

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikka

Tutkintotyö

Mikko Mäkelä

KALVOEROTUSMENETELMIEN KÄYTTÖ KEMIANTEOLLISUUDESSA

Työn ohjaaja  
Työn teettäjä  
Tampere 2006

Lehtori Esa Väliäho  
Tampereen ammattikorkeakoulu

## TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikka

Mäkelä, Mikko

Tutkintotyö

Työn ohjaaja

Työn teettäjä

Huhtikuu 2006

Hakusanat

Kalvoerotusmenetelmien käyttö kemianteollisuudessa

37 sivua + 8 liitesivua

Esa Väliäho, lehtori

Tampereen ammattikorkeakoulu, Esa Väliäho

kalvo, kalvoerotus, mikrosuodatus, erotusmenetelmä

### TIIVISTELMÄ

Työn asiasisältö perustuu useisiin alan tietokirjallisuuden ja internet-sivustojen antamiin tietoihin. Teokseen on koottu kalvotekniikan keskeisimmät asiat ja kalvoerotuslaitteiden toimintaperiaatteet.

Kalvotekniikka on laajentunut viime vuosikymmeninä erittäin laajalle eri teollisuuden haaroihin ja siitä on tullut yksi tärkeimmistä erotustekniikoista. Tiukentuneet ympäristö- ja jätevesimääräykset olivat myös osana kalvotekniikan kehitykseen ja yleiseen käyttöönottoon erityisesti kemianteollisuudessa. Kalvotekniikkaa on käytössä useimmilla teollisuudenaloilla. Päivittäin kehitellään uusia tekniikoita ja mahdollisuuksia soveltaa sitä uusiin käyttökohteisiin.

Kalvoerotuksen toimintaperiaate on seuraavanlainen: kalvo toimii suodattimena ja päästää lävitseen vain permeaatin eli aineen, joka otetaan talteen, mutta samalla erottaa epäpuhtaudet ja muut aineet, jotka jäävät kalvon toiselle puolelle. Puoliläpäisevän kalvon molemmin puolin faasina toimii joko kaasu tai neste.

## TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Mäkelä, Mikko Use of Membrane separation in the Chemical Industry

Engineering Thesis 37 pages, 8 appendices

Thesis Supervisor Esa Väliäho Lecturer

Commissioning Company Tampere Polytechnic, Esa Väliäho

April 2006

Keywords membrane, separation, microfiltration, reverse osmosis

### ABSTRACT

This thesis is based on several different nonfiction books and internet sites that have information of membrane separation technology. There's explained the main things and basic principles of membrane separation.

Membrane technology has expanded last decades in many different industry fields and has become one of the main separation systems. Reason for its popularity is often to minimizing environmental problems. The chemical industry is the most growing field in the membrane applications.

Membrane separation process is based on selectively passing one component (permeate) of a stream and not passing through another components (retentate).

## SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO .....	4
1 JOHDANTO.....	6
2 KALVOTEKNIIKAN HISTORIA .....	6
3 KALVOTEKNIIKKAA YLEISESTI .....	8
3.1 Kalvoerotuksen periaate .....	8
3.2 Cross-flow-suodatus .....	9
3.3 Normaalisuodatus .....	10
4 EROTUSMENETELMÄT .....	11
4.1 Käänteisosmoosi.....	11
4.2 Ultrasuodatus .....	12
4.3 Mikro-suodatus .....	13
4.4 Nanosuodatus .....	13
4.5 Elektrodialyysi.....	14
4.6 Pervaporaatio.....	16
4.7 Kaasuerotus .....	16
5 KALVOT.....	18
5.1 Kalvojen rakenne ja materiaalit.....	18
5.2 Symmetriset kalvot.....	19
5.3 Epäsymmetriset kalvot .....	19
5.4 Metalliset ja keraamiset kalvot.....	20
5.5 Nestekalvot.....	20
6 KALVOJEN VALMISTUSTEKNIIKAT .....	21
6.1 Kiinteät symmetriset kalvot.....	21
6.1.1 Solution casting -menetelmä .....	21
6.1.2 Melt pressing -menetelmä .....	23
6.2 Mikrohuokoiset symmetriset kalvot.....	23
6.2.1 Irradiation .....	24
6.2.2 Stretching.....	25
6.2.3 Template leaching .....	25
6.3 Epäsymmetrisien kalvojen valmistusmenetelmät.....	25
6.3.1 Phase inversion -menetelmä .....	26
6.3.2 Kompositio- menetelmä .....	26
6.3.3 Plasma- polymerisointi.....	26

7 MODUULIT .....	27
7.1 Putkimoduulit .....	28
7.2 Levymoduuli .....	28
7.3 Spiraalimoduuli .....	29
7.4 Onttokuitumoduuli .....	30
8 KALVOTEKNIIKAN SOVELLUSALUEET .....	31
8.1 Kemianteollisuus .....	32
8.2 Puu- ja metalliteollisuus .....	32
8.3 Elintarviketeollisuus .....	33
8.4 Muita kalvotekniikan sovellusalueita .....	33
9 TULEVAISUUDENNÄKYMÄT .....	34

## LIITTEET

Jaottelu ajavanvoiman mukaan  
Kalvojenjaottelu  
Esimerkkejä kalvomateriaaleista  
Kalvorakenteita  
Moduuleita  
Sovelluskohteita ultra-, käänteisosmoosi- ja elektrodialyysille  
Kalvotekniikan sovellusalueita  
Kaasuerotuksen tulevaisuudennäkymiä

## 1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena on tutkia kalvotekniikan käyttökohteita ja kalvoerotuksen periaatteita. Kalvoerotus voi tapahtua monella eri erotusmenetelmällä riippuen käyttökohteesta ja erotettavan aineen ominaisuuksista. Kalvotekniikasta on tullut viime vuosikymmeninä erittäin tärkeä osa erotustekniikkaa. Sitä voidaan käyttää puhdistamiseen, kuiva-ainepitoisuuden lisäämiseen ja erotteluun.

Tässä työssä tutkittiin kalvoerotusmenetelmien käyttöä ja soveltuvuutta eri teollisuusalojen, lähinnä kemianteollisuuden erotusmenetelmänä. Kemianteollisuudessa kalvoerotusmenetelmien käyttö keskittyy kaasujen erotukseen ja prosessivesien puhdistamiseen sekä lääketieteen tutkimus- ja parannuskeinoihin.

Lisäksi tarkasteltiin muutamien erotusmoduulien toimintaperiaatteita sekä kalvojen ominaisuuksia sekä valmistusmenetelmiä.

Teollisuudessa kalvotekniikalla on yhä tärkeämpi osa tuotteiden valmistuksessa ja laadun kehittämisessä ympäri maailman. Useimmat juomat ja elintarvikkeet, joita käytämme päivittäin, ovat käyneet läpi jonkinlaisen kalvoerotusprosessin.

## 2 KALVOTEKNIIKAN HISTORIA

Kalvotekniikan katsotaan saaneen alkunsa vuonna 1748, jolloin ranskalainen tiedemies Abbé Nolet teki yksinkertaisia kokeita sian virtsarakoilla. Hän varastoi suolavettä tiiviiseen rakkoon ja upotti tämän vesiastian. Tuloksena oli rakon laajeneminen, koska vesi pääsi kulkemaan kalvona toimineen rakon sisään. Rakon sisällä ollut suolaliuos sen sijaan ei läpäissyt kalvoa ja näin paine rakon sisällä kasvoi. Nolet keksi tälle ilmiölle uuden sanan, osmoosi joka kuvaa tässä tapauksessa veden kulkua kalvon läpi. /1, s. 1-3/

Kokeet ja kalvotekniikan kehitys jatkuivat, mutta vasta 1920-luvun lopulla kalvoja, lähinnä mikrosuodatuskalvoja, valmistettiin laboratoriokäyttöön. Toisen maailman-

sodan jälkeen Euroopassa veden jakelujärjestelmät olivat sortuneet. Puhtaan juomaj- ja käyttöveden saanti oli rajoittunutta, joten tarve suurille vedenpuhdistusmenetelmille oli kiireellinen. Tämä antoi varsinaisen sysäyksen kalvojen teolliselle valmistukselle. Myös erilaisia kaasuerotusmenetelmiä kehitettiin 1940-luvulla lähinnä ydenergia-alalla, uraanin rikastusprosesseihin. Mikro-suodatuskalvotekniikka oli laajentunut muihin polymeereihin, mutta erityisesti tuolloin käytettiin selluloosa-asetaattia. /1, s. 1-3/

1960-luvulla käänteisosmoosin ja elektrodialyyysin teolliset sovellukset yleistyivät ja myöhemmin 1970-luvulla kaupallisille markkinoille tuli ultrasuodatus ja kaasuerotus. 1980-luvulle tultaessa kalvojen valmistusmenetelmät helpottuivat ja valmistuskustannukset laskivat. Nestekalvoerotuksen ja pervaporaation teollinen kehitys ja soveltaminen yleistyivät. Kalvojen luotettavuus kasvoi ja käyttöikä nousi muutamista kuukausista jopa useisiin vuosiin. Nykypäivänä USA ja Japani ovat suurimpia yksittäisiä kalvojen ja kalvotekniikan valmistus- ja kehittäjämaita. Lähes päivittäin keksitään uusia kalvoyhdisteitä ja erilaisia tekniikoita kalvoerotusmenetelmiin. Nykyään erilaisia kalvoerotusmenetelmiä käytetään lähes jokaisessa teollisuuden haarassa. /, s.1-3; 11, s. 10; 4, s.1-3/

Teollisuudessa kalvotekniikalla on yhä tärkeämpi osa tuotteiden valmistuksessa ja laadun kehittämisessä ympäri maailman. Useimmat juomat ja elintarvikkeet, joita käytämme päivittäin, ovat käyneet läpi jonkinlaisen kalvoerotusprosessin. Kaatopaikoilla syntyviä kaasuja voidaan erottaa ja käyttää hyödyksi. Esimerkiksi metaani voidaan ottaa talteen ja sitä voi käyttää polttoaineena kaatopaikan omassa jätteenpolttolaitoksessa. Saudi Arabiassa, Jeddahin kaupungissa puhdistetaan päivittäin yli 20 miljoonaa litraa suolavettä kansalaisten käyttövedeksi ja Ranskassa St Mauricen les Chateauneufin kaupungissa puhdistetaan noin 3 miljoonaa litraa pohjavettä kaupungin käyttöön. /4, s. 1/

### 3 KALVOTEKNIKKAA YLEISESTI

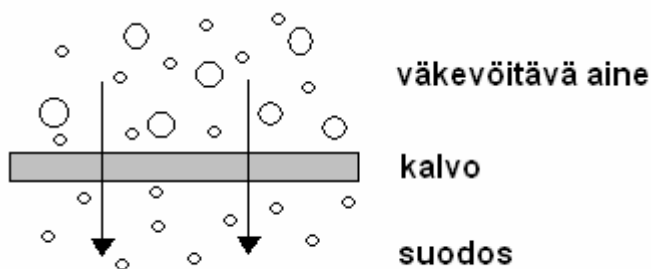
#### 3.1 Kalvoerotuksen periaate

Kalvotekniikasta on tullut viime vuosikymmeninä erittäin tärkeä osa erotustekniikkaa. Sitä voidaan käyttää puhdistamiseen, kuiva-ainepitoisuuden lisäämiseen ja erotteluun. Erottelu tapahtuu paine-, lämpötila-, sähköisen potentiaalieron tai konsentraatioeron avulla. Eräitä sen suureen suosioon johtavia syitä ovat alhainen energian kulutus ja se, että prosessi toimii ilman lisättäviä kemikaaleja – kemikaalit voivat vaikuttaa esimerkiksi ruoan lopulliseen makuun haittaavasti. Tämä on erityisen tärkeä syy, miksi juuri elintarviketeollisuudessa käytetään kalvotekniikkaa. Konventionaalisille erotus- ja puhdistusprosesseille kuten tislauk, haihdutus ja kemiallinen saostus oli keksittävä uusia energiaa ja ympäristöä vähemmän kuluttavia keinoja. Tiukentuneet ympäristö- ja jätevesimääräykset olivat myös osana kalvotekniikan kehitykseen ja yleiseen käyttöönottoon erityisesti kemianteollisuudessa. Joissakin kalvosovelluksissa energian kulutus voi olla vain 1-2 % siitä, minkä konventionaalinen menetelmä kuluttaa. Lisäksi kalvotekniikassa käytetään sähköenergiaa, jonka ympäristöhaitat ovat vähäisiä ja useissa tapauksissa prosessin jätevedet voidaan puhdistaa uudelleen käytettäväksi. Huuhteluviesistä voidaan ottaa talteen arvokkaita aineita, joita voidaan hyödyntää uudelleen, näin parannetaan tuottavuutta. /3, s. 28-29; s. 8,13,51/

Kalvoerotusprosessi on melko helppo asentaa jo laitoksessa toimivaan prosessiin ja se on helppo automatisoida. Lisäksi tilantarve on pieni, ja toiminta on yksinkertaista. Kalvotekniikka on yleisnimeke monelle erilaiselle erotusprosessille, mutta kaikille niille on yhteistä se, että niissä käytetään kalvoja suodattimina. Kalvoerotuksen toimintaperiaate on hyvin yksinkertainen: kalvo toimii suodattimena joka esimerkiksi päästää lävitseen puhtaan veden, mutta samalla erottaa epäpuhtaudet ja muut aineet jotka jäävät kalvon toiselle puolelle. Huokoisen puoliläpäisevän kalvon molemmin puolin faasina toimii joko kaasu tai neste. Kalvoteknisissä erotusprosesseissa lopputuloksena on aina kaksi eri jaettyyppiä: väkevöity jae ja suodos. Väkevöityvän jakeen suurimolekyyliset aineet eivät läpäise kalvoa ja ne poistetaan rejektinä eli konsentraattina. Joissain tapauksissa rejekti voidaan hyödyntää laitoksen muissa



prosesseissa. Kuva 1 havainnollistaa miten vain suodos eli permeaatti joka sisältää pienempiä molekyyliä läpäisee kalvon. Kalvoja on prosessissa yleensä kymmeni-  
tään varmistamassa haluttua lopputulosta /12, s.1; 3, s. 28-29; 11, s. 8,13,51/ .



