



Lauri Trei

Jäteveden väkevöinti kalvosuodatusmenetelmin

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

10.10.2022

Tiivistelmä

Tekijä: Lauri Trei
Otsikko: Jäteveden väkevöinti kalvosuodatusmenetelmin
Sivumäärä: 33 sivua + 2 liitettä
Aika: 10.10.2022

Tutkinto: Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine: Kemian prosessitekniikka
Ohjaajat: Projekti-insinööri Miikka Tulonen
Lehtori Timo Seuranen

Insinööriyön aiheena oli kalvosuodatuksen soveltuvuuden arvioiminen pilottitestein IFF:n Jämsänkosken tehtaalla ultrafiltraatiosta syntyvälle permeaatille nykyisen jätevedenkäsittelyn vaihtoehdoksi. Käytännössä UF:n permeaatti on ravinnerikasta jätevettä. Poikkeustilanteissa tällä hetkellä permeaatin konsentroidiin käytetään vanhaa haihdutinta ja sen tilalle halutaan luotettavampi ja energiatehokkaampi vaihtoehto. Työn tavoitteena oli mitoittaa mahdollinen kalvosuodatuslaitteisto ja arvioida sen kustannuksia.

Työssä lähdettiin liikkeelle tutustumalla kalvosuodatustekniikoiden teoriaan ja niiden tietojen pohjalta suunniteltiin LabStak-laboratoriolaitteella suoritettavia suodatuskokeita. Suodatuskokeiden perusteella arvioidaan NF- (nanofiltraatio) ja RO-kalvojen (reverse osmosis, käänteisosmoosi) soveltuvuus UF-permeaatin (ultrafiltraatio) käsittelyyn. Jos kalvot soveltuvat permeaatin käsittelyyn, niin suunnitellaan saantoajojen tulosten perusteella kalvosuodatuslaitteisto. Laitteiston tavoitteena on konsentroida UF-permeaattia, jolloin käsittely- ja kuljetuskustannukset pienenevät huomattavasti. Suodatuksesta syntyvän permeaatin ravintoainepitoisuudet pitää saada pidettyä hallinnassa. Lisäksi RO:lla olisi mahdollista kierrättää syntyvää permeaattia, koska se poistaisi vedestä noin 99 % kaikista aineista.

Suodatuskokeiden tulosten perusteella laadittiin erilaisia suodatuslaitteistovaihtoehtoja ja niitä simuloitiin kokeiden avulla saadun kuiva-aineen ja permeabiliteettitiedon mukaan. Laitteistovaihtoehtojen laskettiin korkeapainepumpun ja kierrätyspumppujen mitoitusohjelmat. Niistä saatiin sähkönkulutus ja sitä kautta yksi käyttökustannusten osa. Energiankulutus on kalvosuodatuksessa yksi isoimmista käyttökustannuksista. Laitteistolle tehtiin vielä kustannusarvio.

Avainsanat: kalvosuodatus, nanofiltraatio, käänteisosmoosi, veden käsittely, jätevesi, kustannuslaskelma

Abstract

Author: Lauri Trei
Title: Concentrating Wastewater Using Membrane Filtration
Number of Pages: 33 pages + 2 appendices
Date: 10 October 2022

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Chemical Engineering
Supervisors: Miikka Tulonen, Project Engineer
Timo Seuranen, Senior Lecturer

The purpose of the thesis was to assess the applicability of membrane filtration for the ultrafiltration (UF) permeate from IFF's Jämsänkoski plant by conducting filtration tests with LabStak laboratory equipment to find whether membrane filtration could replace current wastewater treatment. UF permeate is nutrient-rich wastewater. Currently in exceptional circumstances, the old evaporator is used to concentrate the permeate, and a more reliable and energy-efficient alternative is desired to replace it. The aim of this thesis was to design a membrane filtration system and estimate the associated costs.

The thesis project started by studying the theory of membrane filtration techniques, which was used to design experiments on lab membrane filtration equipment. The filtration tests were used to assess the suitability of nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes for UF permeate treatment. If the membranes were suitable, the results of the filtration runs would be used to design a possible membrane filtration system to concentrate the UF permeate, thus reducing transport costs considerably. Filtrated permeate nutrient concentration should be kept in control. In addition, with RO it would be possible to get almost pure water as it rejects about 99 % of substances, which means the permeate could be recycled.

According to the filtration test results, different filtration equipment options were developed and simulated according to the dry substance and permeability data obtained from the experiments. The energy requirements were calculated for the high-pressure pump and recirculation pumps. Energy cost is one of the largest running costs for membrane filtration system. Total cost of the equipment was estimated.

Keywords: membrane filtration, nanofiltration, reverse osmosis, water treatment, wastewater, cost estimation

Sisällys

Lyhenteet ja käsitteet

1	Johdanto	1
1.1	IFF, (Genencor International Oy)	1
1.2	Entsyymituotanto	2
1.3	Työn tavoitteet	3
2	Kalvosuodatustekniikat	3
2.1	Teoria	3
2.2	Kalvotekniikoiden vertailua	5
2.2.1	Mikrosuodatus (MF)	5
2.2.2	Ultrasuodatus (UF)	6
2.2.3	Nanosuodatus (NF)	6
2.2.4	Käänteisosmoosi (RO)	6
2.3	Kalvolaitteiston huolto	6
3	Kalvosuodatuksen ajoparametrien vaikutuksia suodatuksessa	7
3.1	Lämpötila	7
3.2	Paine	8
3.3	Saanto	9
3.4	Esikäsitteily ja pH	9
4	Materiaalit ja menetelmät	10
4.1	Käytetty laitteisto	10
4.2	Kokeiden suorittaminen	13
4.2.1	Retentiotesti	13
4.2.2	0-saantoajo	13
4.2.3	Saantoajot	14
5	Suodatuskokeiden tulokset	15
5.1	0-saantoajo	16
5.2	Saantoajot	19
6	Laitteistosuunnittelu ja kustannusarvio	24

6.1	Laitteiston mitoitus	25
6.2	Laitteistokustannukset	28
6.3	Käyttökustannukset	29
7	Yhteenveto	30
	Lähteet	32
	Liitteet	
	Liite 1: Lämpötilaskannauksen retentioita	
	Liite 2: RO- ja NF-saantoajojen retentiot ja pH-erot	

Lyhenteet ja käsitteet

CCRO *Closed circuit RO*. Sekventiaalinen RO.

CIP: *Clean in place*. Kiertopesu suljetussa laitteistossa.

COD: *Chemical oxygen demand*. Kemiallinen hapenkulutus, kertoo kuinka paljon tarvitaan liuennutta happea hapettamaan orgaaniset hiiliyhdisteet.

IFF: *International Flavors & Fragrances. Inc* IFF on yhdysvaltalainen, maailmanlaajuisesti toimiva elintarvikkeiden, juomien, tuoksujen, terveyden ja biotieteiden alalla toimiva yritys.

Kalvosuodatus:

Kalvosuodatus on fysikaalinen suodatusmuoto, jossa puoliläpäisevä kalvo pidättää erikokoisia aineosia. Kalvosuodatukseen tarvitaan ajava voima. Kalvot jaetaan usein neljään seuraavaan kategoriaan:

MF: *Microfiltration*. Mikro-suodatus.

NF: *Nanofiltration*. Nanosuodatus.

RO: *Reverse osmosis*. Käänteisosmoosi.

UF: *Ultrafiltration*. Ultrasuodatus.

MWCO: *Molecular weight cut-off*. Molekyylipainon raja, yksikkö Da (Da \approx mol/g).

Permeaatti: Kalvosuodatuksessa kalvon läpäissyt virta.

Retentaatti: Kalvosuodatuksessa kalvon pidättämä virta.

- TMP: *Transmembrane pressure*. Transmembraaninen paine, paine-ero kalvon ja permeaati puolen välillä.
- VCF *Volumetric concentration factor*. Konsentraatiokerroin. VCF:n kaava $\frac{V_0}{V_f} = VCF$, jossa V_0 on alkutilavuus ja V_f on lopputilavuus.
- 0-saanto Suodatuksen ajotapa, jossa palautetaan kaikki virtaukset (eli permeaatti ja retentaatti) takaisin syöttöön.

1 Johdanto

Insinööriyö tehtiin IFF (International Flavors & Fragrances Inc.), Genencor International Oy:lle. IFF tuottaa biotekniikan alalla entsyymejä teollisuuden käyttöön, ja niitä käytetään esimerkiksi rehun, pesuaineiden ja bioetanolin valmistuksessa sekä elintarvike- ja tekstiiliteollisuudessa. Entsyymit ovat proteiineja, jotka toimivat biologisina katalyytteinä, nopeuttaen kemiallisia reaktioita. Entsyymit ovat usein spesifejä ja näin toimivat vain tietyissä reaktioissa. Entsyymejä tuotetaan fermentointiprosessilla mikrobin avulla. Mikrobia kasvatetaan erillisissä bioreaktoreissa.

Mikrobien kasvatuksessa ja suodatuksissa muodostuu ravinnerikasta vettä (korkeakuormitteinen jätevesi), jonka käsittelyä kalvosuodatuksella tässä insinööriyössä tutkittiin. Nykyään voidaan joutua lähettämään korkeakuormitteista jätevettä muualle käsiteltäväksi. Veden kuljetuskustannukset kasvaisivat nopeasti, joten tällä hetkellä sitä konsentroidaan olemassa olevalla haihduttimella. Haihduttaminen kuitenkin kuluttaa paljon energiaa, joten haluttiin tutkia, soveltuisiko kalvosuodatus konsentroimaan korkeakuormitteista jätevettä. Kalvosuodatuksella on teoriassa mahdollista saada vettä, joka voitaisiin uudelleenkäyttää prosessivetenä.

1.1 IFF, (Genencor International Oy)

Genencor International Oy kuuluu nykyään kansainväliseen IFF- eli International Flavors & Fragrances Inc. -konserniin. Jämsänkosken tehtaalla perusti Yhtyneet paperitehtaat (nykyinen UPM) vuonna 1974 Pekilo-proteiinin valmistukseen sulfiittisellun jäteliemestä. Pekilon valmistus loppui tehtaalla vuonna 1981, kun paperitehdas siirtyi sulfiittiselluprosessista termomekaaniseen massan valmistukseen. Suomen Sokeri (myöhemmin Cultor) osti tehtaalla vuonna 1984 ja aloitti natriumglukonaatin ja sivutuotteena entsyymien valmistuksen tehtaalla. Vuonna 1986 entsyymejä alettiin valmistaa päätuotteena. Vuonna 1990 perustettiin Cultorin ja Kodakin yhteisyritys Genencor International. Vuonna 1999 tanskalainen Danisco osti Cultorin, ja

vuonna 2000 Genencor International Inc. listautui New Yorkin Nasdaq-teknologiapörssiin. Pääomistajina säilyivät Danisco ja Eastman Chemicals (aikaisemmin Kodak). Vuonna 2005 Danisco osti Genencorin, vuonna 2011 DuPont osti Daniscon ja vuodesta 2021 tehdas on ollut osa IFF:n konsernia. [1.]

1.2 Entsyymituotanto

Entsyymejä tuotetaan mikrobien bakteerien, hiivojen ja homeiden avulla, ja myös levien sekä alkueläimien käyttö on mahdollista [2]. Mikrobin valinta tuotantoprosessissa perustuu esimerkiksi tuottokykyyn ja taloudellisuuteen. Suuri osa entsyymejä tuottavista mikrobeista on alun perin maaperästä löydettyjä. Useimmat tuotantokannat ovat geenimuunneltuja tuottavuuden parantamiseksi ja halutun molekyylin valmistamisen takaamiseksi. Homeista käytetään esimerkiksi trichoderma-homeita sellulaasi-, kitinaasi- ja ksylanaasi-entsyymien valmistukseen [3; 4; 5]. Homeet ja hiivat tuottavat entsyymejä yleensä solun ulkopuolelle, jolloin jälkikäsitteily on helpompaa.

Tuotantokantoja säilytetään usein syväjäätymässä -85 °C :n lämpötilassa. Tuotanto aloitetaan herättämällä tuotantokanta ja kasvattamalla niitä pienissä muutaman litran astioissa eli niin sanotussa ympärikasvatuksessa. Kasvun mukaan siirretään isompiin fermentoreihin, kunnes on riittävä solumäärä lopputuotantofermenttorissa, jossa solut laitetaan tuottamaan haluttua entsyymiä esimerkiksi olosuhteita tai syöttöä muokkaamalla. Kaikki fermentoriin syötettävä aine ja ilma steriloidaan kontaminaatoriskin minimoimiseksi. Mikrobeille syötetään ravintoalustaa, jossa on ravinnon lähteenä sokereita (esimerkiksi glukoosia), typpeä (ammoniakkivesi), fosforiyhdisteitä ja ilmaa. Solut tuottavat myös huomattavia määriä lämpöenergiaa, joten fermentoreissa on usein tehokas jäähdytys, jotta lämpötila ei nouse liikaa. Tuottovaiheessa solut valmistavat entsyymejä. Solut erotellaan valmistetusta massasta suodattamalla.

