204–216
24. Ortega, L. M., Lebrun, R., Blais, J.-F., Hausler, R., *Treatment of an acidic leachate containing metal ions by nanofiltration membranes*, Separation and Purification Technology, **54** (2007), s. 306–314
25. Peng, Y., Wang, Y., Yang, Z., Bao, J., Hong, Y., *A two-stage nanofiltration process for reclamation of diosgenin wastewater*, Desalination, **257** (2010), s. 53–57
26. Tanninen, J., *Importance of Charge in Nanofiltration*, väitöskirja, Lappeenranta teknillinen yliopisto, Lappeenranta 2004

27. Decloux, M., Lameloise, M.-L., Brocard, A., Bisson, E., Parmenties, M., Spirarers, A., *Treatment of acidic wastewater arising from the refining of vegetable oil by crossflow microfiltration at very low transmembrane pressure*, *Process Biochemistry*, **42** (2007), s. 693–699
28. Lobo, A., Cambiella, Á., Benito, J. M., Pazos, C., Coca, J., *Ultrafiltration of oil-in-water emulsion with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity*, *Journal of Membrane Science*, **278** (2006), s. 328–334