

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT School of Engineering Science

Niina Virtanen

**MONITOROINTIMENETELMÄT MEMBRAANIN LIKAANTUMISEN
SEURANTAAN SUODATUKSEN AIKANA**

Kandidaatintyö

Pvm: 06.04.2015

Tiivistelmä

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto

LUT School of Engineering Science

Tekijä: Niina Virtanen

Nimi: Monitorointimenetelmät membraanin likaantumisen seurantaan suodatuksen aikana

Kandidaatintyö 2015

22 sivua, 1 taulukko, 10 kuvaa

Työn ohjaaja: Mari Kallioinen

Hakusanat: membraanisuodatus, likaantuminen, monitorointimenetelmä,

Membraani on ohut kalvo, jossa on pieniä nanomittakaavan reikiä, jotka erottavat partikkelit ja liuenneet yhdisteet liuoksesta. Membraanisuodatuksen käyttö on lisääntynyt merkittävästi vedenpuhdistuksessa, johtuen lisääntyneestä puhtaan veden tarpeesta ja tiukentuneista ympäristövaatimuksista.

Tässä työssä esitellään reaaliaikaisia mittausmenetelmiä membraanin likaantumisen seurantaan. Eriteltyjä menetelmiä ovat suora havainnointi pinnan läpi, lasertriangulometria, varjoanalyysi, taittokykymittaus, kuvakatkaisu-menetelmä, partikkelin nopeusmääritys, radioisotooppinen merkintä ja ydinmagneettinen resonanssispektrometria. Mittausmenetelmien avulla likakerroksen paksuutta ja sen leviämistä on mahdollista seurata reaaliaikaisesti.

Mittausmenetelmien soveltuvuus olemassa oleviin prosesseihin on vielä epävarmaa. Suurin osa menetelmistä on rajoittunut tiettyyn membraanin materiaaliin, tietynlaiseen membraanisuodatusprosessin rakenteeseen tai tiettyihin olosuhteisiin. Vallitsevien prosessiolosuhteiden lisäksi mittausanturin tulisi kestää myös puhdistusolosuhteet. Lisätutkimuksia tarvitaan, jotta voidaan löytää toimiva laitekokonaisuus tarvittavan tiedon tuottamiseen.

Abstract

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science

Author: Niina Virtanen

Title: Methods for monitoring the membrane fouling during the filtration

Bachelor's Thesis 2015

22 pages, 1 table, 10 figures

Supervisor: Mari Kallioinen

Keywords: membrane filtration, fouling, monitoring method

Membrane is a thin film with very small holes, which separate particles from the solution. The use of membrane filters has increased significantly because of the growing need for clean water, and tougher environmental requirements.

This thesis presents the real time measurement methods for monitoring of membrane fouling. These methods are: direct observation through membrane, laser triangulometry, shadowgraphy, refractometry, photointerrupt sensor array, particle image velocimetry, radio isotope and nuclear magnetic resonance.

With the monitoring methods a cake layer thickness can be determined in real time. Also the transition of cake layer can be determined. Suitability of the monitoring methods in existing membrane processes is still uncertain. Most of the methods are limited to the material of the membrane, structure or conditions of membrane filtration process. The used sensors should also be resistant to chemicals used in the filtration process. Further research is needed to find a feasible monitoring method to product the needed information.

SISÄLLYS

LYHENTEET	2
1. JOHDANTO.....	3
2. PAINE-EROON PERUSTUVA MEMBRAANISUODATUS	4
3. MEMBRAANIN LIKAANTUMINEN.....	6
3.1 Epäorgaaninen likaantuminen	7
3.2 Orgaaninen likaantuminen	8
3.3 Biologinen likaantuminen	9
4. MONITOROINTIMENETELMÄT	10
5. OPTISET MENETELMÄT.....	11
5.1 Suora havainnointi membraanin läpi	12
5.2 Lasertriangulometria	13
5.3 Varjoanalyysi	14
5.4 Taittokykymittaus	15
5.5 Kuvakatkaisumenetelmä	15
5.6 Partikkelin nopeusmäärittäminen	17
6. EI-OPTISET MENETELMÄT	18
6.2 Radio-isotooppimerkintä.....	18
6.3 Ydinmagneettinen resonanssispektrometria.....	18
7. JOHTOPÄÄTÖKSET	20
LÄHTEET	22