Syntynyt entsyymiliuos konsentroidaan ultrasuodatuksella (UF ultrafiltration). Saadaan konsentraatti, jossa on haluttu entsyymipitoisuus ja permeaatti, johon

suuri osa vedestä, sokerit, suolat ja muut pienet molekyylit päätyvät. UF:n permeaatti on käytännössä ravinnerikasta vettä, ja sitä käsitellään jätevetenä.

1.3 Työn tavoitteet

Työn tavoitteena on tutkia nanosuodatuksen (NF nanofiltration) ja käänteisosmoosin (RO reverse osmosis) sopivuutta tehtaan UF-permeaatin (eli korkeakuormitteisen jäteveden) käsittelyyn. Permeaatti suodatetaan LabStak-laitteistolla. Tulosten perusteella arvioidaan miten paljon permeaattia saadaan konsentroitua ja mitkä silloin olisivat suodatetun veden ja konsentraatin pitoisuudet. Lopuksi suunnitellaan alustavia laitteistovaihtoehtoja ja niille lasketaan investointikustannusarviot. Lopuksi arvioidaan kalvolaitteistojen taloudellisuutta verrattuna käytössä olevaan haihduttimeen.

2 Kalvosuodatustekniikat

Kalvosuodatus jaetaan neljään eri kategoriaan niiden huokoskokojen mukaan: mikrosuodatuksen (MF mikro-), ultrasuodatuksen (UF ultra-), nanosuodatuksen (NF nanofiltration) ja käänteisosmoosiin (RO reverse osmosis).

2.1 Teoria

Kalvosuodatus on fysikaalinen suodatustapa, jossa on puoliläpäisevä kalvo, joka päästää lävitseen vain tietynlaisia molekyylejä. Esimerkiksi molekyylien koko, ionien varaus, molekyyliaino, polaaraisuus ja molekyylien haarautuneisuus vaikuttavat kyseisen aineen retentioon [6, s.18]. Ajavana voimana on paine-ero, joka muodostuu konsentraatioerosta ja liuottimen paineesta kalvon eri puolilla. Liuotin kulkee normaalisti pienemmästä konsentraatiosta kalvon läpi korkeampaan konsentraatioon tätä kutsutaan osmoosiksi. Paineen avulla voidaan pakottaa liuotin kulkemaan korkeammasta konsentraatiosta kalvon läpi laimeammalle puolelle, ja tätä kutsutaan

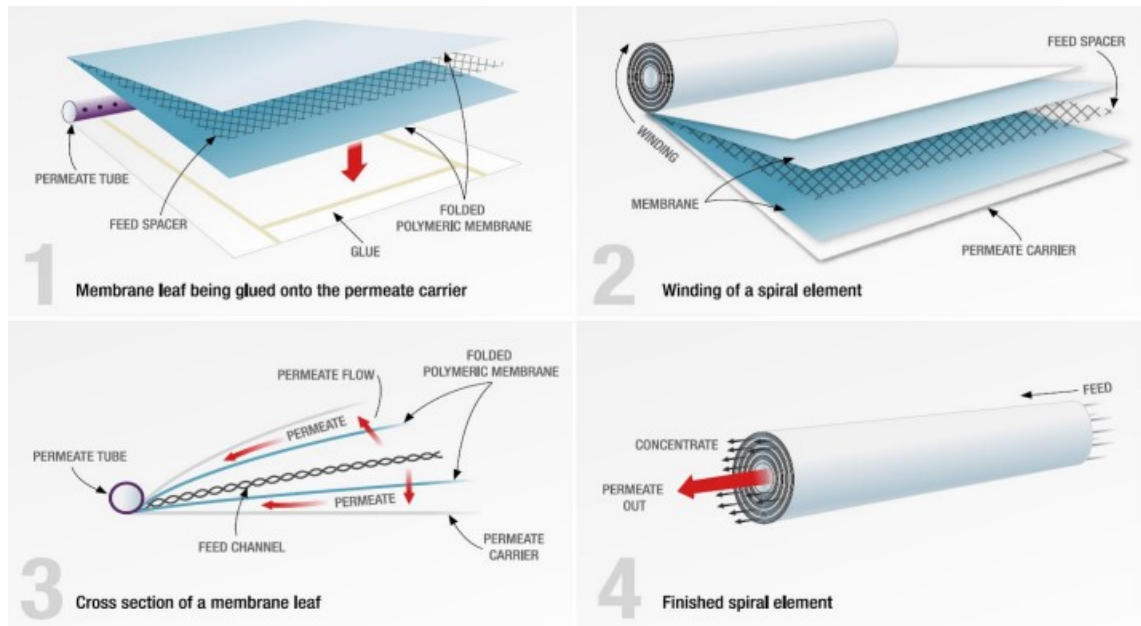
käänteisosmoosiksi. Kalvon läpi kulkenutta virtaa kutsutaan permeaatiksi ja kalvon pidättämää virtaa retentaatiksi tai konsentraatiksi.

Paine-eroa kalvopinnan ja permeaattipuolen yli kutsutaan transmembraaniseksi paineeksi (TMP, transmembrane pressure), joka on ajava voima kalvosuodatuksissa. Suolapitoisuus aiheuttaa suurimman osan osmoottisesta paineesta. Yleisesti mitä pienempää ainetta kalvo pidättää sitä korkeammaksi osmoottinen paine kasvaa [7, s.7]. MF- ja UF-suodatuksia käytetään pääasiassa makromolekyylien suodattamiseen. Suolat läpäisevät avoimet kalvot vapaasti, jolloin osmoottinen paine on pientä ja siten niiden käyttöpaineet ovat pienempiä kuin NF- ja RO-kalvoilla.

Kalvosuodatuksessa käytetään yleensä tangentiaalivirtausta. Virtaus on kalvon pintaa pitkin, mikä estää kalvon likaantumista aiheuttamalla leikkausvoiman kalvon pinnalla ja näin hidastaa aineen kerääntymistä kalvon pinnalle. Lisäksi kalvon pinnalla olevaa virtausta pyritään pitämään turbulenttisena esimerkiksi riittävää virtausta ja sopivia syöttövälikkeitä (feed spacer) käyttämällä sekoittumisen tehostumiseksi. Riittävällä virtauksella kalvon pinnalla minimoidaan konsentraatiopolarisaatiota (concentration polarization). Konsentraatiopolarisaatio aiheuttaa pahimmillaan aineiden saostumista niiden konsentraatioiden kasvaessa yli saostumispisteen.

Kohtisuoraa (dead-end) suodatusta käytetään kalvosuodatuksessa lähinnä vain laboratoriolaitteistoissa, koska kalvon pinnalle muodostuu nopeasti vähintään polarisaatiokerros ja myös likaantuminen on nopeaa. Usein kalvon pinnalle muodostuu suodoskakku, joka hidastaa suodatusta merkittävästi.

Kalvoelementeistä yksi yleisimmistä tyypeistä on spiraalielementti sen rakennetta on esitetty kuvassa 1. Siinä suodattavat kalvot on taiteltu ja liimailtu siten, että permeaatti pääsee virtaamaan vain kohti permeaattiputkea. Kalvojen välissä on syöttövälikkeitä, jotka parantavat syötön sekoittumista ja näin vähentävät polarisaatiokerroksen muodostumista.



Kuva 1 Spiraalielementin rakenne ja virtauksien suunnat [8.]

Vaihtoehtoisia kalvoelementtityyppejä ovat tasokalvot (flat sheet/plate and frame), onttokuitukalvot (hollow fiber membranes) ja putkimaiset kalvot (tubular membranes). Elementtityypin valinnalla voidaan vaikuttaa aktiiviseen pinta-alaan, käyttöpaineeseen, kiintoaineen hallittavuuteen ja kalvon kestoan.

2.2 Kalvotekniikoiden vertailua

2.2.1 Mikro-suodatus (MF)

Mikro-suodatusta voidaan käyttää esikäsitteilynä ennen UF/NF/RO suodatuksia. Sillä saadaan poistettua nesteistä kiintoaineita, bakteereja ja kolloideja. Suodattuvien partikkelien minimikoko on luokkaa 0,1–1 mikronia ja MWCO (molecular weight cut-off eli molekyyllipainoraja) on yli 100 kDa. Tyypillinen TMP on 0,7 baaria. [6, s.10.]

2.2.2 Ultrasuodatus (UF)

Ultrasuodatuksella voidaan poistaa kiintoaineita, bakteereja, viruksia, proteiineja, sokereita ja muita isompia molekyylejä. Suodattuvien partikkelien koko on 2–100 nm ja MWCO on luokkaa 1–100 kDa. Käytetään usein ennen NF/RO suodatusta kiintoaineiden poistamiseen. TMP on tyypillisesti 1–7 baaria. [6, s. 11.]

2.2.3 Nanosuodatus (NF)

Nanosuodatuksella poistetaan vedestä kaikki muu paitsi yksiarvoiset ionit ja pienet molekyylit. Suodattuvat partikkelit ovat suurempia kuin 1 nm, josta tulee myös NF:n nimitys. NF- ja RO-kalvojen huokoskokoja ei voida enää suoraan mitata. Jopa elektronimikroskoopin resoluutio jää liian alhaiseksi niiden pienten (~1 nm) huokosten kuvaamiseen. [9.] MWCO on luokkaa 200–400 Da. Suoloilla tyypillinen rejektio on 20–98 % ja moniarvoisilla ioneilla esimerkiksi magnesiumsulfaatilla rejektio on 90–98 %:n luokkaa. TMP on tyypillisesti 3,5–16 baaria. [6, s.11.]

2.2.4 Käänteisosmoosi (RO)

Käänteisosmoosi on kalvoista tiukin ja teoriassa sen voivat läpäistä vain vesimolekyylit. MWCO on alle 200 Da, usein 100 Da, eli käytännössä pieni määrä kevyitä yksiarvoisia ioneja voi läpäistä kalvon. Suolojen retentio on tyypillisesti alkaen 95 % ja parhaimmillaan yli 99 % riippuen kalvosta, suodatettavasta nesteestä, lämpötilasta ja kalvolaitteiston tyypistä. TMP vaihtelee pääosin suodatettavan aineen suolapitoisuudesta, esimerkiksi murtovedelle 5 baaria ja yli 84 baaria merivedelle. [6, s.11.]

2.3 Kalvolaitteiston huolto

Huoltoväli riippuu käytetyistä kalvoista, suodatettavasta nesteestä ja käyttökohteesta. Yleensä NF- ja RO-kalvoja pestään mahdollisimman harvoin,

mutta kuitenkin vähintään ennen pidempiä taukoja tai kun huomataan kalvojen likaantumisen olevan yli asetettujen raja-arvojen. Nyrkkisääntönä pidetään yleisesti, että jos vuo, painehäviö tai retentio huononevat yli 10–15 %, kalvolaitteisto on aika pestä [6, s.146]. Pesu toteutetaan yleensä CIP-pesuna (Clean in place, kiertopesu suljetussa laitteistossa). Käytetään pesukemikaaleja (yleensä happoja, emäksiä tai pesuaineita) ja kohotettua lämpötilaa. Pesun ja huuhtomisen aikana veden kulutus voi olla hetkellisesti huomattavan suuri. Pesu ja huuhtominen ei kuitenkaan poista pysyvää likaantumista, joten lopulta joudutaan kuitenkin vaihtamaan kalvoelementit uusiin.

3 Kalvosuodatuksen ajoparametrien vaikutuksia suodatuksessa

Ajoparametrejä muuttamalla pyritään haluttuun vuohon, saantoon, permeaatin tai retentaatin ominaisuuksiin. Yleisesti mitä tiukempi kalvo, sitä pienempi tavoitevuo, tyypillinen tavoitevuo RO:lle 15–25 l/(m²h), NF:lle 20–30 l/(m²h) ja UF:lle 25–50 l/(m²h). MF:lle ei voida antaa tavoitevuota, koska siinä on usein matala ajopaine ja vuo vaihtelee paljon. [10, s.115.] Vuo tulee pienenemään osmoottisen paineen kasvaessa, kalvojen likaantuessa ja kuluessa (esimerkiksi pesut ja hapettavat kemikaalit kuluttavat kalvoja). Liian suuret vuot tai painehäviöt taas voivat vaurioittaa kalvoja niihin kohdistuvien voimien takia. Kalvojen valmistajat antavat kalvoilleen suositeltavat lämpötilan, paineen ja pH:n arvot, joilla saa suodattaa jatkuvatoimisesti ja millä arvoilla kalvoja voi pestä.