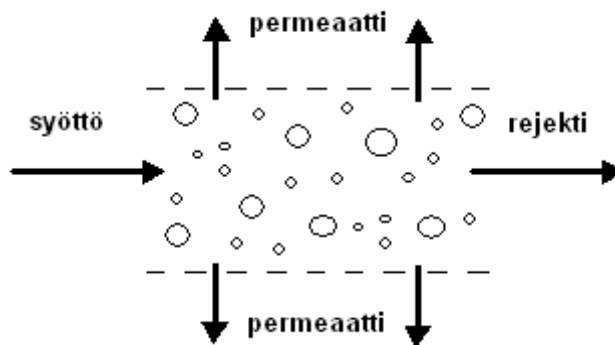
**Kuva 1 Kalvoerotuksen periaate**

Kalvoerotuksen syötön ajavana voimana on kalvotekniikasta riippuen paine-ero (ultrasuodatus ja käänteisosmoosi), jännite-ero (elektrodialyysi), kaasujen osapaine-ero (kaasuerotus) tai pitoisuusero (dialyysi). Kalvon läpi kulkevaa virtausta mitataan vuoarvona ( $l/m^2/h$ ), josta käytetään myös nimikettä läpäisevyys. Yleisesti käytössä on kaksi erilaista virtausjärjestelyä: cross-flow -suodatus ja dead end -suodatus. /11, s.11/

### 3.2 Cross-flow-suodatus

Poikittaisvirtaussuodatus eli cross-flow- uodatus on käytetyin erotusmenetelmä, kun prosessivesi on tarkoitus kierrättää. Cross-flow-suodatusta sovelletaan käänteisosmoosissa, ultrasuodatuksessa, nanosuodatuksessa ja mikrosuodatuksessa. Suurin osa syötöstä kierrätetään uudelleen ja tästä johtuu prosessin vaatimat energiakulut, koko prosessi on paineistettava. Prosessivesi eli syöttö virtaa yhdensuuntaisesti kalvoon nähden. Syötön virtausnopeus on varsin korkea. Tällä tavoin pyritään kontrolloimaan kalvon pinnalle syntyvän kakun kerrostumaa, joka johtaa kalvon tukkeutumiseen. Kovasta virtauksesta johtuen osa kiintoaineesta kulkeutuu myös uudelleen kiertoon. Tukkeutumis- ja likaantumisolmiötä (fouling) pyritään vähentämään poikittaisvirtauksella ja säätelemällä virtausnopeutta. Silti aika ajoin

suodatuslaitteisto on huolellisesti puhdistettava. Puhdistus suoritetaan takaperin huuhtelulla tai kemiallisella pesulla. Kuvassa 2 on esitetty cross-flow-suodatuksen periaate. Syöttövirta kulkee poikittain puoliläpäisevään kalvoon nähden jolloin vain pienimolekyyliset partikkelit läpäisevät sen. Permeaatti kulkeutuu jatkokäsittelyyn ja rejekti kierrätetään huolellisesti uudelleen, mutta joissakin tapauksissa se poistetaan jätteenä.

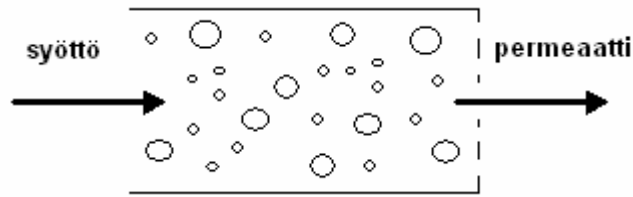


**Kuva 2 Cross-flow-suodatuksen periaate**

Cross-flow-suodatus on aikojen saatossa kehittynyt erittäin tarkaksi ja luotettavaksi erotusmenetelmäksi. Sitä käytetään mm. jäteveden puhdistuksessa, lääke- ja bioteknologiassa sekä ruoka- ja juomateollisuudessa. / 5 /

### 3.3 Normaalisuodatus

Dead end -suodatuksessa eli normaalisuodatuksessa syöttövesi puristetaan paineen avulla puoliläpäisevän kalvon läpi. Jotkin kiintoaineet ja komponentit eivät läpäise kalvoa vaan jäävät sen toiselle puolelle. Tämä riippuu kalvon huokoisuudesta eli sen kyvystä pidättää erikokoisia kappaleita. Jatkuvalle paineella tuleva syöttö aiheuttaa ajan mittaan kalvon tukkeutumista. Tällöin nesteen on yhä vaikeampi läpäistä selektiivinen kalvo, jolloin se on puhdistettava. Puhdistus tapahtuu hydraulisesti, kemiallisesti tai fyysisesti. Kuva 3 osoittaa, miten suodatus tapahtuu. / 5 /

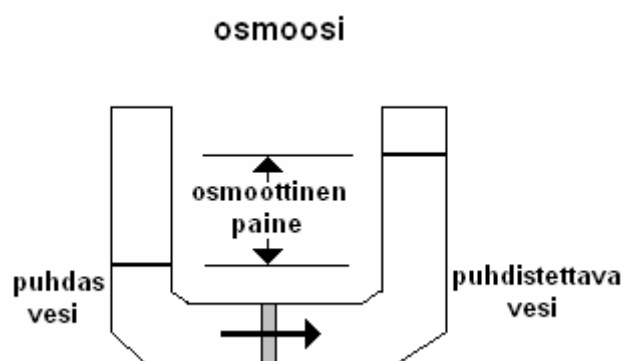


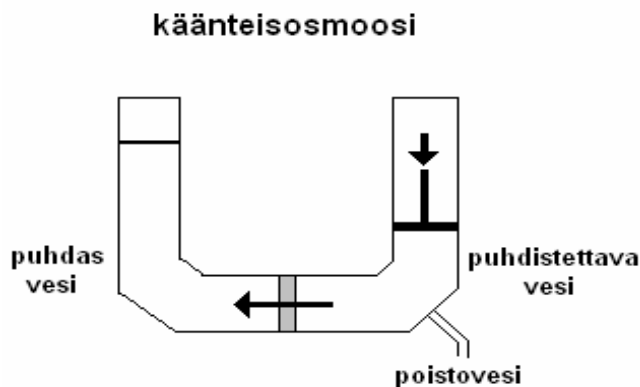
Kuva 3 Dead end - suodatuksen periaate

## 4 EROTUSMENETELMÄT

### 4.1 Käänteisosmoosi

Osmoosin toiminta perustuu siihen, että puhdas vesi pyrkii kulkemaan puoliläpäisevän kalvon läpi väkevämmälle puolelle. Tämä aiheuttaa väkevämmälle puolelle paineen, ja tätä ilmiötä kutsutaan osmoosiksi. Käänteisosmoosi (reverse osmosis, RO) on nimensä mukaisesti käännetty prosessi. Ulkopuolelta tuotu paine (2 MPa – 10 MPa) kohdistetaan väkevämmän liuoksen puolelle ja näin pyritään ylittämään osmoottinen paine. Aineensiirto pysähtyy, kun osmoottinen paine ja nestepintojen hydrostaattinen paine ovat samat. Prosessi pakotetaan toimimaan toisin päin ja sitä kutsutaan käänteisosmoosiksi. Erittäin tiheän kalvon painepuolelle jää suurimolekyyliset aineet, jotka poistetaan rejektinä ja selektiivisen kalvon läpi kulkeutuu vain pienimolekyyliset aineet kuten vesi. Käänteisosmoosimenetelmällä voidaan vesiliuoksista poistaa orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä kuten liuenneita suoloja, vettä ja etanolia. Kuvassa 4 havainnollistetaan osmoosin- ja käänteisosmoosin eroa. /1, s. 191; 11, s. 13/





**Kuva 4** Osmoosin ja käänteisosmoosin toimintaperiaatteet

Käänteisosmoosimenetelmä on eniten käytetty meriveden suolanpoistomenetelmä. Arviolta 30 % meriveden suolanpoistosta tapahtuu käänteisosmoosilla, suurimpien laitosten kapasiteetti on 20 000 – 300 000 m<sup>3</sup> / vuorokausi. Makean veden valmistus ja elintarviketeollisuus ovat suurimpia käänteisosmoosin käyttökohteita. /5, s. 191; 11, s. 13; 13/

## 4.2 Ultra-suodatus

Ultra-suodatus (ultrafiltration, UF) ja käänteisosmoosi ovat toiminnaltaan hyvin samantapaisia menetelmiä. Käänteisosmoosissa erotettavien aineiden molekyylipaino on alle 10 000, kun taas ultra-suodatusmenetelmässä välillä 10 000 – 500 000. Ultra-suodatuksessa käytetään huokoisia ja hinnaltaan edullisempia kalvoja kuin käänteisosmoosisuodatuksessa, jossa kalvot ovat tiiviitä ja hinnaltaan huomattavasti kalliimpia. Kalvon ollessa huokoisempi voidaan kohtuullisella paineella (5 bar) aikaansaada tarvittava nestevirtausmäärä. Sekä käänteisosmoosi- ja ultra-suodatuksessa käytetään pääasiassa neljää erityyppistä laitetta: putki-, levy-, spiraali- ja ontto-kuitumoduuleja. /3, s. 23; 10, s. 1-2/VI; 11, s. 14/

Pääasiassa ultra-suodatukset tehdään cross-flow-tekniikalla ja vain harvat yksiköt käyttävät dead end -menetelmää. Steriilin veden valmistus esimerkiksi laboratorio-käyttöön on yksi dead end -menetelmän käyttökohteita. Ultra-suodatus on erittäin luotettava ja toimiva erotusmenetelmä. Sen eduksi voidaan laskea myös liuosten konsentroidin väkevöinti- ja kuljetuskustannusten pienentämiseksi sekä arvokkaiden aineosasten talteenotto uudelleenkäyttöä varten. Talteenotto prosessit ovatkin ultra-

suodatuksen painopisteinä. Yleisempiä ultrasuodatuksen käyttöaloja ovat elintarviketeollisuus, erityisesti maitojalosteiden valmistus. /3, s. 23; 10, s. 1-2/VI; 11, s. 14/

### 4.3 Mikro-suodatus

Mikro-suodatusta (microfiltration, MF) käytetään silloin, kun suuremmat kuin 0.1 mm ainesosat on poistettava nesteestä. Menetelmässä käytettyjen mikro-suodattimien huokokset ovat niin pieniä, että ne pystyvät pidättelemään mikro-organismeja. Nämä niin sanotut filtterit ovat kertakäyttöisiä. Mikro-suodatuksella voidaan poistaa liuoksista haitallisia bakteereja kuten esimerkiksi erittäin pieni bakteeri nimeltä *Pseudomonas diminuta*. Suodatusmenetelmä onkin käytössä biologisen jätevedenkäsittelyssä. Usein mikro-suodatusjärjestelmä on asennettu prosessilinjaan esikäsittelyyn nesteitä ennen nano- tai käänteisosmoosimenetelmiä. Esikäsittely on erittäin tärkeä toimenpide, koska kalvojen tukkeutuminen häiritsee erotusprosessia. Syöttövedestä erotetaan suodattamalla kovat ja terävät partikkelit jo ennen kuin se päästetään mikro-suodatusprosessiin. /6, s. 6-1, 6-2/

Mikro-suodatusmenetelmää voidaan käyttää myös osana muita erotusmenetelmiä. Tehokkaan mikro-suodatuksen avaintekijöitä ovat kalvon yhtenäinen ja tasainen huokosten koko, huokosten tiheys ja aktiivisen kerroksen paksuus. Mikro-suodatusta käytetään edellä mainittujen kohteiden lisäksi myös juomien ja lääkeaineiden kylmästerilisaatioon ja hedelmämehun, viinien ja oluen puhdistamiseen. Vettä puhdistettaessa ei ole tarpeellista lisätä lainkaan klooria. /6, s. 6-1, 6-2/

### 4.4 Nano-suodatus

Nano-suodatuksen (nanofiltration, NF) kehitykseen panostettiin lähinnä 1990-luvulla ja tänä päivänä sitä käytetään lähinnä juomaveden puhdistuksen osaprosessina ja veden pehmentämiseen. Sillä erotetaan nimensä mukaisesti yhden nanometrin kokoisia aineita. Teollisuusprosesseissa nano-suodatus soveltuu erityisten komponenttien kuten väriaineiden poistoon. Nano-suodatus toimii paineen avulla, ja sen käyttö perustuu erotettavien aineiden molekyylikokoon. Erotusmenetelmää voidaan

käyttää niinkin alhaisella paineella kuin 50 – 150 psig (n. 0,4 – 1 MPa) ja silti voidaan suodattaa esimerkiksi jo kohtuullisen puhtaasta vedestä vielä suolaa pois. /1, s. 229; 2, s.22/