LYHENTEET

DOTM	suora havainnointi membraanin läpi, <i>engl.</i> direct observation through membrane
MF	mikrosuodatus, <i>engl.</i> microfiltration
NF	nanosuodatus, <i>engl.</i> nanofiltration
NMR	ydinmagneettinen resonanssi, <i>engl.</i> nuclear magnetic resonance
PIV	partikkelin nopeusmääritys, <i>engl.</i> particle image velocimetry
RO	käänteisosmoosi, <i>engl.</i> reverse osmosis
UF	ultrasuodatus, <i>engl.</i> ultrafiltration

1. JOHDANTO

Membraanisuodatus on erittäin tehokas vedenpuhdistusmenetelmä. Membraanisuodattimia käytetään paljon kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa sekä teollisuudessa erilaisten kiertovesien puhdistuksessa. Membraanisuodatuksen käyttö on lisääntynyt viime vuosina merkittävästi ja käyttökohteiden määrä on kasvanut. Tehokkaammalla vesien kierrättämisellä pystytään pienentämään raakaveden kulutusta ja vähentämään jätevesien aiheuttamia ympäristöriskejä. (Tijing, et al., 2014) Lisääntyneen käytön takia membraanin likaantumisen seurannalle ja hallinnalle sekä ympäristöystävälliselle käytölle on kasvava tarve. (Gauder, et al., 2011)

Membraanisuodattimet likaantuvat kolmella eri tavalla: adsorptiolla, kalvon huokosten tukkeutumisella tai kalvon pintaan muodostuneella kakkukerroksella (Gauder, et al., 2011). Kalvon likaantumisesta seuraa suodatuskapasiteetin aleneminen. Tällä hetkellä membraani pestään tai vaihdetaan uuteen, kun suodatuskapasiteetti on pienentynyt merkittävästi ja erotuskyky on muuttunut (Tijing, et al., 2014).

Membraanisuodatus pystyttäisiin toteuttamaan monissa tapauksissa nykyistä ympäristöystävällisemmin ja kustannus- ja energiatehokkaammin, jos olisi mahdollisuus seurata likaantumista reaaliajassa ja reagoida siihen tarvittaessa. Tämän seurauksena membraanisuodattimen pesuväli pitenisi, suodatuskapasiteetti pysyisi tasaisempana eikä erotuskyvyssä tapahtuisi muutoksia. Pesut pystyttäisiin toteuttamaan ennakoituina ajan hetkinä ja membraanisuodattimen käyttöikä saataisiin pidennettyä sekä käyttöä tehostettua. (Gauder, et al., 2011).

Tämän työn tavoitteena on koota yhteen 2000-luvun eniten tutkittuja reaaliaikaisia membraanin likaantumisen mittausmenetelmiä. Membraanisuodatuksen likaantumisen reaaliaikaiselle seurannalle on teollisuudessa merkittävä tarve. Prosesseja halutaan automatisoida entisestään ja tuotannon täytyy olla kustannustehokasta, ympäristöystävällisyydestä tinkimättä. Tässä työssä tarkastellaan muutamia optisia ja ei-optisia mittausmenetelmiä likaantumisen seurantaan.

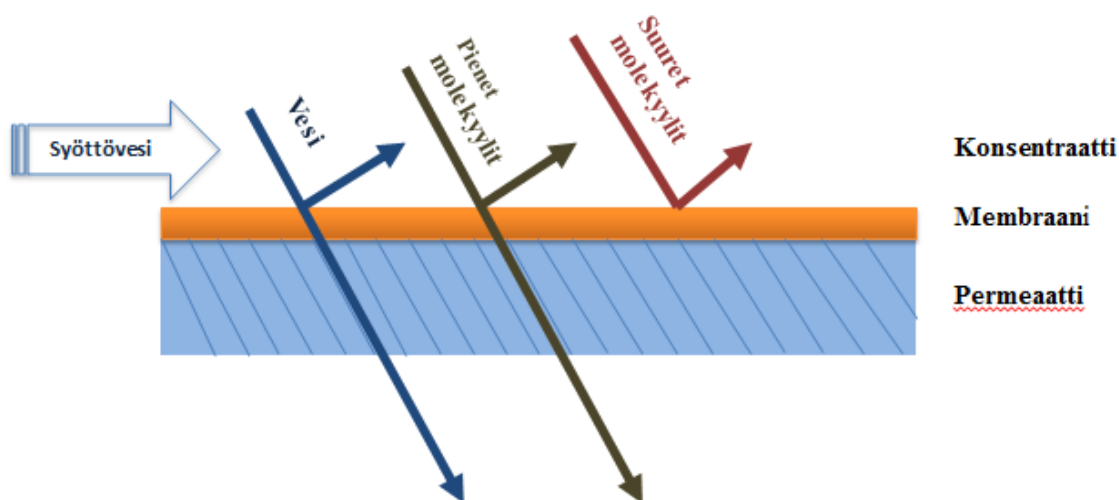
2. PAINE-EROON PERUSTUVA MEMBRAANISUODATUS