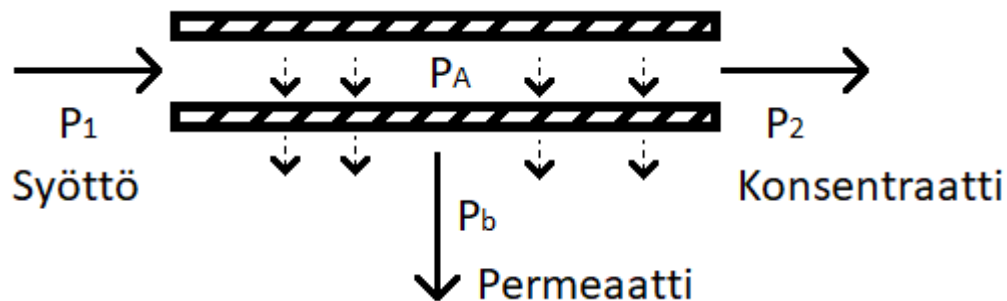
3.1 Lämpötila

Lämpötilaa nostaessa vuo kasvaa yleisesti noin 1 %/°C, puhtaalla vedellä jopa 3,3 %/°C. Korkeissa lämpötiloissa kalvo muuttuu läpäisevämmäksi, jolloin kalvon retentio voi huonontua. Viskositeetti myös laskee (nesteillä) lämpötilan kasvaessa, jolloin neste virtaa helpommin kalvoilla ja niiden läpi. Korkea lämpötila voi aiheuttaa saostumista joillakin suoloilla tai edistää mikrobien kasvua, joka voi aiheuttaa biologista likaantumista. [10, s. 110.] Lisäksi

korkeassa lämpötilassa kalvot puristuvat helpommin paineen vaikutuksesta. Puristuminen tiivistää kalvoja aiheuttaen pysyvää vuon pientymistä. Sivuvaikutuksena kalvon retentiokyky voi parantua. Kalvojen puristumisen estämiseksi korkeissa lämpötiloissa käytetään usein matalampia paineita. [6, s.176; 10, s. 28.] Nopeita lämpötilavaihteluja tulee välttää.

3.2 Paine

Kuvassa 2 on esitetty kalvoelementissä esiintyvät paineet. Nostamalla suodatuksen painetta, jolloin myös TMP (kalvon pinnan ja permeaatin paine-ero, kuvassa 2 P_A ja P_B) kasvaa, saadaan yleensä vuota kasvatettua. RO:ssa vuon kasvu on lähes lineaarista paineen kasvaessa, eli paineen kaksinkertaistuessa vuo kaksinkertaistuu. NF:llä paineen vaikutus on hieman heikompaa, mutta silti lähes lineaarista. MF ja UF suodatuksissa paineen kasvaessa tulee vastaan kriittinen piste (critical flux), jonka jälkeen vuo laskee ja kalvo voi alkaa tukkeutua pysyvästi [11, s.185, 187].



Kuva 2 Kalvoelementissä esiintyvät paineet, jossa P_1 on syötön paine, P_2 konsentraatin paine, P_A kalvon syötön puolinen paine ja P_B on permeaattipuolen paine

Kalvoille ja kalvoelementeille on annettu suunniteltu painehäviö (syötön ja konsentraatin paine-ero, kuvassa 2 P_1 ja P_2), joka voi olla kalvoelementin tai paineastian läpi. Paine-eroa säädetään usein konsentraattipuolelta paineensäätöventtiilillä ja syöttöpuolelta pumppua säätämällä. Yksittäiselle elementille se on usein 0,3–0,7 baarin luokkaa, enintään noin 1 baari ja paineastialle, jossa on useita elementtejä 2,1–3,5 baaria. Liiallinen paine ja

painehäviö voi vaurioittaa elementtejä liikuttamalla elementtejä, kalvoja tai fyysisesti vaurioittamalla joko kalvon pintaa, tiivisteitä tai paineastiaa. [6, s.178.] Myös nopeita paine-eron vaihteluita tulisi välttää samasta syystä.

3.3 Saanto

Yleisesti mitä enemmän liuoksesta poistetaan permeaattia, sitä isommaksi konsentraatio kasvaa ja sen myötä kasvaa myös osmoottinen paine. Sen seurauksena vuo laskee ja kalvo ei pysty pidättämään kaikkea eli retentio laskee. [6, s.14, 15.] Suuremmilla molekyyileillä esimerkiksi MF ja UF suodatuksessa voi kuitenkin käydä päinvastoin, kun suuret molekyylit muodostavat pintakerroksen, jonka läpi aineen kulku hidastuu [7, s.120, 121].

3.4 Esikäsitely ja pH

Esikäsitelyillä pyritään suojaamaan kalvoja likaantumiselta ja parantamaan permeaatin laatua. Likaantumiseen kuuluvat biologinen ja orgaaninen likaantuminen, sekä aineiden saostuminen kalvojen pinnalle.

Koagulantteja voidaan lisätä, jolloin kolloidiset dispersiot flokkuloituvat ja ne voidaan suodattaa ennen kalvosuodatusta. Antiskalantteja lisätään, jotta konsentraatioita pystytään kasvattamaan jopa saostumispisteen yli ilman, että suoloja saostuu tai tarttuu kalvon pinnalle [12]. Jos desinfiointiin on käytetty klooria tai klorideja, ne tulisi poistaa ennen kalvosuodatusta, koska kloori vaurioittaa useimpia kalvotyyppisiä jo pienissä konsentraatioissa. Kloorin poistamiseen voidaan käyttää esimerkiksi natriumvetysulfiittia, aktiivihiihisiuodatinta tai UV-valoa [10, s. 76].

pH:n muuttuessa voi saostua aineita, jolloin kalvojen pinnat voivat likaantua. Joitakin aineita suodatettaessa pH:ta voidaan haluta säätää, koska useimmat kalvot eivät kestä jatkuvia äärimmäisiä pH-arvoja.

4 Materiaalit ja menetelmät

Suodatuskokeilla on tavoitteena tutkia eri kalvojen sopivuutta tuotannossa syntyvän permeaatin väkevöimiseen. 0-saantoajolla tutkitaan kalvojen alkuominaisuudet eri paineissa ja lämpötiloissa. Saantoajossa selvitetään kalvojen retentoiden ja vuoarvojen pysyvyyttä syöttöliuoksen konsentroituaessa. Syöttöliuoksen lämpötilaa pystytään säätämään. Testeissä mitataan kalvojen vuoarvot eri ajoparametreilla ja permeaateista esimerkiksi vähintään sähkönjohtokyky ja taitekerroin. Saantoajoista saadaan vuon ja paineen arvoista laskettua kalvojen permeabiliteetti ($\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$), joka on yksi tarvittavista tiedoista kalvolaitteiston mitoittamiseen.

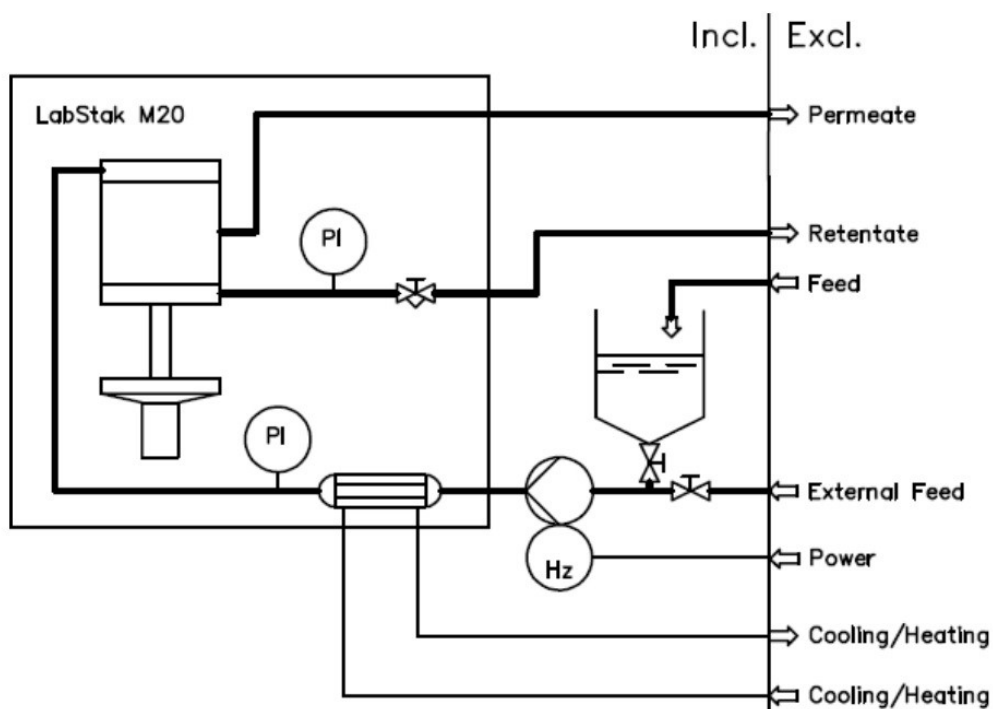
4.1 Käytetty laitteisto

Kalvojen testaukseen käytettiin Alfa Lavalin LabStak™ M20 -testilaitteistoa, esitetty kuvassa 3. Laitteistolla pystytään testaamaan kerralla enintään 20 kalvoparia, joista jokaisesta voidaan ottaa permeaattinäytteet erikseen. Kalvopinta-alaa on yksittäisellä kalvoparilla $0,036 \text{ m}^2$ ja yhteensä enintään $0,72 \text{ m}^2$. LabStak laitteita pystytään myös liittämään sarjaan, jolloin saadaan tutkittua monivaiheisia järjestelmiäkin.



Kuva 3 Alfa Lavalin LabStak™ M20 -laitteisto [13.]

Kuvassa 4 on esitetty laitteen virtauskaavio ja paineen mittauspisteet. Lämpötila mitataan syöttösäiliöstä, ja käytetyissä syöttösäiliöissä on sekoitus. Permeaatti voidaan kerätä talteen tai palauttaa takaisin syöttösäiliöön. Retentaatti yleensä palautetaan takaisin syöttösäiliöön. Paineensäätö toteutetaan pumpun ja retentaattilinjan säätöventtiilin avulla.



Kuva 4 LabStak™ M20 kaaviokuva [13.]

Testattavina kalvoina käytettiin RO-kalvona Koch HT RO, ja NF-kalvoja Koch NF-200, FilmTec™ Fortilife™ XC-N ja Suez DL [14; 15; 16; 17]. Labstak laitteistoon laitettiin jokaista kalvoa viisi paria. Joka neljäs pari oli samaa kalvoa.

Saantoajoa varten laitteistoon tehtiin muutamia muutoksia. Syöttösäiliö vaihdettiin isompaan 100 l mahduttavaan säiliöön. Siihen liitettiin myös tehokkaampi jäähdytin, joka jäähdyttää säiliön vaippaa. Kalvopakassa käytettiin vain yhtä kalvotyyppiä per saantoajo.

4.2 Kokeiden suorittaminen

Käsiteltävinä liuoksina oli kolme erilaista tehtaalla syntyvää UF-permeaattijaetta. Permeaattia sekoitettiin siinä suhteessa, mitä niitä keskimäärin tehtaalla syntyy.

Kaikilla kalvoilla tehtiin 0-saantotestejä, jossa permeaatti ja retentaatti palautettiin syöttösäiliöön, jolloin syötön koostumus pysyi lähes vakiona. Ajoparametreista muutettiin painetta eli tutkittiin paineen vaikutusta vuohon ja retentioihin. Lämpötilalla tehtiin vastaavat testit ja tutkittiin lämpötilan vaikutusta vuohon ja retentioihin. Oletuksena oli, että painetta nostamalla vuo kasvaisi ja retentio paranisi ja lämpötilaa nostamalla vuo kasvaisi, mutta retentio laskisi.

0-saantotestien ja aikaisempien kokemusten perusteella valittiin saantoajoon kalvot. Saantoajoissa kerättiin permeaatti talteen ja konsentraatti palautettiin syöttöastiaan, jolloin syöttö konsentroitui ajon aikana.