Kaliforniassa on yleisesti kotitalouksissa käytössä nanosuodatusjärjestelmiä. Puhdistusjärjestelmän voi asentaa helposti vaikka tiskipöydälle tai tiskialtaan alle kuten kuvassa 5 on esitetty. Spiraalimoduuli tarvitsee ainoastaan normaali paineen jota muutenkin käytetään hanasta tulevissa vesijohtovesissä. Tässäkin erotusmenetelmässä kalvot saavat aikaan erotuksen ja tekniikka on pääosin tarkoitettu poistamaan suolaisia yhdisteitä orgaanisista yhdisteistä, mutta voidaan soveltaa myös muihin tarpeisiin. Muita nanosuodatuksen käyttökohteita ovat nitraattien ja raskaiden metallien poisto sekä kasvisuojeluaineiden poisto pohjavedestä. /1, s. 229; 2, s.22/

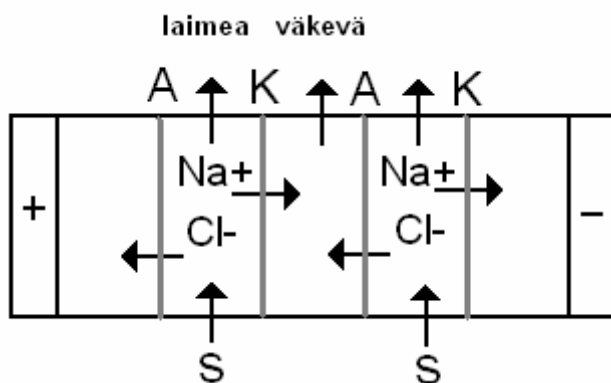


**Kuva 5 Kotitaloussuodatin**

## 4.5 Elektrodialyysi

Elektrodialyysin (electrodialysis, ED) toiminta perustuu sen kykyyn erottaa ioneja neutraaleista liuoksista. Sähkövirta kuljettaa ioneja ja puoliläpäisevillä kalvoilla estetään osittain ionien kulku. Elektrodialyysimenetelmässä on käytössä kaksi erilaista kalvoa. Kationikalvon läpi pääsee vain positiivisesti varautuneet kationit ja anionikalvon läpi vain negatiivisesti varautuneet anionit, neutraalit molekyylit eivät

läpäise kalvoja lainkaan. Suolat hajoavat veteen liuetessaan kationeiksi ja anioneiksi. Kationi- ja anionikalvot rajoittavat ns. köyhtymistilan johon suolapitoinen syöttöliuos johdetaan. Kalvot siis erottavat keruutilan ja syöttötilan. ”Ulkoisen tasavirtalähteen vaikutuksesta negatiivisesti varautunut elektrodi (katodi) vetää puoleensa syöttöliuoksessa olevia kationeja, jotka kulkevat sähköisen vetovoiman vaikutuksesta kationivaihtokalvojen läpi ns. keruuliuostilaan” /6/. Sähköisen anodin vaikutuksesta vastaavasti anionit läpäisevät anionivaihtokalvon ja kulkeutuvat keruutilaan. Väkevöitynyt keruuliuos poistetaan prosessista yleensä rejektinä ja syöttöliuostilassa oleva laimentunut syöttöliuos menee jatkokäsittelyyn. Kuva 6 osoittaa ED-menetelmän toimintaperiaatteen. /3, s. 23-25; 11, s. 30; 6, s. 8-18/

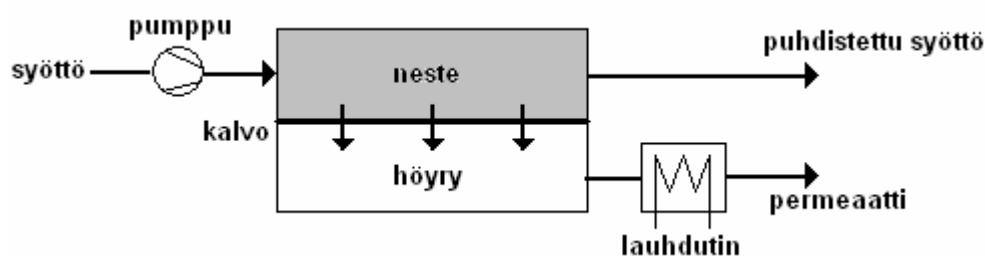


Kuva 6 Elektrodialyysin periaate. K kationikalvo, A anionikalvo ja S syöttö

Elektrodialyysissa tapahtuvaa fouling-ilmiötä voidaan ennaltaehkäistä suodattamalla liuos ennen elektrodialyysiprosessiin syöttämistä. Vaihtamalla virran suuntaa tietyllä taajuudella ja kalvoja ajoittain pesemällä taataan toimiva prosessi ilman tukkeutumisia. Alunperin elektrodialyysi kehitettiin suolan poistoon suolaisista liuoksista, erityisesti meriveden suolaisuuden poistamiseksi. Esimerkiksi Kuwaitissa valmistetaan suolaa kaupalliseen käyttöön merivedestä elektrodialyysimenetelmää hyväksi käyttäen. Juomakelpoisen veden valmistaminen on edelleen yksi tärkeimmistä ED- menetelmän sovelluksista. Myös muita suuremman luokan teollisuussovelluksia on käytössä kuten höyrykattilan veden valmistus, happamuudenpoisto heidelmämehuista ja kemianteollisuuden tuotteiden kuten lääkeaineiden ja polymeeriemulsioiden suolanpoisto. /3, s. 23-25; 6, s. 8-18; 9, s. 1/XII/

## 4.6 Pervaporaatio

Pervaporaatioon (pervaporation, PV) liittyy olennaisena osana faasin muutos, kalvon läpäissyt aine höyrystyy permeaattipuolelle joutuessaan. Ajavana voimana toimii höyrystymispaine-ero syötön ja permeaattipuolen höyrin välillä. Yleensä läpäisy aiheutetaan systeemissä olevalla alipainepumpulla. Teollisuuskäytössä alipainepuolella höyry jäädytetään ja näin aiheutetaan höyrin tiivistyminen joka aiheuttaa samalla alipainetta. Tämän jälkeen se poistetaan nesteenä. Prosessi on hyvin samankaltainen kuin käänteisosmoosissa, molemmissa tarkoituksena on pienimolekyylisten seosten fraktiointi. Kuvassa 7 on esitetty pervaporaation toimintaperiaate. Pervaporaatiota käytetään muun muassa poistamaan vettä konsentroidusta alkoholista ja pieniä määriä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä saastuneesta vedestä. /1, s. 355/



Kuva 7 Pervaporaation periaatekuva

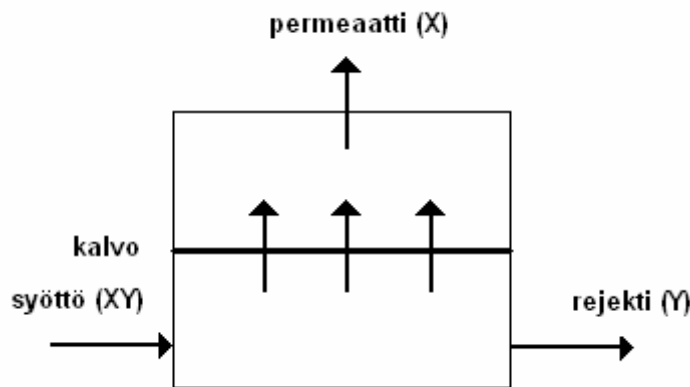
## 4.7 Kaasuerotus

Nimensä mukaisesti kaasuerotuksessa (gas separation, GS) erotetaan esimerkiksi jokin tietty kaasu pois muista kaasuista tai nesteistä. Erotusprosessi on myös hyvin samankaltainen kuin muissa edellä mainituissa menetelmissä ja sitä on myös pidetty yksinkertaisimpana erotusmenetelmänä. Puoliläpäisevän kalvon läpi kulkeutuu tässä tapauksessa kaasuseoksen komponentteja. Kaasun erotus tapahtuu sille ominaisella diffuusionopeudella eli nopeudella, jonka kaasu käyttää kulkeutuakseen toisen aineen läpi. /6, s. 3-1/

Kaasuerotuksen toimintamalli voisi olla yksinkertaistettuna esimerkiksi seuraavanlainen: paineistettu kaasuseos XY syötetään erotusprosessiin, jossa kaasun kom-

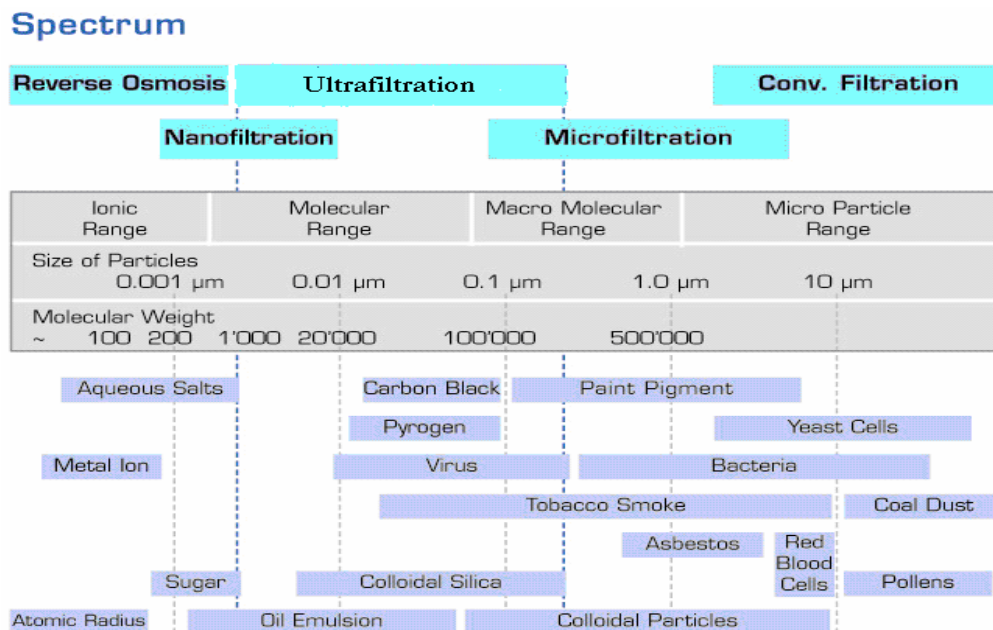


ponentit joutuvat kosketuksiin selektiivisen kalvon kanssa. Tämän jälkeen haluttu kaasu X läpäisee kalvon, kun taas kaasu Y ei läpäise kalvoa vaan poistuu prosessista rejektinä. Permeaattipuolelta kaasu X ohjataan jatkokäsittelyyn. Usein permeaattikaasun puhdistus on tehtävä useamman kerran, jotta kaasusta saataisiin tarpeeksi puhdasta. Kuva 8 havainnollistaa kaasuerotusprosessin toimintaperiaatteen. /6, s. 3-1/



**Kuva 8 Kaasuerotusprosessi**

Kaasuerotuksen suurimpia teollisuuden sovellusalueita ovat vedyn erottaminen typestä, metaanista tai hiilestä sekä hapen tai typen erottaminen ilmasta. Puhdas, erotettu kaasu on arvokkaampaa, kuin esimerkiksi kahden eri kaasun seos, koska puhdasta kaasua voidaan helpommin jatkojalostaa ja muokata tarpeisiin sopivaksi. Nykyään lähes kaikissa kemianalan tehtaissa on jonkinlainen kaasuerotin. Liitteissä 1 ja 2 on esillä taulukot eri erotusmenetelmien ominaisuuksista ja jaottelusta sekä kuvassa 9 on muutaman eri menetelmän vertailuasteikko. /6, s. 3-1/



Kuva 9 Vertailuasteikko

## 5 KALVOT

### 5.1 Kalvojen rakenne ja materiaalit

Kalvotekniikan tärkein osa on itse kalvo, koska sen käyttäytymisestä ja toimivuudesta riippuu prosessin lopputulos. Suodatuskalvoja voidaan valmistaa niin epäorgaanisista aineista kuten lasi ja metalli tai orgaanisista materiaaleista kuten polymeereistä, liitteessä 3 on esimerkkejä kalvomateriaaleista ja liitteessä 4 on esillä kalvorakenteita. Kalvojen valmistusmenetelmiä on useita ja niin kalvojen kuin valmistusmenetelmien kehitys kasvaa jatkuvasti. Tärkeimpiä asioita laadukkaasti kalvon valmistuksessa on tasainen huokoisuus ja huokosten reikäkoko. Kalvojen pakkaus vaihtelee yleensä välillä 100 nm ja 1 mm. Muita kalvolle asetettuja laatuvaatimuksia ovat tasainen pintarakenne, kemiallinen ja mekaaninen kestävyys, lämpökestävyys ja fouling-ilmiön hyvä hallinta. Kalvomateriaalin valintaan vaikuttavat myös valmistuskustannukset /2, s. 11, 13/.