Membraanisuoatuksessa vesi virtaa kalvossa olevien huokosten läpi, johtuen paine-erosta kalvon konsentraatti- ja permeaattivuon välillä. Huokosia suuremmat molekyylit eivät läpäise membraania ja virtaavat membraania pitkin pois konsentroituen prosessin aikana. Liuoksessa olevat ionit ja molekyylit erottuvat niiden koon lisäksi myös niiden ja membraanin välisten vuorovaikutusten ansiosta. Molekyylit voivat tarttua membraaniin tai liuoksessa olevat liuenneet aineet voivat saostua membraanin pintaan aiheuttaen membraanin likaantumisen. Lian poistamiseksi niitä huuhdellaan vastavirtaan ja puhdistetaan käyttäen erilaisia kemikaaleja. (Li, et al., 2008)

Membraanisuoatuksessa käytettävät laitteistot ja niiden toimintaperiaatteet ovat hyvin erilaisia riippuen niiden käyttötarkoituksesta ja moduulin muodosta. Moduuliksi kutsutaan suodatinlaitteiston osaa, jossa membraani sijaitsee. On myös mahdollista, että moduuleita on useita samassa suodatinlaitteistossa rinnan tai sarjaan kytkettynä.. (Mulder, 1996)

Paine-eroon perustuvat membraanisuoatatusprosessit ovat kasvattaneet suosiotaan merkittävästi teollisissa erotusprosesseissa viimeisten vuosikymmenien aikana. Niiden avulla voidaan saavuttaa mm. korkea selektiivisyys. Paine-eroon perustuvia membraanisuoatatusprosesseja ovat mikrosuoatatus (MF), ultrasuoatatus (UF), nanosuoatatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO). (Chen, et al., 2004)^a (Gutman, 1987)

Paine-eroon perustuvan membraanisuoatatuksen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1.

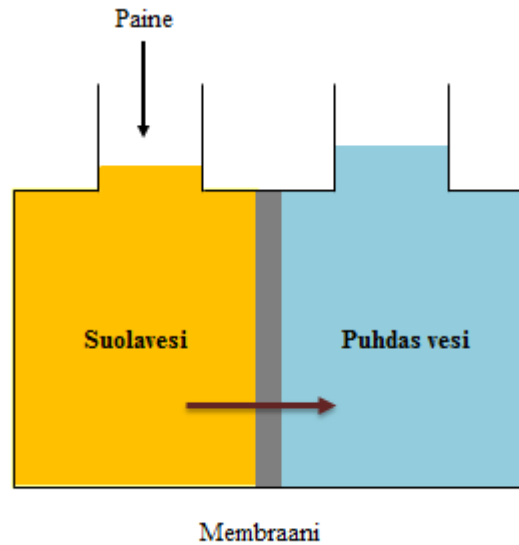


Kuva 1. Membraanisuodatuksen toimintaperiaate paine-eroon perustuvassa membraanisuodatuksessa. Paine-ero vallitsee kalvon konsentraatti- ja permeaattivuon välillä Permeaatiksi kutsutaan virtaa, joka sisältää membraanin läpäisevät komponentit, eli veden ja pienet molekyylit. Suuret molekyylit jäävät membraanin pinnalle tai kulkeutuvat pois konsentraatin mukana. (Brock, 1983)

Mikrosuodatuksessa huokoinen membraani erottaa suspendoituneet partikkelit. Mikrosuodatuksessa membraanin huokoskoko on 0,1-10 μm . Molekyylin täytyy olla kooltaan $> 0,1 \mu\text{m}$, jotta ne erottuvat vedestä. Ultrasuodatusmembraanien huokoskoko on 1-100 nm ja erotettavat molekyylit ovat kooltaan 0,01-0,1 μm . Ultrasuodatusta käytetään pääasiassa makromolekyylien, bakteerien ja virusten poistamiseen. Nanosuodatuksella poistetaan mikromolekyyllisiä ja orgaanisia yhdisteitä. Nanosuodatuksessa membraanin huokoskoko on alle 0,001 μm ja erotettavat molekyylit ovat kooltaan 0,001-0,01 μm . (Gutman, 1987) (ProMinent Finland Oy, 2015)