4.2.1 Retentiotesti

Ensiksi ajettiin 0-saantotesti 2-prosenttisella magnesiumsulfaattiliuoksella. Laitteistoa ajettiin hetken aikaa 8 baarin paineella (syöttöpuolen paine 9 bar ja ulostulossa 7 bar, eli 2 baarin painehäviöllä). Syötöstä, konsentraatista ja permeaateista otettiin näytteet, joista mitattiin johtokyky ja konsentraatista tarkastettiin pH. NF- ja RO-kalvoilla retentio pitäisi olla yli 99 %. Retentioikyky mitattiin johtokyvyn mukaan. Matalin mitattu retentio oli 98,9 % viimeisellä NF200-kalvolla. RO-kalvon retentio ei ollut myöskään testin paras, mutta se selittyy sillä, että käänteisosmoosille ajopaine ei ollut vielä optimi. Vastaavilla retentiotesteillä varmistetaan kalvojen tai kalvoelementtien tiiveys.

4.2.2 0-saantoajo

Testiliuosta sekoitettiin 0-saantoajojen varten yhteensä 15 litraa syöttösäiliöön. Ensimmäiseksi suoritettiin paineskannaukset, joissa tutkittiin paineen vaikutusta

vuohon ja retentioihin. Paine-ero kalvojen läpi pidettiin kahdessa baarissa eli 2 baarin painehäviössä. Aloitettiin 5 baarin TMP:lla lämpötilan ollessa 8,8 °C ja painetta nostettiin 5 baarin askelein, kun vuo oli tasaantunut ja näytteet otettu. Lämpötila oli noussut 16 °C:seen, kun testissä saavutettiin 20 baarin paine.

Lämpötilaskannauksessa tutkittiin lämpötilan vaikutusta vuohon ja retentioihin. Paineeksi valittiin aluksi 10 baaria. Lämpötiloina käytettiin 10 °C, 30 °C ja 50 °C:n lämpötiloja. Paine pyrittiin pitämään vakiona, huomattiin lämpötilan noustessa paineen nousevan myös, jolloin painetta jouduttiin säätämään lähes jatkuvasti. 30 °C ja 50 °C:n lämpötiloissa kokeiltiin vielä 20 baarin ajopainetta.

Lämpötilaskannauksen jälkeen toistettiin matalan noin 10 °C:n lämpötilan 5, 10 ja 20 baarin paineen testit ja todettiin vuoarvojen pudonneen huomattavasti. Joko jotkin suolat alkoivat saostua lämpötilan noustessa ja likasivat kalvoja. Tai liian korkeat vuot aikaisempien testien aikana saivat aikaan kalvojen tukkeutumista. Myös kalvojen puristuminen on yksi mahdollisista syistä. Koska käytetyt kalvot olivat uusia on vuon vaihtelu melko tavallista.

4.2.3 Saantoajot

Saantoajoon valikoituivat Kochin NF200- ja Kochin HRX HT RO -kalvot tulosten ja aikaisempien kokemusten mukaan. Kochin NF200 -kalvojen on aiemmin todettu olevan kestäviä muihin kalvoihin verrattuna, ja muutoin 0-saantoajoista selvisi NF-kalvojen välisten erojen olevan vähäisiä. 0-saantoajojen perusteella päädyttiin ajamaan suodatusajot matalassa lämpötilassa eli noin kymmenessä asteessa, jotta saadaan mahdollisimman hyvät retentiot. Tehtaalla muodostuva UF-permeaatti olisi myös keskimäärin noin kymmenessä asteessa.

Puhdasvesivuo testattiin RO-kalvolla ennen suodatusta ja pesun jälkeen 25 °C:n lämpötilassa ja 8 baarin paineessa. Suodatettava liuos jäähdytettiin alle 10 °C:n lämpötilaan, koska liuos lämpenee ajon edetessä aktiivisen jäähdytyspinta-alan sekä syötön tilavuuden vähentyessä ja pumpun lämpöä ei saada näin enää poistettua yhtä tehokkaasti.

RO suodatuksen alussa nostettiin painetta, kunnes saatiin haluttu vuo noin 20 kg/(m² h) paineen ollessa 30 baaria. Koe tauotettiin myös kerran suodatuksen ollessa noin puolivälissä, laitteisto jätettiin kierrätykselle ja matalalle paineelle. Jatkettaessa nostettiin painetta hieman alkupainetta korkeammalle, jotta saataisiin suunnilleen sama vuo kuin ennen taukoa. NF-kalvoilla painetta säädettiin, jotta pysyttäisiin halutussa vuoarvossa 20–30 kg/(m² h). Paine oli alussa 10 baaria, ja sitä nostettiin tasaisesti suodatuksen edetessä 30 baariin asti.

Suodatuksen etenemistä arvioitiin VCF:n (volumetric concentration factor eli konsentraatiokerroin) avulla. Näytteitä otettiin yhteensä 24 kappaletta viidestä näytepisteestä (alusta, VCF 2, VCF 3, VCF 5 ja lopusta, lisäksi vielä kaksi kokoomanäytettä). Viimeinen piste otettiin, kun vuo tippui lähelle 5 kg/(m² h) (RO:lla) tai jos syötön lopputilavuus alkoi olla liian alhainen (NF:lla). Permeaatti kerättiin talteen. Ensimmäisestä 50 kg:sta permeaattia otettiin ensimmäinen kokoomanäyte (VCF 2), astia vaihdettiin ja lopusta permeaatista otettiin toinen kokoomanäyte (VCF 10).

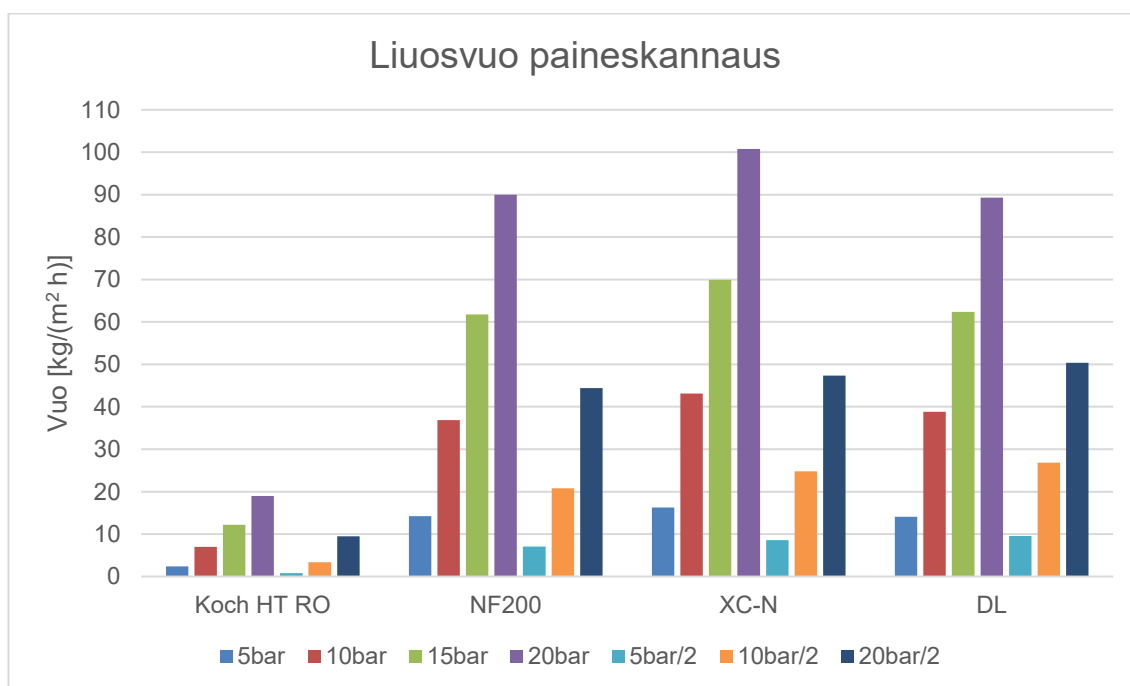
5 Suodatuskokeiden tulokset

0-saantotesteissä mitattiin permeaattien ja syötön pH, sähkönjohtokyky, taitekerroin, COD_{Cr} (chemical oxygen demand, kemiallinen hapenkulutus), kloridi, sulfaatti, kokonaistyyppi, ammoniakki, ortofosfaatti, kokonaisfosfori ja bromi (RO-kalvosta vain pH, johtokyky ja taitekerroin). Saantoajoista mitattiin pH, sähkönjohtokyky, taitekerroin, COD_{Cr}, kokonaistyyppi ja kokonaisfosfori. Taitekertoimen perusteella saatiin brix-arvo, joka kuvaa liuoksen sokeripitoisuutta. Tässä käytettiin sitä kuitenkin suuntaa antavana kiintoainepitoisuutena, vaikka suolat ja muut epäpuhtaudet vaikuttavat eri tavalla brix-arvoon kuin pelkkä sokeri.

5.1 0-saantoajo

Kuvassa 5 on esitetty liuosvuot eri paineilla ja lämpötilaskannauksen jälkeen toistokokeiden vuot. Lämpötila pyrittiin pitämään noin 10 °C:ssa paineskannauksissa, ja lämpötilan vaihteluväli oli noin 8–15-asteista. Kuvassa 6 on esitetty vastaavasti johtokykyretentiot. Paineskannauksesta nähdään paineen vaikutuksen olevan lineaarinen. Paineen kaksinkertaistuuessa myös vuo kaksinkertaistuu. Oikeastaan lähestyttiin jo turhankin isoja vuoarvoja, sillä pidempään ajettaessa kalvot todennäköisesti tukkeutuisivat näin isoilla vuoarvoilla [10, s.112].

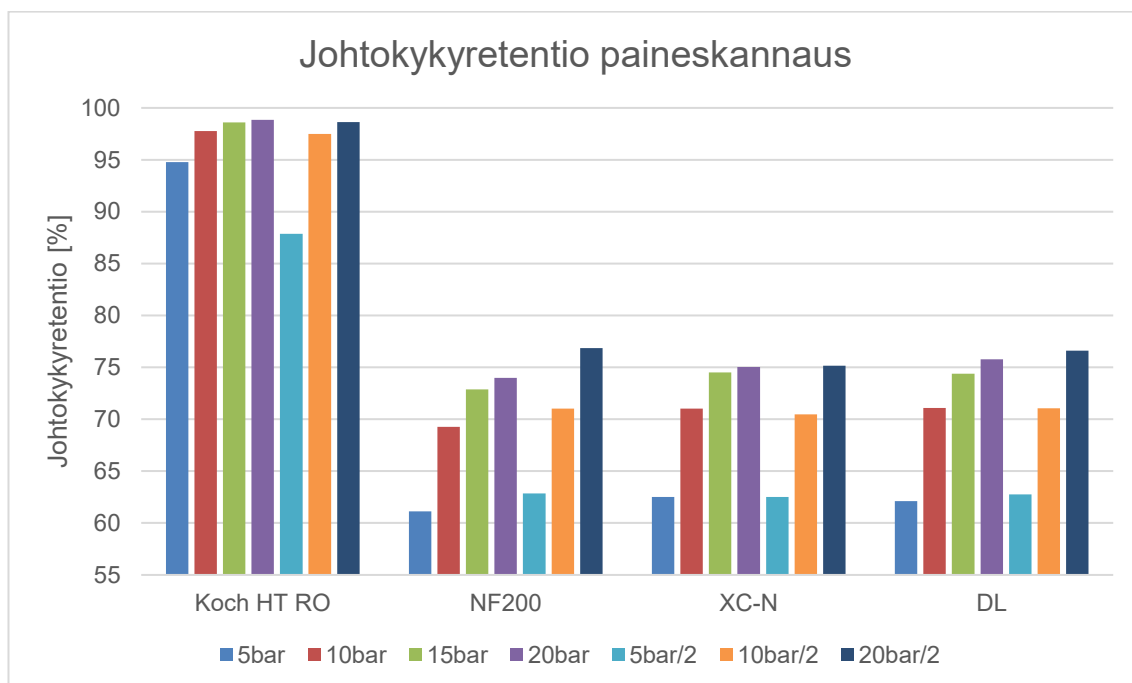
Paineskannauksen 5, 10 ja 20 baarin testit toistettiin vielä lämpötilaskannauksen jälkeen, jolloin todettiin vuon laskun olevan todennäköisesti pysyvää.