Nykyään lähes kaikki kalvot valmistetaan useammasta kuin yhdestä materiaalista, ja ne voivat olla symmetrisiä tai epäsymmetrisiä. Materiaalien pinta voi olla hydrofobinen tai hydrofiilinen ja pinta voi myös olla neutraali tai varautunut. Nämä ovat

seikkoja jotka vaikuttavat reaktioihin väkevöitävän liuoksen komponenttien ja kalvon välillä. Kalvot voidaan valmistaa myös metallista tai ne voivat olla myös keeramisia tai nestemäisiä. Kalvot jaetaan yleensä huokoisuuden perusteella kolmeen eri ryhmään: huokoisiin (porous) ja mikrohuokoisiin (microporous) sekä tiheisiin (dense, non-porous). Taulukossa 1 on esitetty kunkin ryhmän kalvojen ns. reikien koko. Kalvotyyppi valitaan tulevaan käyttökohteeseen kokemukseräisen tiedon kautta ja nykyään lähes kaikkiin erotus tarpeisiin löytyy valmiiksi sopiva kalvotyyppi. Kuitenkin esimerkiksi lääketieteen käyttöön valmistetaan aika ajoin spesifisiä kalvoja /8, s. 110-112; 2, s. 11, 13/

**Taulukko 1 Kalvotyyppien reikien koko / 9, s. 13/.**

Kalvotyyppi	Reiän koko (µm)
Huokoinen	1,0 - 0,005
Mikrohuokoinen	0,005 - 0,001
Tiheät	0,001 - alle

## 5.2 Symmetriset kalvot

Symmetriset kalvot (isotropic, isotrooppiset) voivat olla joko tiheitä tai huokoisia ja niiden rakenne sekä koostumus ovat yhtenäiset. Tiheät, ei-huokoiset kalvot ovat harvoin käytössä, koska käytännössä näiden kalvojen paksuudet saavat erotusprosessissa aikaan liian hitaan läpäisevyyden eli vuon. Laboratoriokäytössä ne ovat lähinnä havainnollistamassa kalvojen käyttäytymistä. Mikrohuokoiset symmetriset kalvot ovat laajalti käytössä varsinkin mikrosuodatuksessa. /1, s. 90/

## 5.3 Epäsymmetriset kalvot

Epäsymmetriset kalvot (anisotropic, asymmetric, anisotrooppiset) on rakennettu useista kerroksista. Jokaisella kerroksella on erilainen rakenne ja kestävyysominaisuudet. Tyypillinen epäsymmetrinen kalvo on sellainen, jossa päällimmäisenä on

ohut, tiheä kerros jota tukee paljon paksumpi mikrohuokoinen kerros. Tiheä ja ohut selektiivinen kerros mahdollistaa korkean läpäisevyyden. Mikrohuokoinen kerros antaa myös mekaanista kestävyyttä kalvolle. Pintakerros saa aikaan erotuksen ja on tärkein este kalvon läpi kulkevalle virtaukselle. Epäsymmetriset kalvot ovat hyvin pitkälti syrjäyttäneet symmetriset kalvot johtuen siitä, että epäsymmetrisillä kalvoilla vuo on paljon suurempi. /1, s. 89; 6, s. 1-10/

#### **5.4 Metalliset ja keraamiset kalvot**

Metalliset ja keraamiset kalvot voivat olla joko symmetrisiä tai epäsymmetrisiä. Nämä eroavat polymeerikalvoista siinä, että niiden valmistustavat ovat hyvin erilaiset. Metalliset kalvot ovat yleensä palladium-pohjaisia ja niitä käytetään lähinnä erotettaessa vetyä. Palladiumin kanssa voidaan käyttää esimerkiksi tantaalia tai vanadiinia, jotka ovat paljon halvempia kuin palladium. /1, s. 128-129/

Sekä metallikalvot, että keraamiset kalvot ovat hyvin kalliita valmistaa. Metallikalvo on erittäin ohut ja se varmistaa suuren läpäisevyyden jo huoneen lämmössä. Keraamisia kalvoja käytetään lähinnä ultra-, ja mikrosuodatuksessa ja niitä valmistetaan titaanista, alumiinista ja silikaattioksidoista. Ne ovat kemiallisesti kestäviä ja säilyttävät rakenteensa korkeissakin lämpötiloissa, joissa polymeeriset kalvot eivät enää ole toimintakykyisiä. Nämä ominaisuudet mahdollistavat sen laajan käytön biotekniikassa, elintarvike- ja lääketieteellisyydessä. Ne kestävät myös rajumpaa käsittelyä kuten kuumahöyry- ja liuotinpuhdistusta. /1, s. 128-129/

#### **5.5 Nestekalvot**

Nestekalvojen selektiivinen muuri on itse nestefaasi, joka sisältää erotettaviin aineisiin liukenemattomia kantajayhdisteitä esimerkiksi hopeasuolaliuoksia. Nämä kantajayhdisteet tarttuvat haluttuun komponenttiin ja kuljettavat sen kalvon läpi. Kantajayhdiste myös lisää sen kuljetusnopeutta kalvon läpi. Nestekerros on imeytetty huokoiseen rakenteeseen joka on tavallisemmin valmistettu polypropeenista, sellu-

loosa-asetaatista tai polysulfonista. Nestefaasi pysyy huokosissa kapillaarivoimien vaikutuksesta vaikkakin erittäin suurille paineille kohdistettuna neste saattaa poistua. Nestekalvoilla läpäisevyys on moninkertainen ja erotuskyky paljon suurempi kuin polymeerikalvoilla. Epästabiilisuus on nestekalvojen heikkous, ja käyttöikä jää muutamiin kuukausiin. /10, s. 23-24 /

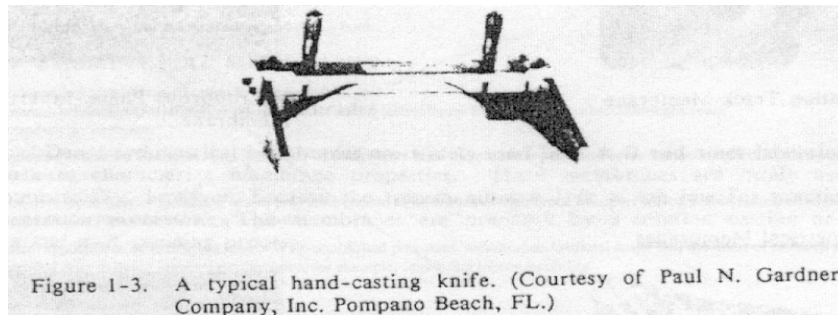
## **6 KALVOJEN VALMISTUSTEKNIIKAT**

### **6.1 Kiinteät symmetriset kalvot**

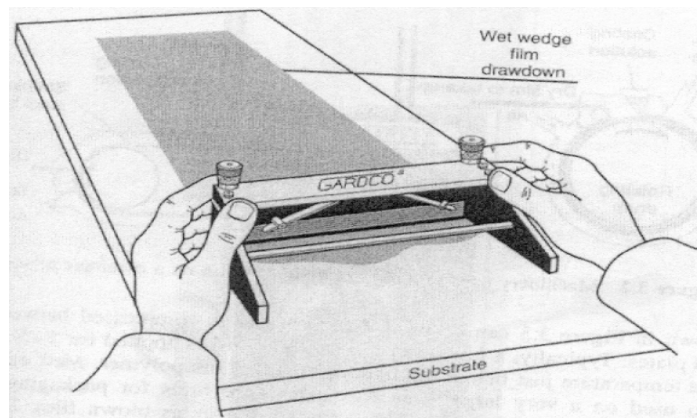
Lähinnä laboratoriokäytössä olevat kiinteät symmetriset kalvot valmistetaan joko solution casting tai melt pressing –menetelmillä. /6, s. 3-1/

#### **6.1.1 Solution casting -menetelmä**

Solution casting- menetelmä on eräänlainen valutekniikka, jossa polymeeriliuos kaadetaan tasaiselle alustalle ja teräksisellä valuveitsellä tasoitetaan ohueksi levyksi. Kuvissa 10-11 on tyypillisiä levitysveitsien periaatekuvia. Kun seos on levitetty alustalle, sen annetaan kuivua ja siitä haihtuu liuosta pois jättäen jäljelle ohuen ja tasaisen polymeerikalvon. Korkean kiehumispisteen omaavat liuokset ovat epäsoivia tälle menetelmälle, koska ne vaativat pitkän haihtumisaajan. Näille aineille on olemassa oma tekniikka. Kuvassa 12 on esitelty puristussylinteri. Siinä liuos puristetaan sylinterin reunoille ja annetaan haihtua. Haihtumisen jälkeen sylinterin sisään jää tiheä kalvo. Pyörivän sylinterin sisään on asetettu muovinen reunus, joka voidaan poistaa sen sisältä. Keskipakovoima pyrkii työntämään liuoksen sylinterin seinille jolloin tuore liuos pakotetaan kalvon pintaan. Tämä menettelytapa johtaa siihen, että haihtumaton aines kertyy pinnalle. Tapahtuman seurauksena syntyy nopea haihtuminen, jopa kymmenkertainen verrattuna edellä mainittuun valutekniikkaan. Tällä menetelmällä voidaan tuottaa kalvoja suhteellisen haihtumattomista liuoksista. /1, s. 89; 6, s. 1-3/



**Kuva 10** Valuveitsi



**Kuva 11** Levityslaitte

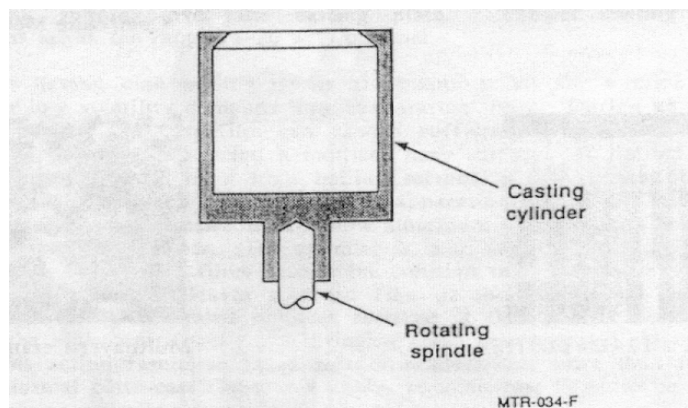


Figure 1-4. Schematic of a spin-casting mold. (From Kaelble.)

**Kuva 12** Pyörivä sylinteri ja muotti

### 6.1.2 Melt pressing -menetelmä

Monia polymeerejä ei voida valmistaa kalvoiksi valutekniikalla, joten on käytettävä esimerkiksi melt pressing -menetelmää. Menetelmässä polymeeri puristetaan suurella paineella 2000 – 5000 psi (n. 10 – 30 MPa) kahden tasaisen ja kuumennetun levyn väliin. Polymeeri on puristuksissa 1 – 5 minuuttia juuri sen sulamispisteen yläpuolella. Usein lämmitettyjen levyjen ja polymeerin väliin on asetettu esimerkiksi teflonfolio joka estää polymeerin tarttumisen levyihin. Kuvassa 13 on tyyppilinen puristuslaite. /6, s. 1-3, 1-6/

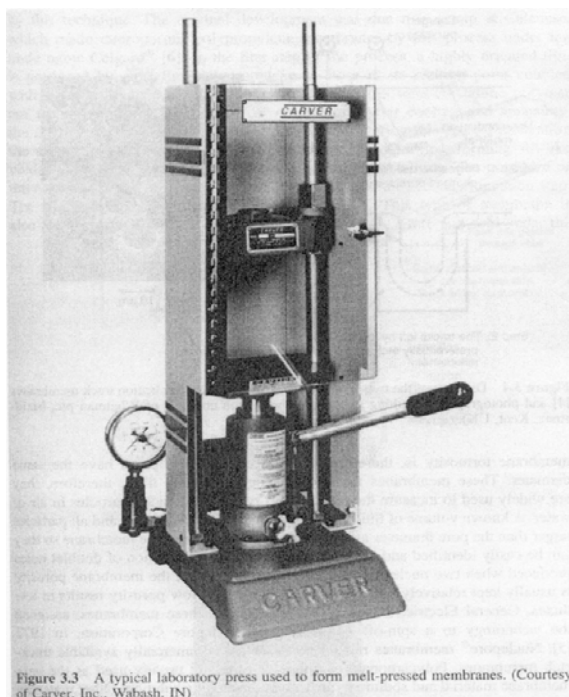


Figure 3.3 A typical laboratory press used to form melt-pressed membranes. (Courtesy of Carver, Inc., Wabash, IN)

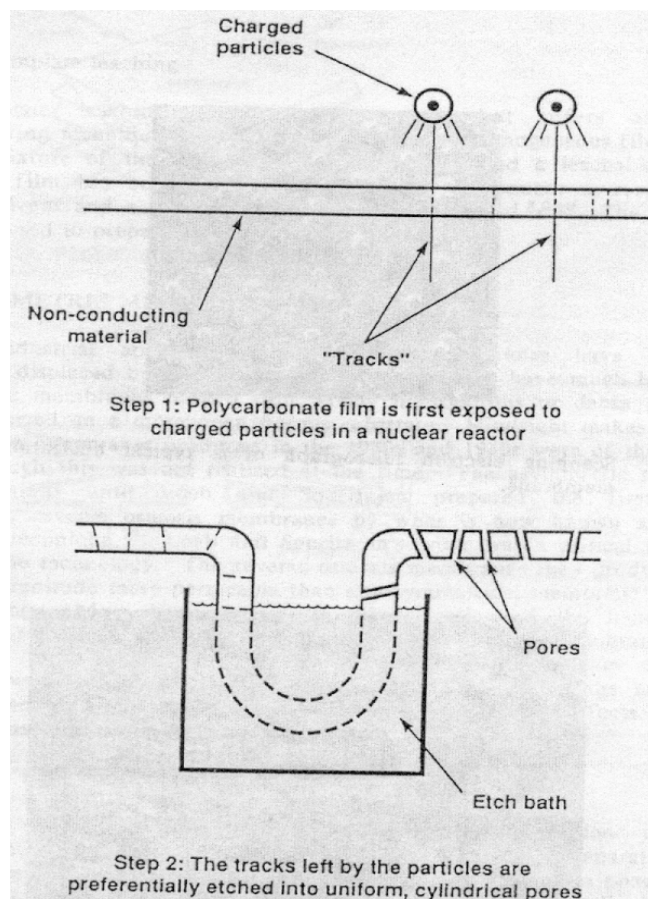
**Kuva 13 Puristuslaite**

### 6.2 Mikrohuokoiset symmetriset kalvot

Mikrohuokoisten kalvojen toteuttamiseksi on kehitetty useita erilaisia menetelmiä. Näistä eniten käytössä olevia on irradiation, stretching ja template leaching. Seuraavaksi tarkastellaan näitä kolmea menetelmää tarkemmin. /6, s. 1-6/