Käänteisosmoosissa membraanin huokoskoko on alle 0,001 μm ja käytetyt membraanit luokitellaan ei-huokoisiksi, jolloin vesi diffundoituu suoraan kalvon läpi (Kucera, 2010). Käänteisosmoosilla voidaan poistaa vedestä useita sen sisältämiä epäpuhtauksia, kuten suola ja bakteerit, ja näin ollen tuottaa juomakelpoista vettä. Käänteisosmoosilaitteiston etuja ovat erotustehokkuus ja pieni koko. (Gutman, 1987) (Mulder, 1996)

Käänteisosmoosin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Käänteisosmoosin toimintaperiaate (Gutman, 1987)

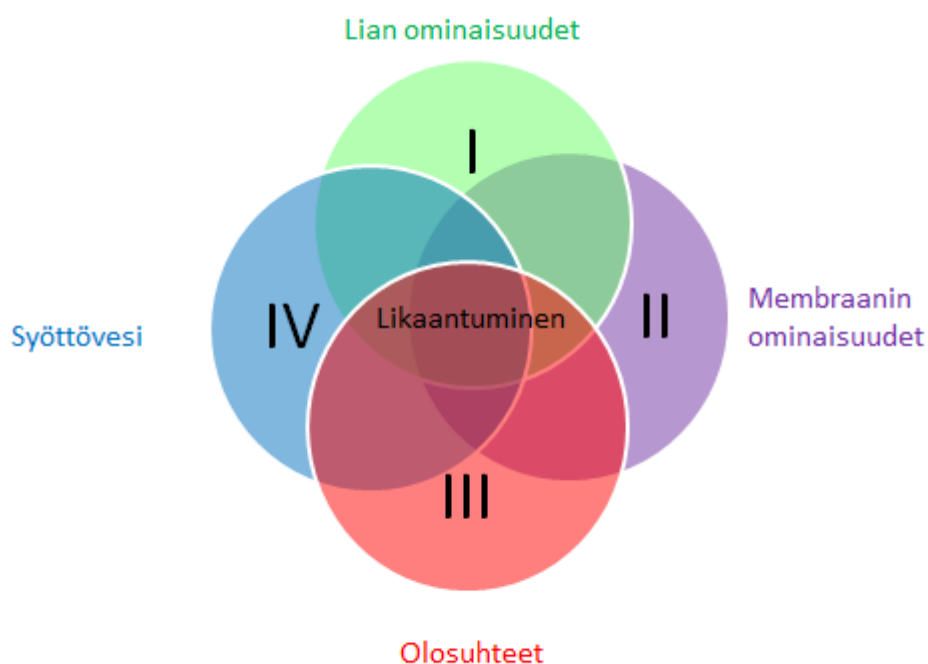
3. MEMBRAANIN LIKAANTUMINEN

Membraanin likaantuminen on yhä tänä päivänä suurin ongelma, joka estää tasaisen suodatuskapasiteetin säilymisen pitkään. Membraanin likaantumisessa epäpuhtaudet kertyvät kalvon pinnalle tai huokosten sisälle. Likaantuminen voi joko lisätä tai vähentää erotustehokkuutta (Gutman, 1987). Mikäli likaantumiseen ei puututa ajoissa, se voi johtaa vaurioihin membraanissa, ennenaikaiseen membraanin vaihtoon tai pysäyttää suodatustoiminnan (Tijing, et al., 2014). Membraanisuolettimet likaantuvat kolmella eri tavalla: adsorptiolla, huokosten tukkeutumisella tai kalvon pintaan muodostuneella kakkukerroksella. (Gauder, et al., 2011) (Gao, et al., 2011)

Likaantuminen voi tapahtua vain yhdellä edellä mainituista tavoista tai niiden yhdistelmänä. Esimerkiksi kun membraanin pintaan muodostuu biofilmi, siihen voi kiinnittyä hiukkasia ja epäpuhtauksia, jolloin biologisen likaantumisen yhteydessä on tapahtunut myös adsorptiota. Todellisuudessa membraanisuolettusprosessiin syötettävä vesi on seos eri mineraalisuoloista, kolloidisista materiaaleista, saostumista ja mikrobeista. Tästä johtuen likaantuminen on vaikeasti ennustettavissa.