Kuva 5 Paineskannauksen ja toistokokeiden liuosvuot 10 °C:n lämpötilassa eri paineilla

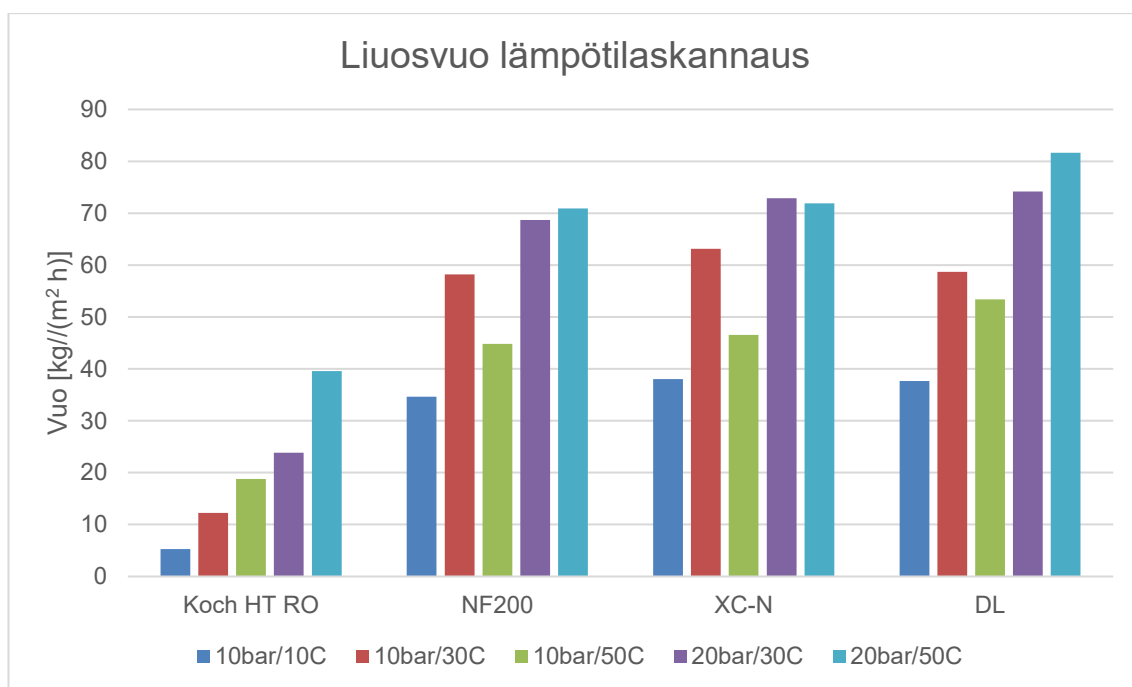
Johtokykyretentioista nähdään paineen vaikuttavan aluksi paljonkin kalvojen retentiokykyyn. 15 baarista 20 baariin mentäessä vaikutus on kuitenkin pientä.

Toistokokeissa nähtiin NF-kalvoilla retentioiden olevan samaa luokkaa tai jopa hieman parempia, mikä voisi aiheutua esimerkiksi kalvon puristumisesta.



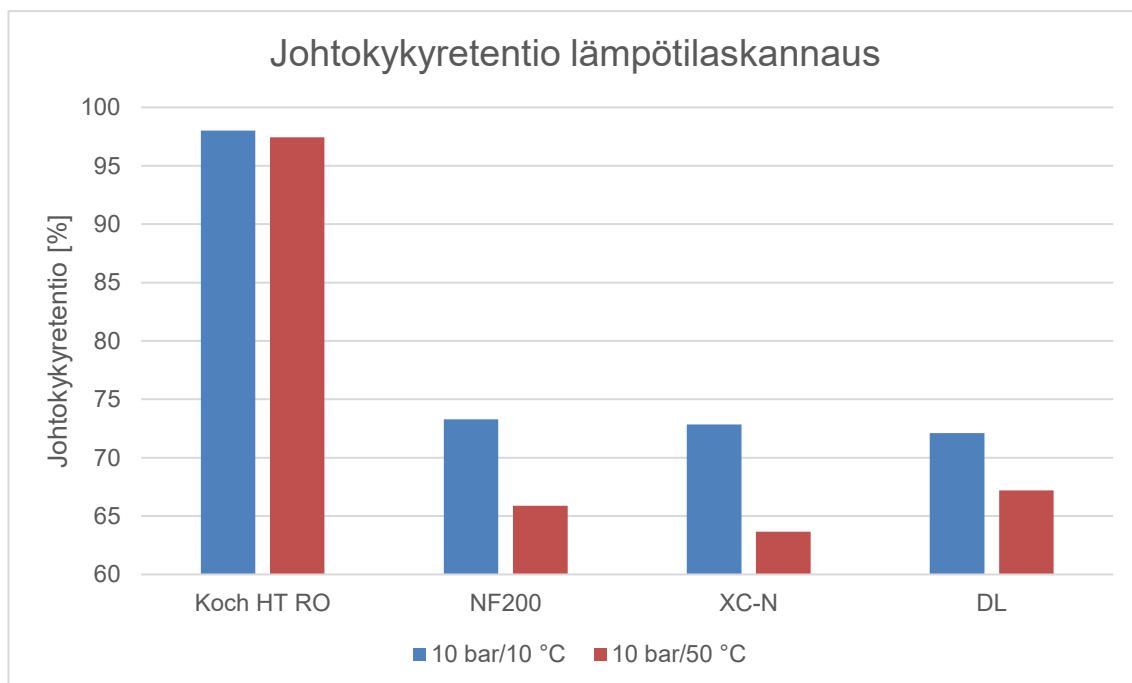
Kuva 6 Paineskannauksen ja toistokokeiden johtokykyretentiot 10 °C lämpötilassa eri paineilla

Lämpötilaskannauksen tuloksista liuosvuot on esitetty kuvassa 7 ja retentiot kuvissa 8 ja 9. Lämpötilalta ei odotettu isoa vaikutusta retentioihin, joten ne mitattiin 10 °C:n alku- ja 50 °C:n loppupisteistä. Lämpötilan kasvattaminen paransi hieman vuoarvoja 30 °C:n lämpötilaan asti. NF-kalvoilla kuitenkin lämpötilan nostaminen 50 °C:seen aiheutti huomattavaa vuon laskua. Paineen nostaminenkaan ei vaikuttanut paljoa vuohon.



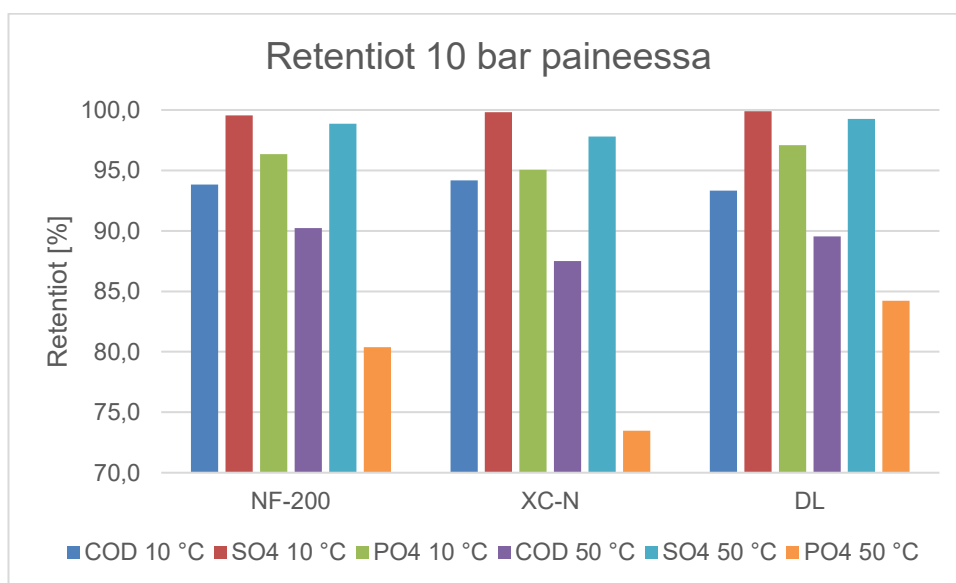
Kuva 7 Lämpötilaskannauksen liuosvuot eri paineissa ja lämpötiloissa

Lämpötila ei vaikuttanut RO:n johtokykyretentioon merkittävästi (kuva 8), NF-kalvoilla taas pahimmillaan lähes 10 %.



Kuva 8 Lämpötilaskannauksen johtokykyretentiot 10 baarissa, 10 °C ja 50 °C lämpötiloissa

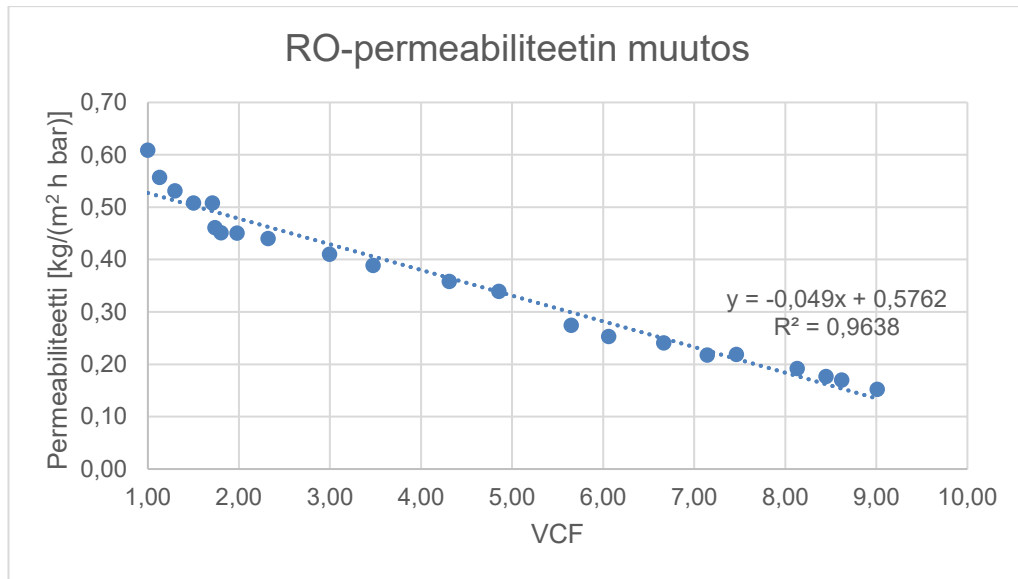
Käänteisosmoosista tiedetään, että ainakin nollassaannolla tulee lähes täysin puhdasta vettä, joten siitä ei mitattu pitoisuuksia erikseen. Tärkeimpiä aineretentioita on esitetty kuvassa 9 (liitteessä 1 on loput retentiot). Retentiot odotetusti pienenivät lämpötilan kasvaessa, kloridi- ja bromiretentiot olivat neutraaleja tai jopa negatiivisia, eli niitä meni enemmän permeaatin puolelle kuin jäi retentaattiin. Tulokset olivat kuitenkin huomattavasti odotuksia parempia.



Kuva 9 COD-, sulfaatti- ja ortofosfaattiretentiot 10 baarissa, 10 °C ja 50 °C lämpötiloissa

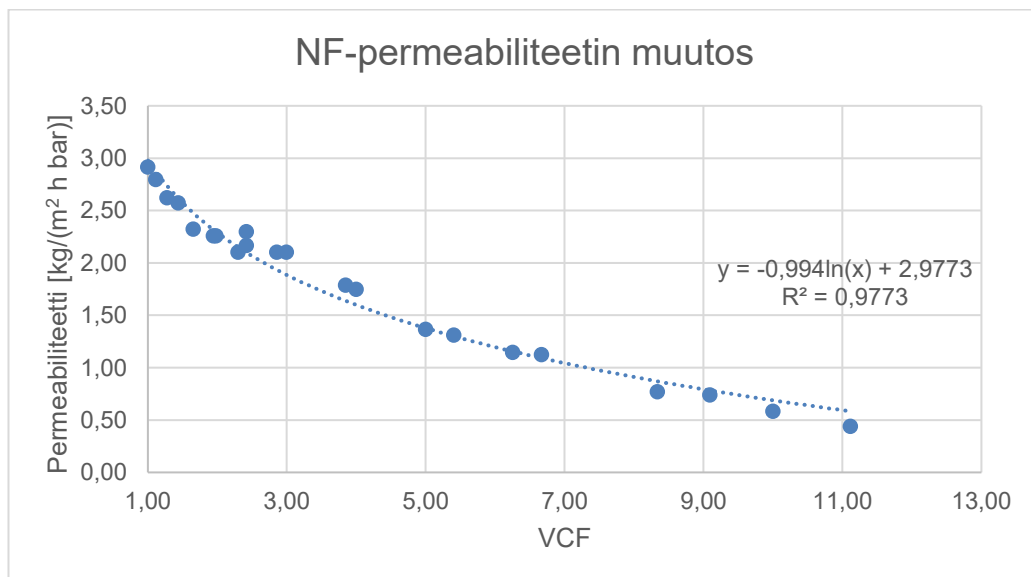
5.2 Saantoajot

RO- ja NF-suodatuksien aikana lämpötila saatiin pidettyä alle 15 °C:n. RO:lla paine oli aluksi 30 baaria ja tauon jälkeen nostettiin 35 baariin. Kuvassa 10 on esitetty permeabiliteetin muutos RO-suodatuksen edetessä. Nähdään että permeabiliteetin putoaminen on lineaarista. Oletettiin permeabiliteetin muutoksen olevan konsentraatiosta johtuvaa, koska suodatusaika oli lyhyt ja muut muuttujat pysyivät lähes vakioina.