## 6.2.1 Irradiation

Irradiation- eli säteilytysmenetelmässä on kaksi vaihetta, joista ensimmäisessä vaiheessa polymeerikalvo pommitetaan varautuneilla partikkeleilla. Partikkelit kulkeutuvat ohuen kalvon läpi ja rikkovat polymeeriketjuja muodostaen erittäin pieniä jälkiä. Toisessa vaiheessa kalvo upotetaan syövyttävään hauteeseen, jossa vain partikkeleiden jättämät jäljet syöpyvät ja muodostavat näin huokosia. Menetelmää havainnollistetaan kuvassa 14. Huokosten koko määräytyy syövytysajasta ja niiden lukumäärä riippuu ajasta, jossa kalvo on säteilylle altistuneena. Säteilytystekniikkaa käytetään sellaisille polymeereille, joita ei voida käyttää solution casting -menetelmässä, kuten nailon, polypropeeni ja polyeteeni. /6, s. 1-6/



Kuva 14 Säteilytysmenetelmä



## 6.2.2 Stretching

Mikrohuokoisia kalvoja voidaan valmistaa myös venyttämällä. Stretching- eli venytysmenetelmä on monivaiheinen prosessi, jossa kalvo ensin tuotetaan ekstruusiolaitteella. Polymeeriä kuumennetaan lähelle sen sulamispistettä ja jäähdytetään nopeasti, tämä vaihe toistetaan muutaman kerran. Jäähdytyksen jälkeen kalvoa venytetään noin 300 prosenttia alkuperäisestä mitastaan. Venytys tekee kalvon rakenteen kristallimaiseksi ja kalvolle muodostuu viiltomaisia aukkoja. /6, s. 1-6/

## 6.2.3 Template leaching

Template leaching- eli uuttomenetelmä on eräs tapa valmistaa isotrooppisia mikrohuokoisia kalvoja, mutta menetelmä ei ole kuitenkaan laajalti käytössä. Homogeeninen kalvo valmistetaan halutusta polymeeristä ja uuttokelpoisesta komponentista. Kun sekoitus on valmistettu, siitä poistetaan uutettava komponentti sopivalla liuotimella. Näin jäljelle jää mikrohuokoinen kalvo. /6, s. 1-10/

## 6.3 Epäsymmetrisien kalvojen valmistusmenetelmät

Epäsymmetriset kalvot, jotka on valmistettu yhdestä materiaalista, rakentuvat niin, että reikien ja huokosten koko vaihtelee eri kalvokerroksissa. Tällaista menetelmää kutsutaan myös Loeb- Sourirajan tekniikaksi. Muilla tekniikoilla tuotetut epäsymmetriset kalvokerrokset ovat usein valmistettu monista eri materiaaleista ja niillä on jokaisella ominaisuutensa. Yleisimmät epäsymmetristen kalvojen valmistusmenetelmät ovat faasin vaihto-menetelmä, kompositio-menetelmä ja plasma polymerisointi. /1,s. 96/

### 6.3.1 Phase inversion -menetelmä

Phase inversion -menetelmää käytetään epäsymmetrisien kalvojen valmistamiseen, ja se onkin tärkein epäsymmetrisien kalvojen valmistusmenetelmä. Kyseisessä tekniikassa polymeeriliuos puristetaan suulakkeiden läpi tai valetaan tasaiselle alustalle ja näin saadaan aikaan ohut polymeerikerros. Muodostunut kerros kuivataan ilmalla ja kastetaan kylmään vesihauteeseen. Kalvo muuttuu geelimäiseksi, jonka jälkeen se lämpökäsitellään noin 80-90 °C asteessa. Tämän jälkeen kalvo kuivataan liuoskäsittelyllä, jossa kalvorakenteeseen jäänyt vesi korvautuu liottimella ja lopuksi kalvorakenteista haihdutetaan ylimääräiset liuokset pois. Joissakin faasinvaihtomenetelmissä monivaiheinen liuotinkäsittely voidaan jättää kokonaan pois. Faasin vaihto- tekniikassa kalvon pinnalle syntyy ohut ns. nahka, joka määrää kalvon eri ominaisuudet. /10, s. 20-21; 11, s. 16/

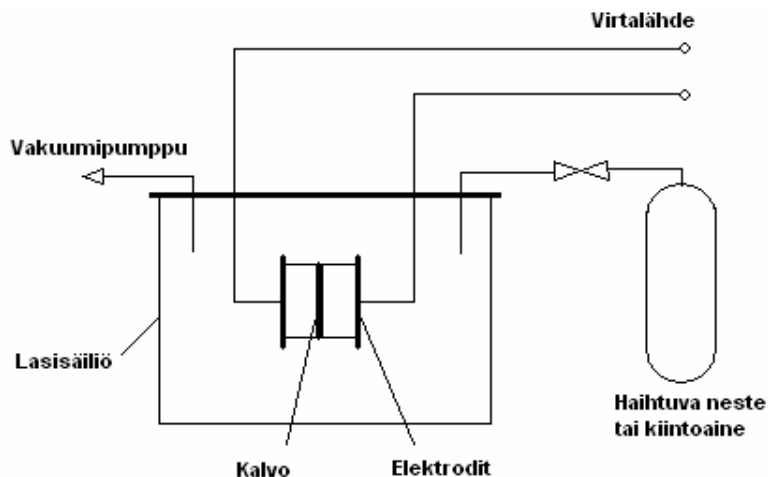
### 6.3.2 Kompositio- menetelmä

Kompositiokalvojen valmistus tapahtuu niin, että ensiksi reaktiivinen esipolymeeri kuten polyamiini johdetaan mikrohuokoisen tukikalvon huokosiin. Amiinipitoinen tukikalvo upotetaan vesihauteeseen, jossa on jokin reagenssi esimerkiksi happokloridi (acid chloride). Hauteessa amiini ja happo reagoivat keskenään, aineiden rajapinnassa, jolloin muodostuu verkkomainen ja tiheä kalvokerros. Todella ohut kalvokerros on alle 0,1 µm, ja sen selektiivisyys on erittäin korkea. /11, s. 1-19, 1-22/

### 6.3.3 Plasma- polymerisointi

Erittäin monipuolinen tapa muokata kalvon pintaa on plasmakäsittely. Plasma koostuu ioneista, elektroneista, fotoneista ja neutraaleista atomeista tai molekyyleistä. Plasma polymerisoinnissa kalvon pinnalle luodaan suojaava ja sähköeristetty filmikerros. Plasmakalvo tuotetaan kuvan 15 mukaisella laitteistolla. Tyypillisesti plasmaa alkaa kehittyä noin 2 – 50 MHz:n taajuudella ja plasmakokeessa jokin inertti

kaasu, kuten helium, altistetaan 50 – 100 millitorrin (7 – 13 kPa) paineeseen. Seuraavassa vaiheessa muodostuva höyry altistetaan 200 – 300 millitorrin (25 – 40 kPa) loppupaineeseen ja nämä olosuhteet pidetään aineista riippuen 1 – 10 minuutin ajan. Tässä ajassa muodostuu ultraohut kalvo plasmakentässä olevan kalvonäytteen pinnalle. Plasmakalvoja ei ole juurikaan käytössä. /6, s. 1-24/



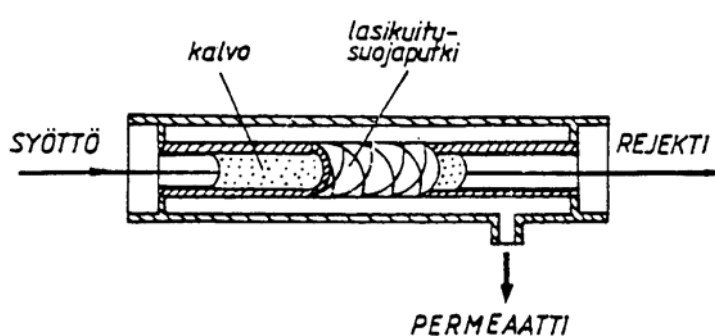
Kuva 15 Periaatekuva plasmalaitteistosta /7, s. 1-25/

## 7 MODUULIT

Eri teollisuuden alat vaativat erotuslaitteiltaan (moduuli) monia eri ominaisuuksia. Taloudellisuus ja laitteen asennettavuus sekä tilaratkaisut ovat avainasemassa. Moduulin erotuskyky ja toimivuus erilaisissa prosesseissa ovat tekijöitä jotka on otettava huomioon ennen laitteiden hankintaa. Toimivuuden kannalta luotettavuus ja fouling- ilmiön hallinta ovat tärkeimpiä ominaisuuksista. Moduulilaitteita ja kalvoerotusratkaisuja on kehitetty monien vuosikymmenien ajan ja oletettavasti kaikkiin mahdollisiin erotustarpeisiin on saatavilla oma laitteisto. Kalvoerotuksen osalta putki-, levy-, spiraali- ja onttokuitumoduulit ovat käytetyimmät laiteratkaisut nykypäivän teollisuudessa. Liitteessä 5 on esillä muutamia moduulilaitteita. /1, s. 139/

## 7.1 Putkimoduulit

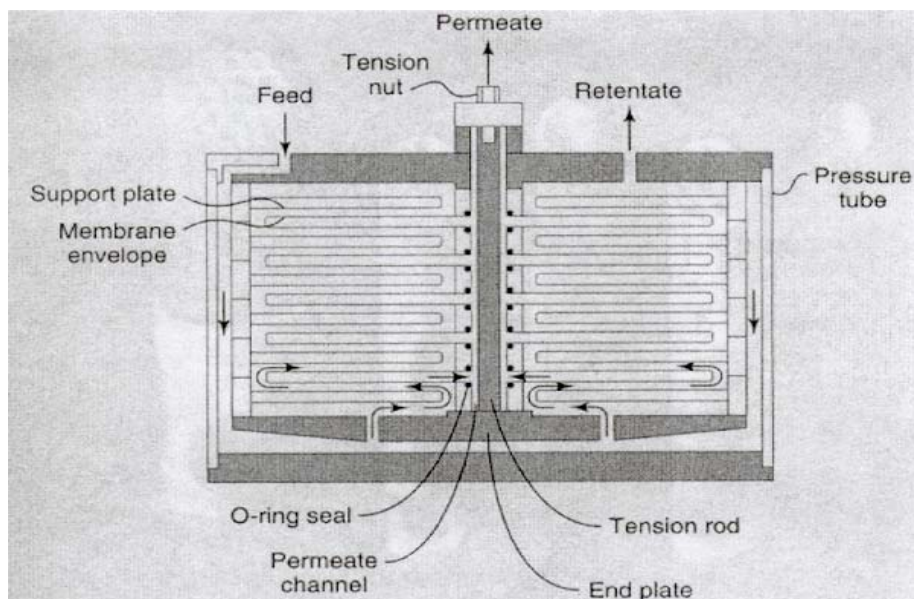
Putkimoduulin kalvo on valettu putken muotoiseksi ja sen ympärille on asetettu tukiputki. Tukiputki on rei'itetty, ja se voi olla valmistettu esimerkiksi lasikuidusta tai teräksestä. Putken halkaisija on tavallisemmin 25 mm ja sen pituus noin 3000 mm jolloin kalvopinta-alaa kertyy noin  $0,2 \text{ m}^2$ . Korkeapaineinen syöttövirta (2-4 m/s) ohjataan putkeen ja putken sisällä permeaatti läpäisee kalvon ja huokoisen tukirakennemateriaalin. Tämän jälkeen permeaatti kulkeutuu omalla painollaan keräilyputkeen ja jatkokäsittelyyn. Putkimoduuli sopii kiintoainetta sisältäville ja hyvin viskoottisille aineille. Moduulissa on useita putkia. Näin neste kiertää sarjassa. Putkimoduulin etuihin lukeutuu helppo puhdistettavuus ja sen käyttöikä on varsin pitkä. Kuvassa 16 on putkimoduulin periaatekuva. /11, s. 20/