Orgaanisen sekä epäorgaanisen likaantumisen muodostumista voidaan tehokkaasti minimoida syötön lämpötilaa ja virtausnopeutta kasvattamalla. (Tijing, et al., 2014) (Gauder, et al., 2011)

Kuvassa 3. on esitetty tyypillisimmät likaantumiseen vaikuttavat tekijät. Nämä ovat lian ominaisuudet, membraanin ominaisuudet, olosuhteet sekä syöttövesi.



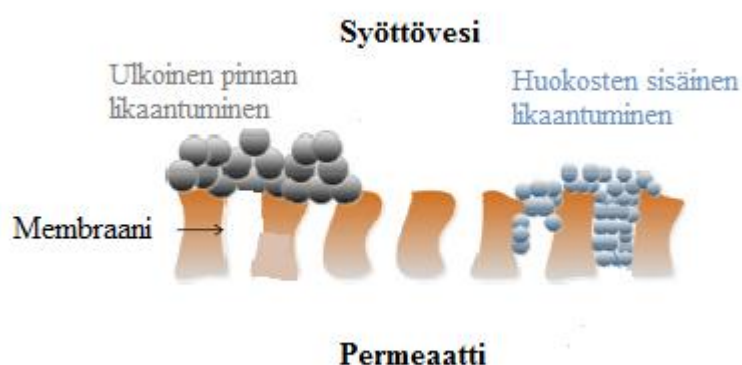
Kuva 3. Membraanin likaantumiseen vaikuttavat tekijät. (Tijing, et al., 2014)

3.1 Epäorgaaninen likaantuminen

Epäorgaaninen likaantuminen on esimerkiksi mineraalien aiheuttamaa saostumista membraanin pinnalle tai huokosten sisälle. Saostumat membraanisodatuksessa voivat olla esimerkiksi: kalsiumkarbonaatti (CaCO_3), kalsiumsulfaatti (CaSO_4), kalsiumfosfaatti ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ja silikaatti. Myös magnesiumsulfaatti (MgSO_4), magnesiumkloridi (MgCl_2), rauta(II)oksidi (Fe_2O_3), alumiinioksidi (Al_2O_3) sekä muut raudan oksidit voivat muodostaa

kerrostumia membraanin pinnalle (Tijing, et al., 2014). Kerrostuman muodostumiseen vaikuttavat useat tekijät, kuten virtauksen olosuhteet, membraanin pinta, lämpötila, veden ominaisuudet, membraanin pinnan karheus ja vedessä olevat hiukkaset ja epäpuhtaudet. (Tijing, et al., 2014)

Kuvassa 4. on havainnollistettu epäorgaanista likaantumista. Siinä on esitetty saostuman aiheuttama kakkukerrostuma membraanin pinnalla ja huokokset täyttävää saostumaa.

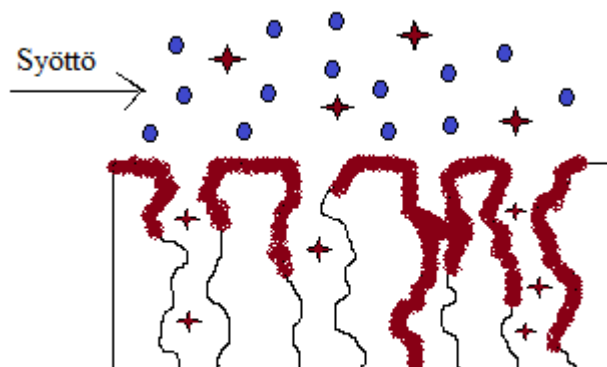


Kuva 4. Epäorgaaninen likaantuminen muodostaa kerrostuman membraanin pinnalle tai membraanin huokosten sisälle. (Tijing, et al., 2014)

3.2 Orgaaninen likaantuminen

Orgaaniseksi likaantumiseksi kutsutaan orgaanisen aineksen aiheuttamaa likaantumista. Likaantumista voivat aiheuttaa esimerkiksi proteiinit, polysakkaridit ja karboksyylihapot ja luonnon vesien humusaineet. Likaantumista voi tapahtua molekyylitasolla tai pinnalle muodostuvana geelinä. (Tijing, et al., 2014)

Kuvassa 5. on esitetty kuinka adsorption aiheuttama likaantuminen tukkii membraanin huokoisen pinnan, sekä pahimmillaan koko vesikanavan.



Kuva 5. Adsorption aiheuttama likaantuminen. Membraanin pintaan kiinnittyneet molekyylit, atomit tai geeli tukkivat huokaisen pinnan. Myös vesikanavat tukkeutuvat osittain tai kokonaan.