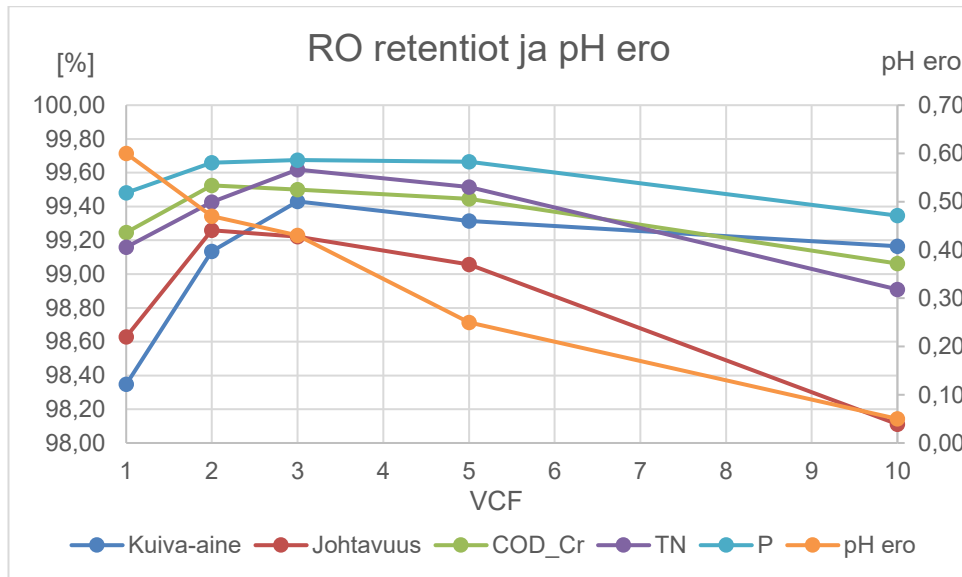
Kuva 10 RO-kalvojen permeabiliteetin muutos konsentraation kasvaessa

NF:lla suodatettaessa painetta säädettiin useasti. Kuvassa 11 on esitetty NF-kalvojen permeabiliteetin muutos. NF-kalvoilla permeabiliteetti ei ollut täysin lineaarista. NF:lla permeabiliteetti oli myös odotetusti lähes koko ajan suurempi kuin RO:lla.



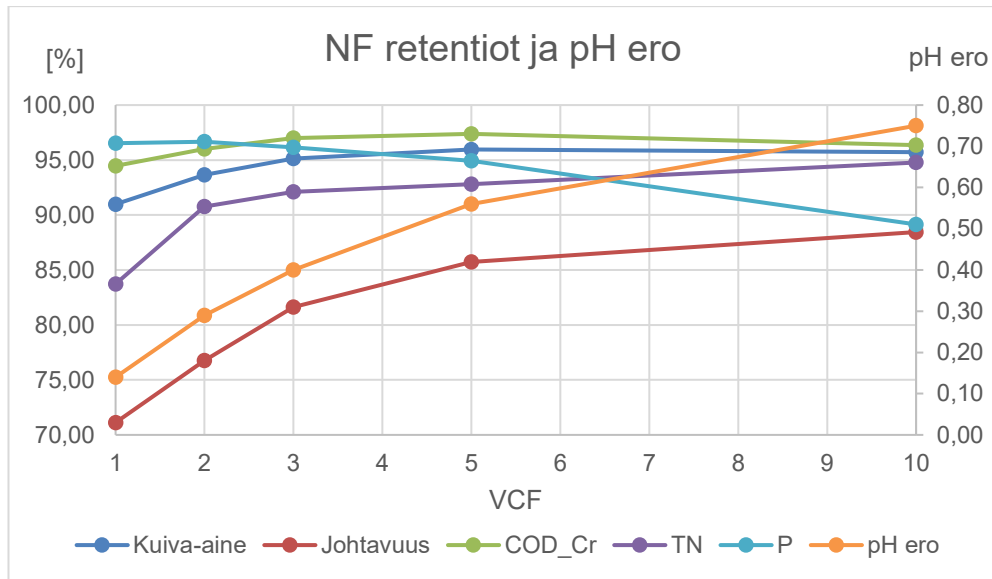
Kuva 11 NF-kalvojen permeabiliteetin muutos konsentraation kasvaessa

Kuvassa 12 on esitetty RO-kalvolla saadut retentiot (TN kokonaistyyppi, P fosfori). Nähdään että, RO:lla kaikki retentiot ovat koko ajan lähes 99 %. pH-erot (permeaatin pH:n ja konsentraatin pH:n erotus) käyttäytyivät päinvastaisesti RO- ja NF-kalvoilla, RO:lla pH ero pienentyi konsentraation kasvaessa ja NF:lla pH ero kasvoi.



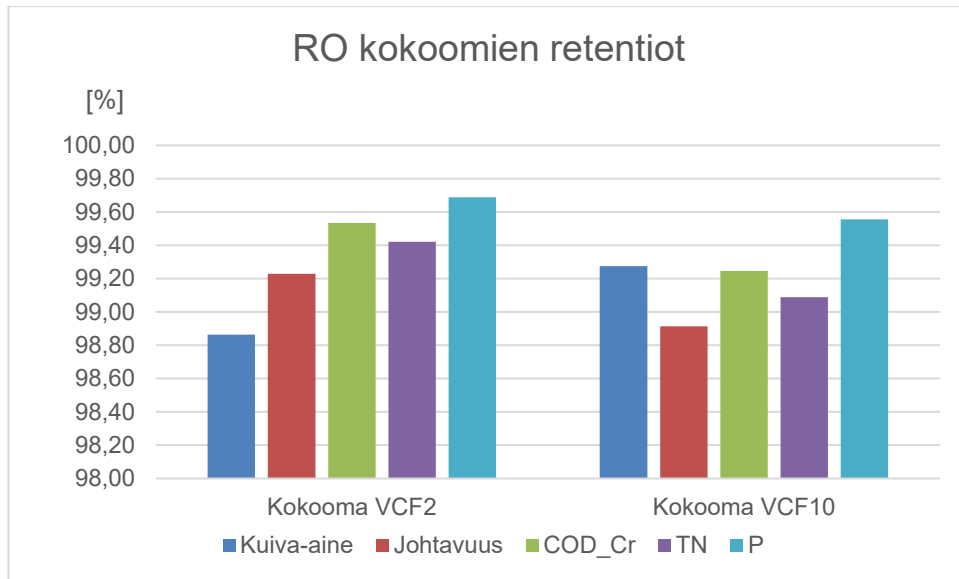
Kuva 12 RO saantoajon kuiva-aine, johtokyky, COD, kokonaistypen ja fosforin retentiot sekä pH erot konsentraation kasvaessa

Kuvassa 13 vastaavasti NF-kalvolla saadut retentiot. NF:lla retentiot paranivat VCF 5:een asti, jonka jälkeen ne alkoivat hieman huonontua.



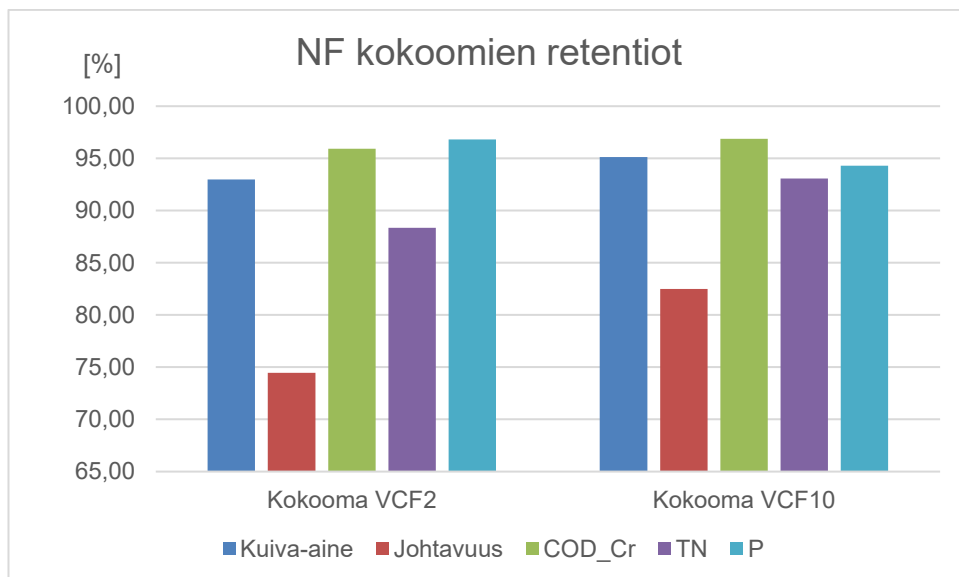
Kuva 13 NF saantoajon kuiva-aine, johtokyky, COD, kokonaistypen ja fosforin retentiot sekä pH erot konsentraation kasvaessa

Kuvassa 14 on RO-kokoomapermeaateista lasketut tulokset. VCF 2-kokoomassa on otettu näyte ensimmäisestä 50 kg:sta permeaattia ja VCF 10-kokoomassa näyte on otettu lopusta permeaatista. Konsentraatin pitoisuutena on käytetty painotettua keskiarvoa kyseisistä konsentraattiliuoksien pitoisuuksista. Tarkemmat retentiot ovat esitettyinä liitteessä 2. RO:lla kaikki mitatut retentiot olivat noin 99 %.



Kuva 14 RO kokoomien kuiva-aine, johtokyky, COD, kokonaistyyppi ja fosfori retentiot

Kuvassa 15 on vastaavasti NF-kokoomapermeaattien retentioita. NF:lla retentiot vaihtelivat hieman enemmän ja paranivat konsentraation kasvaessa.



Kuva 15 NF kokoomien kuiva-aine, johtokyky, COD, kokonaistyyppi ja fosfori retentiot

RO suodatuksen puhdasvesivuo 8 baarin paineella 25 °C lämpötilassa ennen testejä oli 15,1 (kg/m² h) ja permeabiliteetti 1,89 kg/(m² h bar). Testien ja pesun jälkeen vuo oli 11,3 (kg/m² h) ja permeabiliteetti 1,42 kg/(m² h bar). Pääteltiin vuon putoamisen olevan uusilla kalvoilla varsin nopeaa, joko paineen tarve nousisi tai tarvittaisiin tehokkaampi pesu. NF:lle ei tehty vastaavaa testiä, koska sen suodatusaika oli paljon lyhyempi. Uusilla kalvoilla retentiokyky ja permeabiliteetti voivat vaihdella paljonkin, etenkin jos kalvoja ei ole kostutettu tai ne ovat päässeet kuivumaan.

Molemmilla kalvoilla päästiin odotettua isompaan VCF konsentraatioon ja retentiotkin pysyivät loppuun asti hyvinä, vaikka molempien ajojen lopussa permeaatissa oli hieman väriä. Saantoajojen tuloksien perusteella molemmat kalvot soveltuvat hyvin suodattamaan UF:n permeaattia. Ennen täysimittaisen laitteiston rakentamista olisi hyvä kuitenkin tutkia kalvojen pidempikestoista käyttäytymistä ja pestävyyttä. Keskimääräiset vuot saadaan laskemalla permeaatin massa suodatukseseen kuluneella ajalla ja jakamalla se laitteiston pinta-alalla. RO:lla suodatuksen keskimääräinen vuo oli noin 14 kg/(m² h) ja NF:lla 21 kg/(m² h).

6 Laitteistosuunnittelu ja kustannusarvio

Mahdollisia laitteistotyyppisiä ovat panos- ja jatkuvatoimiset laitteet.

Panostoiminen laitteisto tarvitsee oman ison syöttösäiliön. Panostoimiset laitteet ovat pienempiä, mutta käyttävät huomattavasti enemmän energiaa kuin jatkuvatoimiset. Jatkuvatoimisten laitteistojen saantoa parannetaan joko konsentraattia kierrättämällä tai lisäämällä elementtejä sarjaan eli käyttämällä joko pidempiä paineastioita tai useampia vaiheita, joiden läpi konsentraatti kulkee. Yhdellä vaiheella päästään yleensä noin 40–60 %:n saantoon [6, s.104]. Yleensä vaiheet pyritään tasaamaan jotenkin, esimerkiksi paineen nostamisella vaiheiden välissä tai käyttämällä tiukempia kalvoja ensimmäisessä vaiheessa. [6, s.95.]