Kuva 16 Putkimoduuli

## 7.2 Levymoduuli

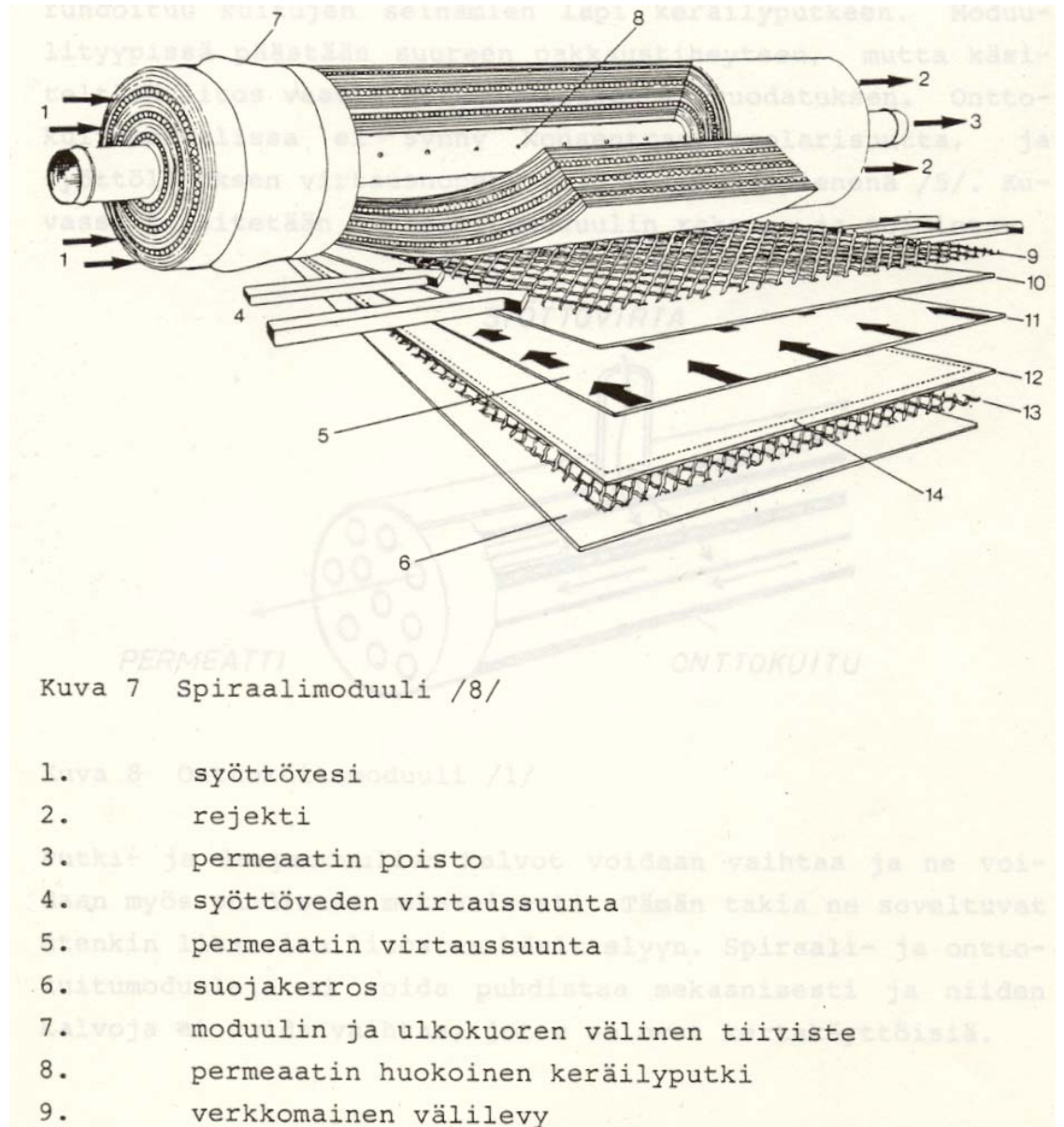
Levymoduuli koostuu useista levyistä, jotka voivat olla joko pystyssä tai päällekkäin. Levyjen välissä oleva virtaustila on yleensä alle 1 mm ja levymoduulia käytettäessä tulee syöttöliuos aina esisuodattaa johtuen virtauskanavan kapeudesta. Rakenteensa takia syöttöliuoksen virtausnopeus on pidettävä alhaalla. Tämä aiheuttaa sen, että kalvoa läpäisemätön aine konsentroituu kalvon pinnalle. Kalvot pakataan hyvin tiheäksi paketiksi ja näin ollen koko moduulin viemä tila on varsin pieni. Myös levymoduulin valmistustekniikka on yksinkertainen ja sitä on verrattu levylämmönvaihtajan toimintaperiaatteeseen. Levymoduuleja on yleisesti käytössä esimerkiksi meijeriteollisuudessa. Kuvassa 17 on levymoduulin periaatekuva. /11 s. 21/



Kuva 17 Levy-moduuli

### 7.3 Spiraalimoduuli

Levy- ja spiraalimoduulien ominaisuudet ovat lähes samanlaiset. Spiraalimoduulin kääretorttumainen rakenne on saatu aikaan niin, että kahden verkkomaisen virtausohjaimen väliin asetetaan kalvo ja tämän jälkeen se asennetaan moduuliputken sisään. Verkkomainen rakenne aiheuttaa turbulenttista virtausta joka tehostaa erotusta. Prosessissa syöttö ohjataan kalvopintojen väliin, josta permeaatti kulkeutuu kokoajaputkeen ja poistuu sitä kautta jatkokäsittelyyn. Spiraalimoduulien laitekoot ja suodatusmäärät vaihtelevat varsin paljon laitteesta ja sen käyttökohteesta riippuen. Spiraalimoduulia (kuva 18) käytettiin lääketeollisuudessa alun perin keino-  
munuaisena, mutta oli tarkoitettu lähinnä käänteisosmoosierotukseen. /11, s. 22/

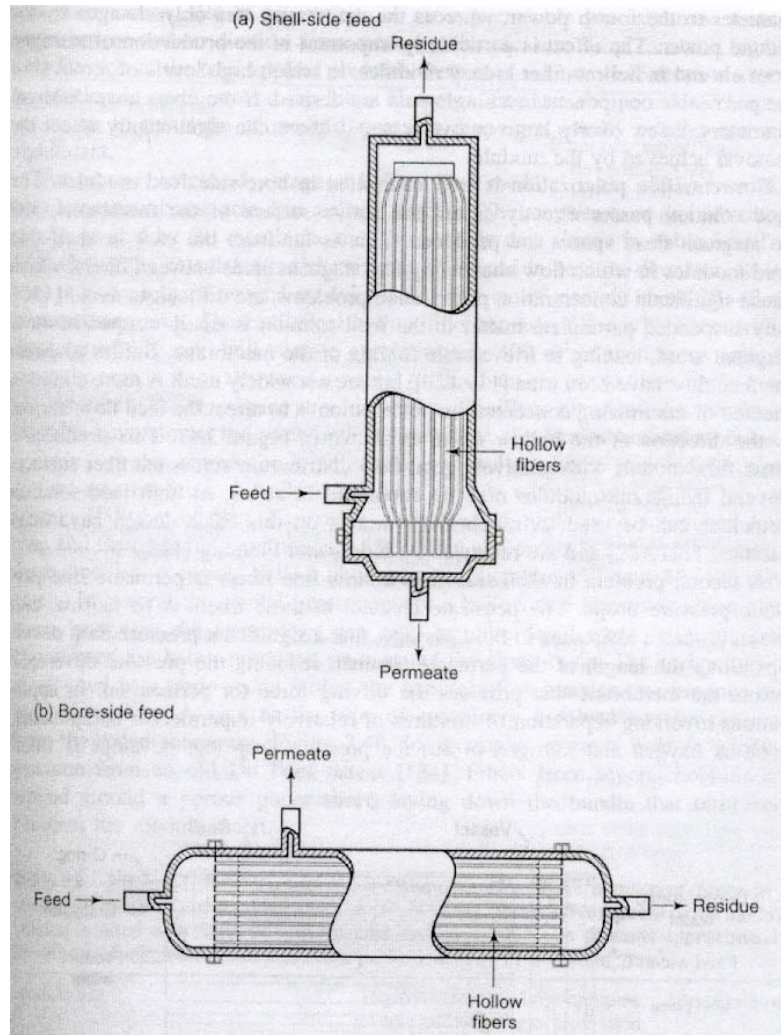


Kuva 18 Spiraalimoduuli

## 7.4 Onttokuitumoduuli

Tuhansista millimetrin murto-osan paksuisista kalvokuiduista koostuva onttokuitumoduuli (kapillaarimoduuli) sopii ainoastaan puhtaille nesteille eli laitetyyppi vaatii liuoksen perusteellisen esisuodatuksen. Niitä käytetään yleisemmin puhtaiden kaasujen ja vesien valmistukseen. Kalvokuidut asennetaan putkivaipan sisälle kimpuiksi ja syöttövirta lasketaan kuitujen väliseen tilaan. Permeaatti kerääntyy seinämien läpi keräilyputkeen, josta se kulkeutuu jatkokäsittelyyn. Moduulissa ei tapahdu

konsentraatiopolaarisuutta joten syöttö voidaan pitää kohtuullisen rauhallisena. Onttokuitu- ja spiraalimoduulit ovat kertakäyttöisiä, koska niitä ei voi pestä mekaanisesti ja ne heitetään tukkeuduttuaan pois. Kuvassa 19 on onttokuitumoduulin periaatekuva /11, s. 23/.



Kuva 19 Päädyistä ja kyljestä syötettävät onttokuitumoduulit

## 8 KALVOTEKNIIKAN SOVELLUSALUEET

Seuraavassa tarkastellaan yleisellä tasolla kalvotekniikan sovellusalueita eri teollisuuden alojen tärkeimpien ja yleisimpien käyttökohteiden näkökulmasta. Kalvoerotustekniikka on vakiinnuttanut asemansa lähes kaikilla teollisuuden aloilla ja uusien käyttökohteiden mahdollisuuksia tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti. Liitteissä 6 ja 7 on esillä muutamia kalvotekniikan sovellusalueita.

## 8.1 Kemianteollisuus

Kemianteollisuudessa ympäristönsuojelun vaatimukset ovat lisänneet kalvotekniikan käyttöä, mutta myös prosessiaineiden kierrätys ja tätä kautta aiheutuvat kustannussäästöt ovat osasyitä sen yleistymiseen. Kemianteollisuudessa kalvoerotuksen ensisijaisena käyttökohteena on, kuten lähes kaikilla aloilla, kaasujen ja jätevesien puhdistus. Näiden menetelmien käytöllä on suuri painoarvo ympäristön päästöjen kuormituksen kannalta. Arvokkaat aineet voidaan ottaa talteen ja käyttää hyödyksi uudelleen tai muissa prosesseissa. Kemianteollisuudessa useat erotukset tapahtuvat kaasufaasissa ja näin ollen kaasuerotuslaitteistot ovat hyvin yleisessä käytössä kemianteollisuudessa. /1, s. 3/

Eräs erittäin tärkeä sovellusalue on lääketiede. Ihmishenkiä pelastavia keino- munuaisia ja tekohengityskoneita on yleisessä käytössä ympäri maailman. Esimerkiksi yli 800 000 ihmistä käyttää keino munuaista ja tähän mennessä yli miljoona ihmistä on voitu pelastaa sydänleikkauksella, jossa keuhkojen toimintaa säätelee hengityslaite (keinotekoinen keuhko). Laite pumppaa happea vereen ja näin pitää keuhkot toiminnassa leikkauksen aikana. /1, s. 3/

## 8.2 Puu- ja metalliteollisuus

Puunjalostusteollisuudessa kalvoerotus on pääosin keskittynyt sellu- ja paperiteollisuuteen ja niiden jätevesien ja jätelipeän käsittelyyn. Paperikoneiden suljettu vesikierto puhdistetaan, lähinnä käänteisosmoosilla tai ultrasuodatuksella, sinne kertyneistä kemikaaleista. Selluteollisuuden valkaisuprosesseissa syntyvät jätevesipäästöt ovat myös keskeisempiä käyttökohteita. Valkaisuvedestä voidaan poistaa UF-suodatuksella lähes kaikki väriaineet. /11, s. 37, 40 /

Metalliteollisuudessa kalvoerotusta käytetään pääosin leikkuu- ja jäähdytysnesteiden erotteluun. Nämä nesteet ovat pääasiallisesti öljyemulsioita, ja ne luokitellaan ympäristöjätteeksi. Erotusprosessissa öljyemulsio on väkevöitävä noin 60 %:n öljypitoisuuteen, jonka jälkeen öljyrejeki poltetaan ja permeaatti on tarpeeksi puhdasta



viemäriin johdettavaksi. Mahdollisuuksista ja rajoitteista johtuen tällaisten jäteainesten puhdistaminen suoritetaan usein siihen erikoistuneen laitoksen toimesta. Pienillä teollisuusyksiköillä ei aina ole mahdollisuutta omaan puhdistusmenetelmään, joten jäteaineet kerätään säiliöihin jotka toimitetaan jätteenkäsittelylaitokseen. Myös raskasmetallien ja maalipigmenttien talteenotto ja uudelleen käyttö ovat eräitä kustannussäästötekijöitä, joita kalvoerotuksella saadaan aikaan. /11, s. 37, 40/

### 8.3 Elintarviketeollisuus

Elintarviketeollisuuden laaja kiinnostus kalvoprosesseja kohtaan johtuu lähinnä siitä, että erotus voi tapahtua alhaisessa lämpötilassa. Tällä tavoin lämpökäsittelyä kestävämmät aineet ovat kalvotekniikan ansiosta helposti väkevöitävissä ja vielä ilman faasimuutosta. Lisäksi sen hyviin ominaisuuksiin lasketaan se, että erotuksessa ei tarvitse käyttää lisäkemikaaleja jotka voivat aiheuttaa virheitä elintarvikkeiden lopulliseen makuun. Panimoteollisuudessa tuotteista voidaan poistaa haitalliset väriaineet sekä prosessijätevedet voidaan puhdistaa tehokkaasti. Nämä ovat eräitä esimerkkejä kalvotekniikan sovelluksia. Kalvoerotus on korvannut haihdutustekniikan elintarviketeollisuudessa lähes kokonaan. Meijeriteollisuus on suurin kalvotekniikkaa käyttävä elintarviketeollisuuden osa. Eräitä kalvoerotuksen alueita meijereissä ovat suolanpoisto herasta ja prosessivesistä sekä herasta erotettavien proteiinien poisto. /11, s. 34-37/

### 8.4 Muita kalvotekniikan sovellusalueita

Suolanpoisto merivedestä ja sen valmistaminen kulutusvedeksi on eräitä hyvin yleisiä sovelluskohteita esimerkiksi Arabimaissa ja USA:ssa. Lisäksi pesuloiden ja kirjapainojen jätevedet (pesuaine, painoväriaineluos) puhdistetaan ja mahdollisuuksien mukaan permeaatti voidaan käyttää uudelleen. Tekstiiliteollisuudessa kalvotekniikkaa käytetään värjäysprosessin jätevesien sekä pesuvesien käsittelyssä. Kaasuero-  
tuksesta voidaan erikseen mainita, että sitä käytetään

- happamien kaasujen poistossa
- kaasuseosten kuivatuksessa
- vedyn erotuksessa

- typen ja hapen rikastuksessa ilmasta
- hiilivetyjen fraktioinnissa.

Maailmalla on jatkuvasti kehitteillä uusia sovellusmalleja eli niin sanottuja pilot-malleja. Pilot-malli on kehityslaboratorioissa valmistettu pienoisversio tulevasta prosessista. On taloudellisesti kannattavaa testata prosessia ensin pienessä mitta-kaavassa ja sitten vasta rakentaa täysimittainen laitosratkaisu. /11, s. 42-44/

## 9 TULEVAISUUDENNÄKYMÄT

Kalvoerotustekniikka on kehittynyt kovaa vauhtia varsinkin viimeisen 10 vuoden aikana. Myös innostus kehittää uusia menetelmiä ja ratkaisuja on antanut kalvotekniikalle mahdollisuuden kilpailla muiden erotusmenetelmien kanssa markkinoilla. Kalvomenetelmien suosio on noussut ja ominaisuudet ovat parantuneet sekä valmistus- ja käyttökustannukset ovat laskeneet. Moduulien sekä kalvojen laatu ja käyttöominaisuudet ovat sitä luokkaa, että ne täyttävät monien eri sovellusalojen vaatimukset. Laitteiden ja etenkin kalvojen käyttöikä on pidentynyt sekä laitteiden puhdistusmahdollisuuden parantuneet. Parempien tutkimus- ja kehityslaitteiden valmistus on johtanut entistä laadukkaampien ja spesifioitujen kalvojen syntymiseen. Uusia ja entistä laadukkaampia laitteita ja kalvoja kehitetään joka päivä.

Tulevaisuuden suuriin haasteisiin lukeutuu laite- ja energiakustannusten alentaminen. Kustannusten alentaminen mahdollistaisi monien pientenkin laitosten käyttää kalvoerotustekniikkaa ja näin osaltaan säästää ympäristöä. Kustannukset ovat suurin kynnys siirtyä kalvoerotustekniikkaan. Laitteiden itsensä takaisinmaksuaikaa olisi myös lyhennettävä. Vaikka kalvot ovat tehokkuudeltaan noin 100 kertaa parempia kuin 20 vuotta sitten, silti niiden kehitys ja kilpailu valmistajien kesken kasvaa vuosi vuodelta. Seuraavaksi tarkastellaan eräiden kalvoerotusmenetelmien tulevaisuudennäkymiä.

### **Käänteisosmoosi**

Käänteisosmoosin käyttöalueita tulee olemaan entistä voimakkaammin ultrapuhdetaan veden valmistus lääke- ja elektroniikkateollisuuden tarpeisiin. Myös niin sanottujen kolmansien maiden veden suolanpoistolaitosten määrä tulee kasvamaan. Laitekohdittaiset parannukset, jotka vähentäisivät kalvojen tukkeutumista eli fouling- ilmiötä ja helpottaisivat puhdistamista, ovat tutkijoiden suurimpia haasteita. /1, s. 231/

### **Ultrasuodatus**

Ultrasuodatuksen vaikein ongelma on ollut ja tulee olemaan kalvojen fouling-ilmiö. Tässä asiassa ei ole tapahtunut edistystä viimeisen 20 vuoden aika. Keraamiset kalvot eivät ole niin alttiita tukkeutumiselle, kuin polymeerikalvot, mutta ne ovat hinnaltaan moninkertaisesti arvokkaampia. On myös esitelty uudenlainen värähtelevä moduuliyksikkö, mutta senkin käyttöönotossa esteenä on liian korkea hinta. Laitteiden hinnat on ehkä ainoa suurenluokan este ultrasuodatussystemien laajemmalle käytölle. /1, s. 272/

### **Mikrosuodatus**

Mikrosuodatuksen päämarkkinat keskittyvät kierrätettävien niin sanottujen suodatuskasettien valmistukseen. Näitä suodattimia tarvitsee erityisesti lääke- ja mikroelektroniikkateollisuus. Mikrosuodatusjärjestelmien kysyntä ja markkinat ovat nousujohteisia. Potentiaalisia markkinoita ovat bakteerien kontrollointi käyttövedessä ja mahdolliset laajentumiset elintarviketeollisuudessa. /1, s. 299/

### **Elektrodialyysi**

Elektrodialyysin tutkimustyö on noussut joka vuosi noin 15 % siitä, kun se tuli teolliseen käyttöön 1970- luvulla. Elektrodialyysin pääkäyttöalueina tulee olemaan edelleen suolanpoisto vedestä ja lääketeollisuuden tuotteista sekä konsentroidun suolaisen säilöntäveden valmistus. /1, s. 422/

### **Kaasuerotus**

Kaasuerotustekniikka olisi näillä näkymin keskittymässä luonnonkaasujen prosessointiin ja tutkimiseen sekä hapen rikastamiseen ilmasta. Kaasuerotuksella on ollut ja tulee olemaan vankka suosio eri teollisuudenalojen erotusmenetelmänä. Markkinoiden laajeneminen riippuu täysin siitä miten kalvojen ominaisuuksia voidaan tulevaisuudessa parantaa. Liitteessä 8 on esillä kaasuerotuksen nykytilanne ja tulevaisuuden näkymiä. /1, s. 349/

### **Pervaporaatio**

Tänä päivänä pervaporaatiotekniikan markkinat ovat suppeat ja sen kilpailukyky vaatimaton. Pervaporaatiotekniikan laajenemismahdollisuudet ovat kuitenkin lähinnä elintarviketeollisuuden aromien ja makujen talteen ottamisessa. Tulevaisuudessa kysyntä ja markkinat mahdollisesti laajenevat juuri elintarviketeollisuuden piirissä, kun todellinen tarve ja kehittäjien kiinnostus kohtaavat. /1, s. 389/

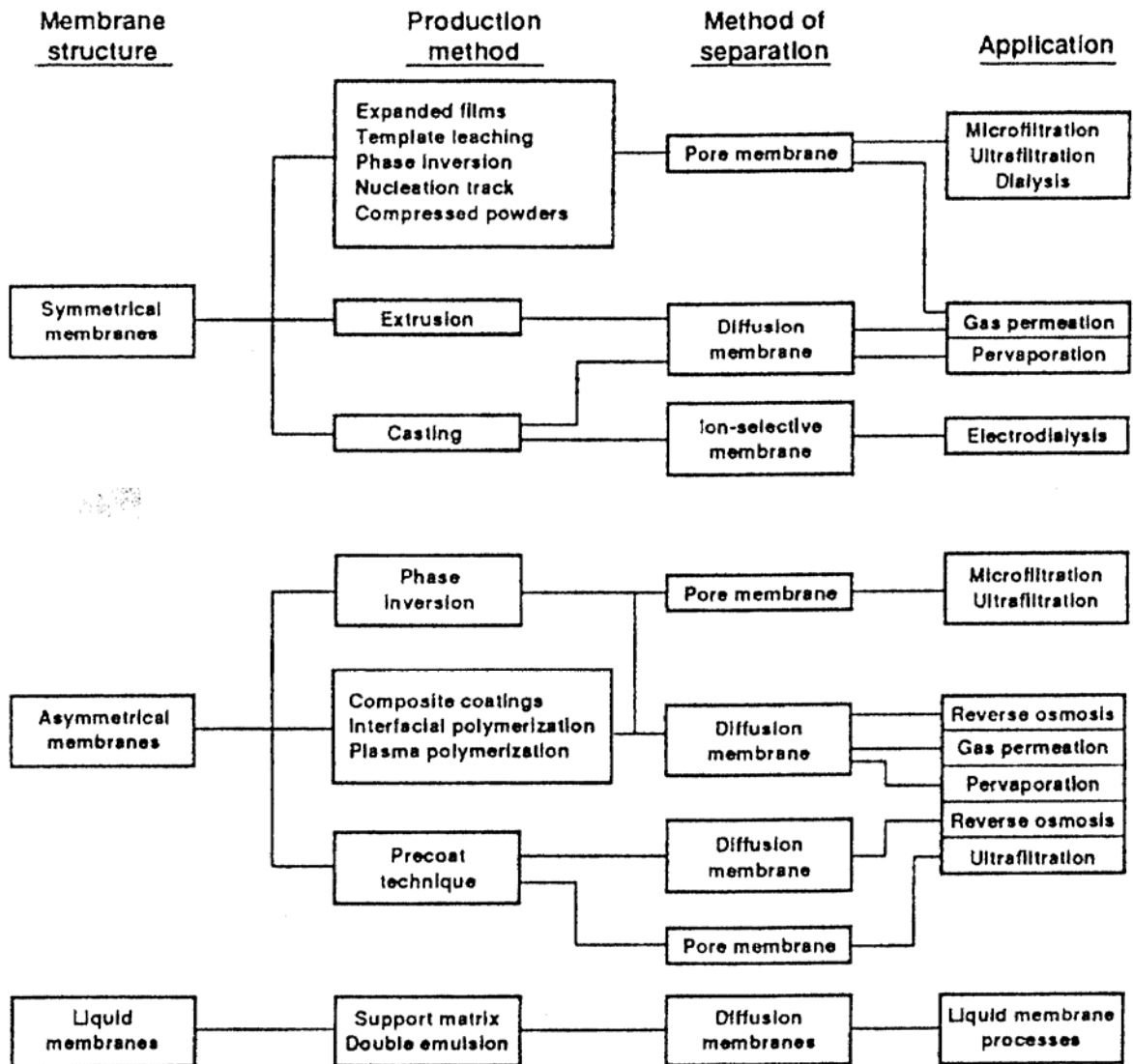
## LÄHTEET

1. Membrane Technology and Applications; Richard W. Baker. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, II pianos
2. Yleiset Kalvotekniikat; Jukka Bastman, Flow Unit TMI, luentomateriaali, 1994
3. Erotustekniikat, Energian käyttö ja Sovellusalueet; Anita Halonen, Imatra Voima Oy tutkimus- ja kehitysyksikkö, 1990
4. School of Chemical Engineering, J.A. Howell, University of Bath, UK
5. Separation Process Technology; Jimmy L. Humphrey, George E. Keller II, McGraw- Hill Companies, 1997
6. Membrane Separation Systems; A Research Needs Assessment Final Report vol.1990
7. Membrane Technology in the Chemical Industry; S.P Nunes, K.V. Peinemann 2001 WILEY-VCH verlag GmbH Weinheim
8. Membrane Technology LUT/Kete/TPK, Jan 1996-mappi, IV Characterization of Membranes
9. Prosessitekniikan erotusmenetelmät 1980-luvulla INSKO 52-83
10. Kaasujen Erotus Kalvotekniikalla; Risto Sonninen, Imatran Voima Oy, 1987
11. Kalvotekniikan Soveltamismahdollisuudet Suomen Teollisuudessa; Risto Sonninen, Imatran Voima Oy, 1986
12. Prosessiteollisuuden Erotusmenetelmät: Kalvotekniikka, Julkaisu Insko 220-85, 1985
13. Membrane technology; <http://www.lenntech.com/membrane-systems-management.htm>

LIITE 1 Jaottelu ajavanvoiman mukaan

Table 1.1  
Classification by Driving Force

<i>Process</i>	<i>Mechanism</i>	<i>Membrane type</i>	<i>Applications</i>
<i>Pressure forces</i>			
Microfiltration	Sieving 0.1–10 μm	Porous with clarification pores	Cell harvesting
Ultrafiltration	Sieving	Porous with 1–100 nm pores	Protein solution concentration Cell harvesting
Reverse osmosis	Solution- diffusion	Dense skin asymmetric	Desalting and antibiotic concentration
<i>Activity</i>			
Gas Separation	Solution	Dense skin asymmetric	Gas mixture separation
Diffusion Dialysis	Diffusion	Microporous 0.1–10 μm pores	Salt removal from macro- molecular solutions
Pervaporation	Solution- diffusion	Dense skin asymmetric	Azeotropic mixture resolution
Membrane distillation	Vapour pressure	Hydrophobic micropores	Desalination
Facilitated transport	Concentration	Liquid membranes plus carrier	Removal of ions from solution
<i>Electrical</i>			
Electrodialysis	Charge and size of particle	Ion-exchange	Desalting