Samassa laitteistossa voidaan käyttää erityyppisiä kalvoja. Voi olla kannattavaa käyttää alussa tiukempia kalvoja, jolloin vuo on laitteen läpi tasaisempi. Pelkällä NF:lla voitaisiin joutua ajamaan ensimmäisiä vaiheita matalammilla paineilla. Ja permeaattiin siirtyviä pitoisuuksia pitäisi myös tarkkailla, jotta tarvittavat pitoisuusrajat eivät ylittyisi. Joten ensimmäiset vaiheet voisivat olla RO:lla ja muutama vaihe lopussa NF:lla, viimeisestä NF vaiheesta voitaisiin tarvittaessa kierrättää permeaatti takaisin syöttöön, jolloin saataisiin saantoa parannettua ja laitteistosta mahdollisesti myös energiatehokkaampi [18, s.8].

Yksi laitteistovaihtoehto olisi CCRO (Closed circuit RO) eli käytännössä sekventiaalinen RO. Sen toimintaperiaatteena on panostoiminen laite, johon syötetään syöttöliuosta permeaattivirtauksen verran ja halutussa konsentraatiossa konsentraatti työnnetään ulos avaamalla konsentraatin tyhjennysventtiili, syklejä toistetaan jatkuvatoimisesti. CCRO voisi olla energiamielessä lähellä jatkuvatoimista ja investointimielessä lähellä panostoimista. [19.]

Tarkempaan vertailuun otettiin 3-vaiheinen NF, 3-vaiheinen RO-NF (jossa kaksi RO ja yksi NF vaihe) ja 5-vaiheinen RO-NF (kolme RO ja kaksi NF vaihetta) laitteisto. Kalvolaitteistoja vertailtiin nykyistä haihdutinta vasten. Vertailukohtina olivat laitteiston hinta, laskennallinen maksimi konsentraatio ja käyttökustannukset. Päädyttiin käyttämään taajusmuuntimisia korkeapaine- ja kierrätyspumppuja, koska ne olisivat energiatehokkuuden kannalta paras vaihtoehto.

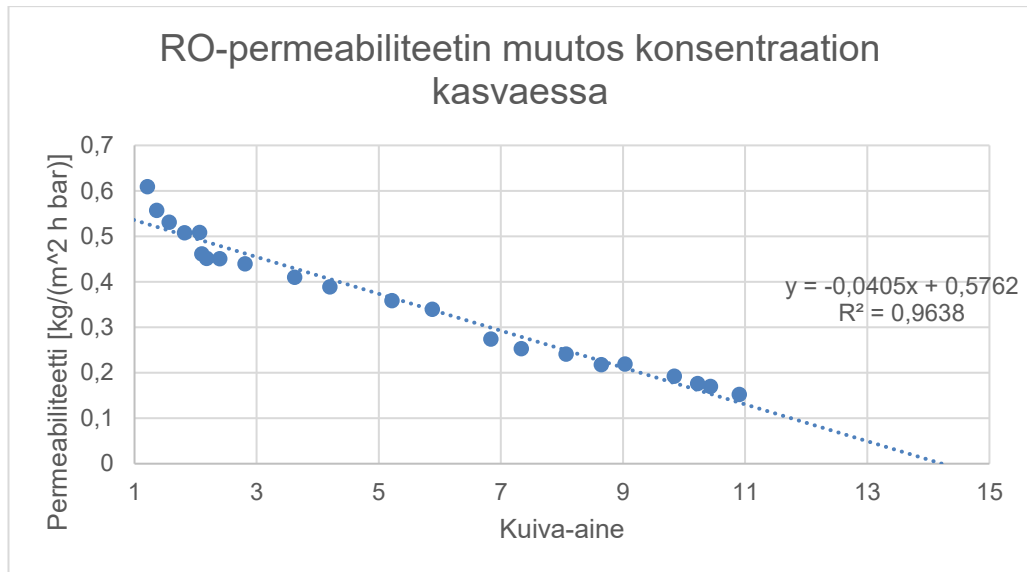
6.1 Laitteiston mitoitus

Laitteistolle arvioitiin 90 %:n käyttöaste, jolloin pesuille ja huolloille on riittävästi aikaa. Minimikapasiteettina käytetään ympäristöluvassa [20, s.12.] esitettyä korkeakuormitteisen jätevesifraktion jaksovirtaamaa ja siitä johdettua keskimääräistä tilavuusvirtausta $5 \text{ m}^3/\text{h}$, halutaan kuitenkin mahdollisuus ajaa suurempaa tilavuusvirtausta, joten käytetään suunnittelutilavuusvirtauksena $7 \text{ m}^3/\text{h}$. Arvio tarvittavasta kalvopinta-alasta saadaan jakamalla suunnitteluvirtaus

suodatusajon keskimääräisellä vuolla eli RO:lla 7 000 kg/h / 14 kg/(m² h), jolloin tarvittava kalvopinta-ala olisi noin 500 m². NF:lla vastaavasti 7 000 kg/h / 21 kg/(m² h) tarvittava pinta-ala olisi 330 m². 5-vaiheisen RO-NF-laitteiston mitoittamiseen käytettiin isompaa pinta-alaa eli elementtejä tarvittaisiin 500 m²/35 m² (tarvittava pinta-ala jaettuna kalvoelementin pinta-alalla) ja pyöristetään luku ylöspäin eli tarvittaisiin 15 elementtiä. 3-vaiheisella NF-laitteistolle riittäisi 9 elementtiä.

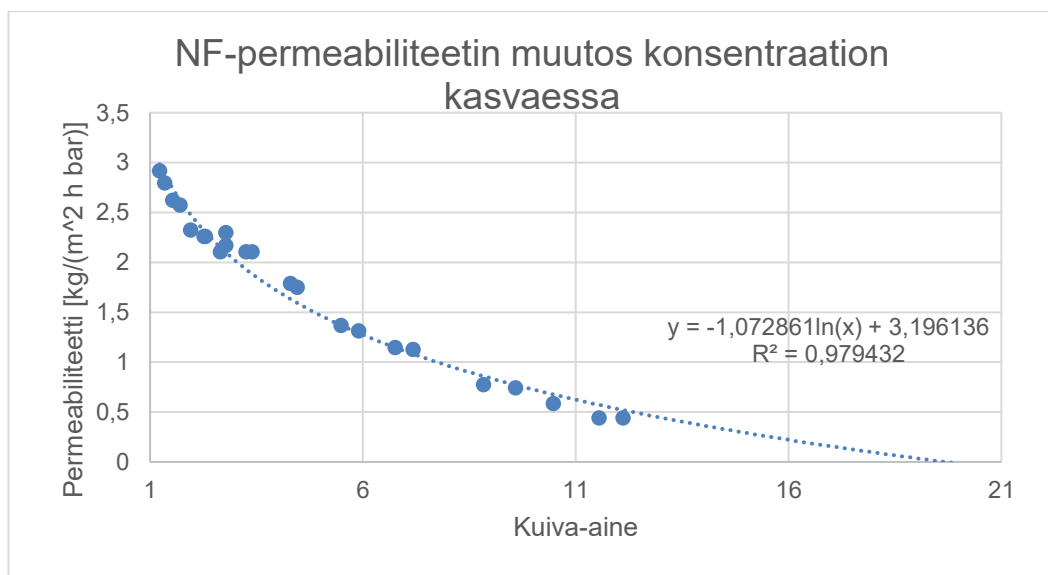
Korkeakuormitteiselle jätevedelle on kaksi isoa säiliötä. Oletuksena on, että puskurikapasiteettia olisi riittävästi poikkeustilanteisiin. Saantoajojen tuloksista saatiin arvioitua permeabiliteetin kaavat NF ja RO kalvoille, RO:lla se on lähes lineaarinen. Saadut permeabiliteetti kuvaajat ovat esitettyinä kuvissa 16 ja 17. Permeabiliteettitiedon ja kuiva-ainepitoisuuden avulla laadittiin yrityksen sisäiseen Excel pohjaan muutamia laitevaihtoehtoja.

Oletuksena on, että laitteisto tulisi käytössä olevaan tehtaaseen, joten käytettävissä oleva lattiapinta-ala olisi rajattua. Rajoitettiin paineastioiden mitaksi neljä elementtiä. Kahdeksan tuuman elementin pituus on noin yhden metrin, joten paineastian pituudeksi tulisi noin neljä metriä ja astian täyttöä varten tarvittaisiin vähintään elementin mitta, joten laitteiston pituudeksi tulisi noin viisi metriä. Paineastiat saataisiin laitettua päällekkäin, joten lattiapinta-ala pysyisi maltillisena. Oletuksena on, että jokin olemassa olevista CIP-aseamista soveltuisi RO/NF kalvojen pesuun, tämä kuitenkin pitäisi tarkistaa.



Kuva 16 RO:n permeabiliteettimuutoksen arvio kuiva-aineen mukaan

NF:lla oletettiin permeabiliteettikuvaajan olevan logaritminen (kuvassa 17). Jolloin konsentraatin enimmäiskuiva-ainepitoisuus olisi 19–20 %:n luokkaa.

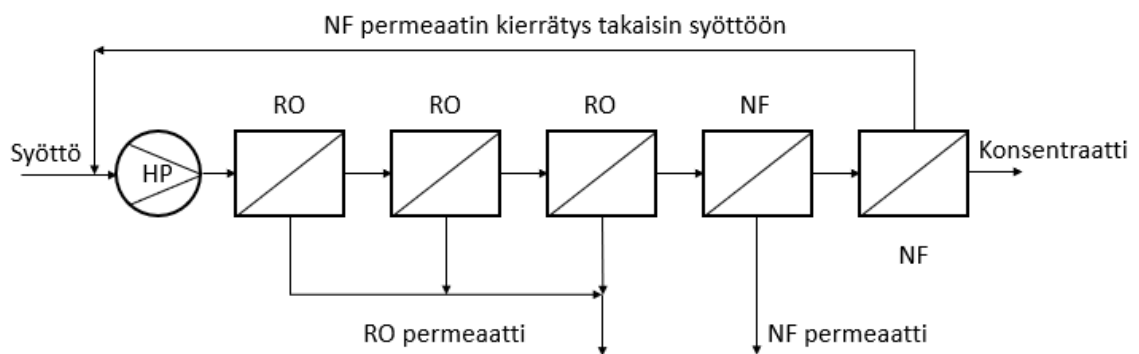


Kuva 17 NF:n permeabiliteettimuutoksen arvio kuiva-aineen mukaan

Yksinkertaistettu 5-vaiheisen RO-NF-laitteiston kuvaaja on esitettyä kuvassa 18. RO vaiheista saataisiin lähes puhdasta käyttövetä esimerkiksi pesuihin ja huuhteluihin. Kuiva-ainepitoisuus olisi olematon (permeaatissa enintään 0,1 %

luokkaa) ja COD arvosta saataisiin poistettua yli 99 %. NF vaiheista saataisiin todennäköisesti vielä yli 90 % kuiva-aineesta (permeaatissa enintään 0,5 % luokkaa) ja COD arvosta pois. Jos kuitenkin viimeisen NF vaiheen permeaatin raja-arvot ylittyisivät, sitä voitaisiin tarvittaessa kierrättää takaisin syöttöön.

RO vaiheista tulisi siis uudelleenkäytettävää vettä. NF vaiheista laimeaa jätevettä. Ja laitteiston konsentraatti olisi korkeakuormitteista jätevettä. Laimean jäteveden käsittelykustannukset ovat huomattavasti halvempia kuin korkeakuormitteisella.



Kuva 18 5-vaiheisen RO-NF-kalvosuodatuslaitteiston yksinkertaistettu kaaviokuva kierrätyksellä

5-vaiheinen RO-NF-laitteisto olisi monipuolisin laitevaihtoehto, sitä voitaisiin tarvittaessa ajaa 4-vaiheisena tai siihen lisätä lisäelementtejä, jolloin kapasiteettiä on mahdollista lisätä painetta nostamatta.

Kaikissa vaihtoehdoissa vaiheiden tasaamiseen käytettäisiin jokaisen vaiheen välissä olevaa kierrätyspumppua, joka tasaa vaiheista syntyvän painehäviön. Pumput olisivat taajuusohjattavia, jolloin paine ja virtaukset saadaan tasattua eri tilanteissa ja pesuja varten voitaisiin ajaa laitteistoa matalalla paineella.

6.2 Laitteistokustannukset

Laitteistokustannukset voidaan jakaa päälaitteisiin, venttiileihin, instrumentteihin ja putkistoon. Kustannusarvioinnin perustana käytettiin pääosin toteutuneita

laiteinvestointeja. Investointikustannukset laskettiin laitteille, osille ja asennuskustannuksille. Kokonaishintaan on laskettu lisäksi vielä 20 %:n varaus.