MTR-006-WD

Figure 1-1. Membrane classification.<sup>1</sup>

**LIITE 3** Esimerkkejä kalvomateriaaleista

**TABLE 5.4** Examples of Membrane Materials for Reverse Osmosis, Ultrafiltration, and Gas-Separation Applications

Polymers

- Cellulose derivatives, including acetates, other esters, and nitrate\*
- Regenerated cellulose\*
- Aromatic polyamides\*
- Polyimides\*
- Polybenzimidazole and azolone
- Polyacrylonitrile
- Polyacrylonitrile and derivatives
- Polysulfone\*
- Poly(dimethyl phenylene oxide)
- Poly(vinylidene fluoride)
- Poly(methyl methacrylate)
- Polydimethylsiloxane\*

Ceramics

- Alumina\*
- Zirconia

Metals

- Palladium and palladium alloys

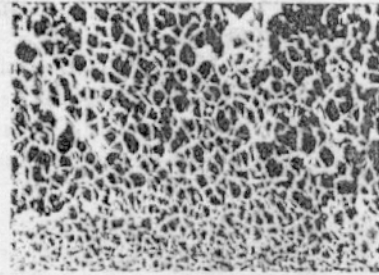


**LIITE 4** Kalvorakenteita

Symmetrical Membranes

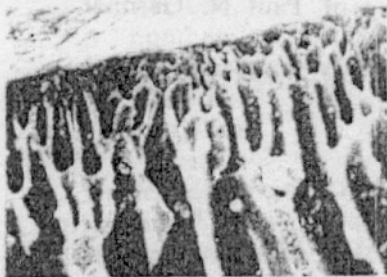


Nucleation Track Membrane



Microporous Phase-Inversion Membrane

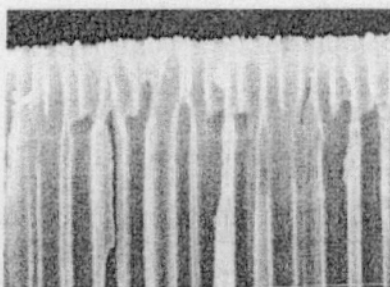
Asymmetrical Membranes



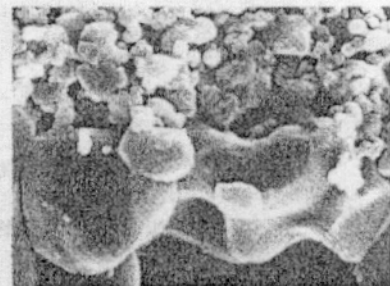
Loeb-Sourirajan Phase-Inversion Membrane



Silicone-Rubber Coated Composite Membrane



Electrolytically-Deposited Membrane



Multilayer Ceramic Membrane

Figure 1-2. Types of membrane structures.

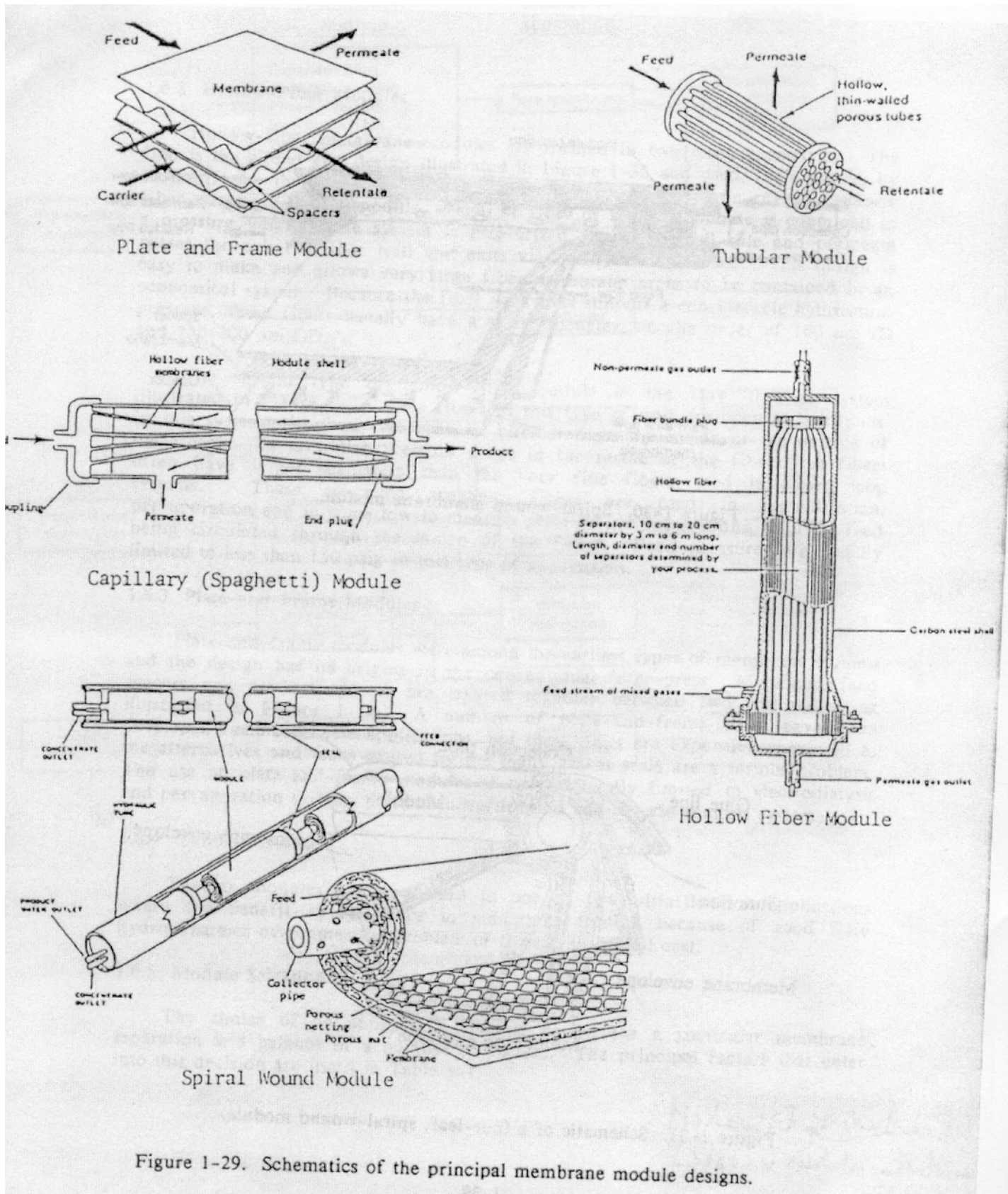


Figure 1-29. Schematics of the principal membrane module designs.

LIITE 6 Sovelluskohteita ultra-, käänteisosmoosi- ja elektrodialyysille

Sovellusala	Ultrasuodatus	Käänteisosmoosi	Elektrodialyysi
Talousveden/ käyttöveden puhdistus	<p>Ultrapuhtaan veden valmistus elektroniikkateollisuudessa</p> <p>Steriliin veden valmistus kemian- ja lääkketeollisuudessa</p>	<p>Meriveden ja murtoveden suolanpoisto</p> <p>Kovuuden poisto kattilan syöttövedestä</p> <p>Veden johtokyvyn alentaminen elektroniikkateollisuuden ja elektrolyytilaitosten tarpeisiin</p> <p>Veden sterilointi ja suolanpoisto lääkketeollisuudessa ja kemian teollisuudessa</p>	<p>Murtoveden suolanpoisto</p> <p>Teollisuusveden pehmitys</p>
Teollisten ja yhdyskuntien jätevesien käsittely	<p>Öljy- ja vesiseosten erotus</p> <p>Maalien erotus huuhteluvedestä</p> <p>Proteiinien erotus meijeri- ja lihanjalostusalan jätevesistä</p> <p>Polyvinyylin erotus tekstiiliteollisuuden jätevesistä</p> <p>Lanoliinin erotus villojen pesuvedestä</p> <p>Puunjalostusteollisuuden jätevesien käsittely</p>	<p>Laktoosin ja maitohapon erotus meijerien jätevesistä</p> <p>Sokerin poistaminen sokerijuurikaslaitoksen jätevesistä</p> <p>Puunjalostusteollisuuden jätevesien käsittely</p> <p>Yhdyskuntajätevesien jälkikäsittely</p> <p>Teollisuusjätevesien suolanpoisto</p>	<p>Metalli-ionien poisto elektrolyytilaitosten huuhteluvedestä</p> <p>Suolojen ja maitohapon poisto meijereissä</p> <p>Teollisten jätevesien suolanpoisto</p>
Elintarvike-, lääke- ja kemian teollisuuden erotukset	<p>Maidon ja maitotuotteiden väkevöinti</p> <p>Viinin ja etikan steriilisuodatus, selkeytys ja valkuaisaineiden poisto</p> <p>Entsyymien ja hormonien väkevöinti ja puhdistus</p> <p>Pyrogeenien, virusten ja bakteerien poisto farmaseuttisista liuoksista</p>	<p>Vedenpoisto elintarviketeollisuudessa hedelmämehusta, sokeriliuoksista, siirapeista ja maitotuotteista</p> <p>Liuosten väkevöinti murukahvin, pikateen ja jauhekeittojen valmistuksessa</p> <p>Laktoosin, maitohapon ja muiden pienimolekyylisten aineiden väkevöinti diestiruokien valmistuksessa</p> <p>Aminohappojen, alkaloidien jne väkevöinti lääkketeollisuudessa</p> <p>Pienimolekyylisten aineiden väkevöinti kemian teollisuudessa</p>	<p>Sokeriliuosten suolanpoisto</p> <p>Juustoheran suolanpoisto</p> <p>Tartaarihapon poisto viinistä</p> <p>Lääkketeollisuuden liuosten suolanpoisto</p>

**TABLE 5.3 Representative Commercial Uses for Membrane Processes**

Gas separations

- Nitrogen recovery from air (mild concentration of oxygen)
- Hydrogen upgrading from fuel gas, ammonia process blowoff streams, etc.
- Synthesis gas (carbon monoxide/hydrogen) ratio adjustment
- Carbon dioxide removal from various gas streams
- Drying of gas streams
- Removal of organic compounds from vent streams and other streams

Reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF)

- Recovery of fresh water from seawater and brackish water
- Reduction of chemical oxygen demand (COD) of wastewater and groundwater streams
- Color removal from wastewater streams
- Removal of various ions from wastewater streams
- Cleanup of wastewaters from electroplating baths
- Concentration of spent sulfite liquor from paper plant effluents
- Pretreatment of boiler feed water
- Recovery of sugars in food-processing steps
- Concentration of milk and whey for cheese production

Pervaporation

- Removal of small amounts of water from organic solutions, e.g., water from isopropanol
- Removal of small amounts of organics from water, e.g., in wastewater cleanup

Ultrafiltration (UF)

- Concentration of latex particles in water and recovery of latex particles from wastewaters
- Concentration and fractionation of proteins
- Partial dewatering of clay slurries
- Separation of wax components from lower-molecular-weight hydrocarbons
- Removal of polymer constituents from wastewaters
- Clarification of wine
- Separation of oil-water emulsions
- Pretreatment step for RO and NF feed streams

Electrodialysis (ED)

- Desalination of brackish water
- First step in the production of table salt (Japan)
- Deionization of boiler feed water
- Production of ultrapure water
- Processing of rinse waters in the electroplating industry
- Electrocoating of automobile bodies
- Resolution of salts into acids and bases (bipolar membranes)

Microfiltration (MF)

- Removal of micron-size particles from a wide variety of liquid streams
- Concentration of fine solids
- Pretreatment step for RO, NF, and UF feed streams
- Sterilization of various streams in the pharmaceutical industry
- Clarification of beverages
- Purification of fluids in the semiconductor industry

## LIITE 8 Kaasuerotuksen tulevaisuudennäkymiä

Table 8.7 Status of membrane gas separation processes

Process	Application	Comments
<b>Established processes</b>		
Oxygen/nitrogen	Nitrogen from air	Processes are all well developed. Only incremental improvements in performance expected
Hydrogen/methane; hydrogen/nitrogen; hydrogen/carbon monoxide	Hydrogen recovery; ammonia plants and refineries	
Water/air	Drying compressed air	
<b>Developing processes</b>		
VOC/air	Air pollution control applications	Several applications being developed. Significant growth expected as the process becomes accepted
Light hydrocarbons from nitrogen or hydrogen	Reactor purge gas, petrochemical process streams, refinery waste gas	Application is expanding rapidly
Carbon dioxide/methane	Carbon dioxide from natural gas	Many plants installed but better membranes are required to change market economics significantly
<b>To-be-developed processes</b>		
C <sub>3+</sub> hydrocarbons/methane	NGL recovery from natural gas	Field trials and demonstration system tests under way. Potential market is large
Hydrogen sulfide, water/methane	Natural gas treatment	Niche applications, difficult for membranes to compete with existing technology
Oxygen/nitrogen	Oxygen enriched air	Requires better membranes to become commercial. Size of ultimate market will depend on properties of membranes developed. Could be very large
Organic vapor mixtures	Separation of organic mixtures in refineries and petrochemical plants	Requires better membranes and modules. Potential size of application is large