3-vaiheisten-laitteistojen hinnaksi tulisi noin 300 000 € ja 5-vaiheisen 360 000 €. Kalvopinta-alaa kohden tulisi hinnaksi noin 950 €/m² 3-vaiheisella NF-laitteistolla, 710 €/m² 3-vaiheisella RO-NF-laitteistolla ja 685 €/m² 5-vaiheisella laitteistolla. Nähdään että alkuinvestoinnin jälkeen laitteiston koon kasvattaminen tuo pinta-alaan nähden laitteistokustannuksia alas. Kustannuksiin vaikuttaisi vielä, jos RO/NF-kalvoille tarvitaan erillinen CIP-järjestelmä. Putkiston pituuskin tulisi vaikuttamaan kustannuksiin, koska oletettiin melko maltilliset tarvittavat putkiston pituudet.

6.3 Käyttökustannukset

Käyttökustannuksia on laskettu laitteistomitoituksen yhteydessä. Oletuksena oli, että kaikki tehtaalla syntyvä UF-permeaatti käsiteltäisiin, jolloin käyttötunnit vuodessa olisivat noin 7 000 h. Käyttökustannuksien avulla verrattiin laitevaihtoehtoja olemassa olevaan haihduttimeen. Kustannuksista arvioitiin operointikustannukset eli energia-, kalvo-, kemikaalikustannukset. Käsittelykustannuksiin vielä lisäksi syntyvien jakeiden kuljetus- ja käsittelykustannukset.

Oletuksina oli sähkön hinta 10 c/kWh, kalvoelementin hinta 1 300 €/kpl ja käyttöikä yksi vuosi, kemikaalien kulutus arvioitiin kalvopinta-alan mukaan. Suurin osa kalvosuodatuksen operointikustannuksista tulisi pumppujen tarvitsemasta sähköstä noin 40–45 %, toiseksi suurin kustannus olisi kalvojen vaihdosta noin 40 %. Kemikaalien ja pesuaineiden kulutus kalvosuodatuksessa on vähäistä, mutta niistä tulisi loput noin 10 % operointikustannuksista. Mitä väkevämmäksi konsentraatti saadaan sitä enemmän säästetään kuljetus- ja käsittelykustannuksissa, joten isompi laitteisto olisi pidemmällä aikavälillä kannattava.

Laskettiin kalvolaitteiden ja haihduttimen käyttökustannukset.

Laitteistokustannukset, käsittelykustannukset ja takaisinmaksuaika ovat esitettynä taulukossa 1. Todettiin 5-vaiheisen RO-NF-laitteiston pääsevän pienimpään käsittelykustannukseen.

Taulukko 1 Laitteistovaihtoehtojen kustannusten vertailua

	3-vaiheinen NF	3-vaiheinen RO-NF	5-vaiheinen RO-NF	Haihdutin
Elementtien määrä [kpl]	9	12	15 (max 20)	
Laitteiston hinta [€]	300 000	300 000	360 000	0
Vuosittainen käyttökustannus [€/a]	420 000	510 000	370 000	700 000
Säästöä verrattuna haihduttimeen [€/a]	280 000	190 000	330 000	0
Takaisinmaksuaika [a]	1,07	1,58	1,09	-
Käsittelykustannus m ³ kohden [€/m ³]	8,7	10,5	7,7	14,5

7 Yhteenveto

Tässä insinööriyössä tutkittiin, soveltuvatko NF- tai RO-kalvot IFF:n Jämsänkosken tehtaalla syntyvän UF permeaatin konsentroiduimiseen. RO tai NF suodatuksella saatu permeaatti voitaisiin joko kierrättää tehtaalla tai jos sen

pitoisuudet ovat kunnallisen jätevedenpuhdistamon antamien rajojen sisällä, permeaatti voitaisiin johtaa olemassa olevia putkistoja pitkin puhdistamolle. Suodatuskokeiden tulosten pohjalta RO- ja NF-kalvot soveltuvat varsin hyvin tehtaalla syntyvien permeaattien käsittelyyn.

RO kalvoilla saadaan noin 99 % epäpuhtauksista pois, jolloin saatava permeaatti voisi soveltua tehtaalla kierrätettäväksi. NF kalvoilla voitaisiin saada jopa yli 95 % COD-pitoisuudesta poistettua, mutta suolat kuitenkin läpäisisivät NF kalvon helposti, joten siitä syntyvä permeaatti ei todennäköisesti soveltuisi kierrätettäväksi. Puhdistamolle lähetettäessä tulisi kuitenkin tarkkailla pääasiassa COD-, typpi- ja fosforiarvoja. Testeissä kalvot olivat uusia ja käsiteltävän permeaatin koostumus tulee vaihtelevaan. Lisäksi testeissä ei päästy paljoa yli 10 VCF:n, joten kalvon käyttäytymistä isommissa konsentraatioissa ei voida tarkasti ennustaa.

Koetulosten perusteella suunniteltiin mitoitukset ja niillä laskettiin investointi- ja käyttökustannukset ja sitä kautta takaisinmaksuaika, joka verrattuna nykyiseen haihduttimeen olisi noin vuoden. Lisäksi 5-vaiheisella RO-NF-laitteistolla olisi mahdollista saada noin 30 000 m³ vettä kierrätettyä vuodessa.

Insinööriyön avulla saatiin muutamia vaihtoehtoja permeaatin käsittelyyn. Jatkossa voitaisiin tutkia syntyvän konsentraatin lisäkonsentroidimista esimerkiksi olemassa olevalla haihduttimella. Kannattaisi myös tutkia RO-permeaatin kierrätettävyyttä tehtaalla, koska se voisi olla riittävän puhdasta moneen käyttökohteeseen.

Lähteet

- 1 Perehdytyspäivä 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. Genencor International Oy.
- 2 How Enzymes Are Produced. Verkkoaineisto. <<https://www.edt-enzymes.com/how-enzymes-are-produced>> Luettu 6.9.2022.
- 3 Trichoderma reesei genomics. Verkkoaineisto. <<https://mycocosm.jgi.doe.gov/Trire2/Trire2.home.html>> Luettu 6.9.2022.
- 4 Felse P. Arthur, Panda T. 1999. Self-directing optimization of parameters for extracellular chitinase production by *Trichoderma harzianum* in batch mode. *Process Biochemistry*. Volume 34. Issues 6-7. 1999.
- 5 Azin Mehrdad, Moravej Roya, Zareh Davood. 2007. Production of xylanase by *Trichoderma longibrachiatum* on a mixture of wheat bran and wheat straw: Optimization of culture condition by Taguchi method. *Enzyme and Microbial Technology*. Volume 40. Issue 4. 2007.
- 6 FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual. Verkkoaineisto. DuPont <<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/RO-NF-FilmTec-Manual-45-D01504-en.pdf>>. Päivitetty kesäkuussa 2022. Luettu 6.9.2022.
- 7 Cheryan Munir. 1998. Ultrafiltration and microfiltration handbook. Technomic Publishing company, Inc. 1998.
- 8 Membrane Technology. Verkkoaineisto. Synder Filtration. <<https://synderfiltration.com/products/membrane-technology/>> Luettu 6.9.2022.
- 9 Mitä on kalvosuodatus? Verkkoaineisto. Alfa laval. <<https://www.alfalaval.fi/tuotteet-ja-jarjestelmat/erotustekniikka/kalvot/what-is-membrane-filtration/>> Luettu 6.9.2022.
- 10 Wagner Jørgen. 2001. Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints. Second Edition, Revision 2. Osmonics, Inc. 2001.
- 11 Schäfer A. I., Fane A. G., Waite T. D. 2005. Nanofiltration principles and applications. Elsevier Ltd. 2005.

- 12 Uudet antiskalantit. Verkkoaineisto. Kemira.
<<https://www.kemira.com/fi/konserni/media/uutishuone/uutiset/uudet-antiskalantit/>> Luettu 6.9.2022.
- 13 LabStak M20 tuotesivu. Verkkoaineisto. Alfa Laval.
<<https://www.alfalaval.fi/tuotteet-ja-jarjestelmat/erotustekniikka/kalvot/labstak/labstak-m20/>> Luettu 6.9.2022.
- 14 Koch Sani-Pro® HRX™ High Temperature RO Elements. Kalvon tuotetiedot. <<https://www.kochseparation.com/wp-content/uploads/2022/03/sani-pro-high-temperature-ro-elements.pdf>> Luettu 26.5.2022.
- 15 Sani-Pro® SR3D Nanofiltration Elements (NF200). Kalvon tuotetiedot. <<https://www.kochseparation.com/wp-content/uploads/2020/10/sani-pro-nf-elements.pdf>> Luettu 26.5.2022.
- 16 FilmTec™ Fortilife™ XC-N Element (XC-N). Kalvon tuotetiedot. <<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/RO-FilmTec-Fortilife-XC-N-PDS-45-D01726-en.pdf>> Luettu 26.5.2022.
- 17 Suez DL. Kalvon tuotetiedot. <https://estore.suezwatertechnologies.com/document/document/contentdownload/?document_name=FS1248EN.pdf&language=English&security=Public> Luettu 26.5.2022.
- 18 Göktuğ Ahunbay M., Birgül Tantekin-Ersolmaz S., Krantz William B. 2018. Energy optimization of a multistage reverse osmosis process for seawater desalination. Desalination Volume 429. 2018.
- 19 DesaliTec™ CCRO High Efficiency Smart Reverse Osmosis Systems. Verkkoaineisto. DuPont. <<https://www.dupont.com/brands/desalitec-ccro-high-efficiency-ro.html>> Luettu 6.9.2022.
- 20 Ympäristölupapäätös. Genencor International Oy, Jämsänkoski. 2019. Länsi- ja Sisä-Suomen Aluehallintovirasto.

Liite 1 Lämpötilaskannauksen retentioita

Taulukko 1 Kalvojen retentiot ja pH-erot 0-saantoajon lämpötilaskannauksesta 10 baarin paineessa, 10 °C ja 50 °C lämpötiloissa

Retentiot ja pH-ero	NF200 10 °C	NF200 50 °C	XC-N 10 °C	XC-N 50 °C	DL 10 °C	DL 50 °C	
pH-ero	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2	
Johtokyky	66,9	62,2	68,3	59,5	66,2	67,6	[%]
COD_Cr	93,8	90,2	94,2	87,5	93,3	89,5	[%]
Kloridi (Cl ⁻)	-31,3	-18,2	-18,8	-27,3	-31,3	-13,6	[%]
Sulfaatti (SO ₄ ²⁻)	99,6	98,9	99,8	97,8	99,9	99,3	[%]
Kokonaistyyppi, N	78,9	75,6	81,4	71,1	80,8	77,8	[%]
Ammoniakki	64,2	62,8	64,7	60,0	67,4	67,6	[%]
Fosfaatti	96,4	80,4	95,1	73,5	97,1	84,2	[%]
Ortofosfaatti	95,9	82,8	94,8	73,2	97,1	86,0	[%]
Bromi	-12,5	0,0	-12,5	-5,0	-25,0	-15,0	[%]

Liite 2 RO- ja NF-saantoajojen retentiot ja pH-erot

Taulukko 1 RO- ja NF-saantoajojen kuiva-aine, johtokyky-, COD-, kokonaistyyppi- ja kokonaisfosforiretentiot sekä pH-erot

RO retentiot	VCF1	VCF2	VCF3	VCF5	VCF10	Kokooma VCF2	Kokooma VCF10	
pH-ero	0,60	0,47	0,43	0,25	0,05	0,57	0,19	
Kuiva-aine	98,35	99,13	99,43	99,31	99,16	98,86	99,28	[%]
Johtokyky	98,63	99,26	99,22	99,06	98,11	99,23	98,91	[%]
COD_Cr	99,25	99,53	99,50	99,44	99,06	99,53	99,25	[%]
Kokonaistyyppi	99,16	99,43	99,62	99,52	98,91	99,42	99,09	[%]
Kokonaisfosfori	99,48	99,66	99,68	99,66	99,35	99,69	99,56	[%]
NF retentiot	VCF1	VCF2	VCF3	VCF5	VCF10	Kokooma VCF2	Kokooma VCF10	
pH-ero	0,14	0,29	0,40	0,56	0,75	0,18	0,42	
Kuiva-aine	90,98	93,64	95,14	95,96	95,72	92,98	95,14	[%]
Johtokyky	71,12	76,75	81,63	85,74	88,45	74,47	82,51	[%]
COD_Cr	94,47	96,00	97,00	97,38	96,36	95,92	96,87	[%]
Kokonaistyyppi	83,73	90,77	92,11	92,80	94,78	88,36	93,07	[%]
Kokonaisfosfori	96,52	96,67	96,14	94,92	89,14	96,83	94,30	[%]