3.3 Biologinen likaantuminen

Mikrobiologisessa likaantumisessa membraanin pinnalle kertyy ja kasvaa eliölajeja eli mikrobeja, jotka vaikuttavat membraanin läpäisevyyteen tukkimalla huokaisen pinnan. Huokosten tukkeutumisen seurauksena esiintyy ongelmia tuottavuudessa ja toiminnallisuudessa. Korkealla suolapitoisuudella on havaittu olevan mikrobeja vähentävä vaikutus, koska korkea suolapitoisuus rajoittaa mikrobien kasvua. Suodatuksen käyttölämpötilalla on myös vaikutusta mikrobien kasvuun. (Tijing, et al., 2014)

Korkeassa lämpötilassa useimpien mikrobien esiintyminen ei ole mahdollista, mutta biologista likaantumista voi esiintyä karuissakin olosuhteissa. Jotkut bakteerit voivat esimerkiksi elää yli 100 °C:een lämpötilassa.

4. MONITOROINTIMENETELMÄT

Membranin likaantuminen on erittäin vaikeasti ennustettava prosessi. Likaantumisen tilannetta seuraavat mittaukset ja likakerroksen reaaliaikainen havainnointi ovat ensiarvoisen tärkeitä, jotta saavutetaan tasaisempi suodatuskapasiteetti. Huoltotoimenpiteiden, kuten pesu tai membranin vaihto, valitsemista helpottaa, jos tiedetään membranin kunto. (Chen, et al., 2004)^{a,b} (Gauder, et al., 2011)

Nykyiset tekniikat membranin likaantumisen seurantaan paine-eroon perustuen syötön rejektipuolelta eivät takaa ratkaisua likaantumismenetelmien yhdistelmää vastaan. Tämän lisäksi kaivattaisiin myös tehokasta valvontamenetelmää membranin likaantumisen seurantaan, jotta prosessien katkoilta vältyttäisiin. (Gauder, et al., 2011) (Tijing, et al., 2014)

Uudet ratkaisut pyrkivät siihen, että likaantumista pystyttäisiin reaaliaikaisesti seuraamaan ja arvioimaan suodatusprosessin aikana. Reaaliaikainen havainnointi tarkoittaa erittäin nopeaa reagoitua signaalin muutokseen vallitsevissa olosuhteissa (Chen, et al., 2004)^b. Tämä on saavutettavissa optisten sekä muutaman ei-optisten mittausten avulla. Monitoroinnilla saataisiin kasvatettua membranin käyttöikä ja vähennettyä kemikaalien kulutusta puhdistuksessa. Lisäksi monitoroinnilla saatujen tuloksien perusteella uusien moduulien ja kokonaisten suodatusprosessien suunnitteluun saadaan yksityiskohtaisempaa tietoa olosuhteiden vaikutuksesta. Myös riski membranin vaurioitumiselle saadaan minimoitua kun membraania pystyttäisiin seuraamaan reaaliaikaisesti ja voitaisiin reagoida siihen aikaisessa vaiheessa. (Gauder, et al., 2011) (Gao, et al., 2011)

Chen, et al., 2004 mukaillen taulukkoon I on koottu laboratoriokokeiden perusteella lupaavimpia menetelmiä, joita voitaisiin liittää olemassa oleviin prosesseihin. Menetelmät voidaan jakaa kahteen ryhmään: optisiin ja ei-optisiin menetelmiin.

Taulukko I Tutkittuja mittausmenetelmiä membraanin likaantumisen seurantaan.

Menetelmä	Ei-invasiivinen	Laitekohtainen	Likimääräinen resoluutio	Usean laitteen yhdistelmä	Vaatii erityisosaamista
Optinen					
Suora havainnointi membraanin läpi (DOTM)	x	x	>0,5 µm	x	
Suora havainnointi membraanin läpi videokameralla (DOTM)	x	x	50 µm	x	
Lasertriangulometria (Laser triangulometry)	x	x	5 µm		
Varjoanalyysi (Shadowgraphy)	x	x	>200 µm membraanin yläpuolella		x
Taittokykymittaus (Refractometry)	x	x	5 µm		x
Kuvakatkaisu (Photointerrupt sensor array)	x	x	-	x	
Partikkelin nopeusmääritys (PIV)	x	x	-	x	
Ei-optinen					
Radioisotooppi (Radio isotope)		x	20 µm		x
Ydinmagneettinen resonanssispektrometria (NMR)	x		10 µm	x	x

5. OPTISET MENETELMÄT

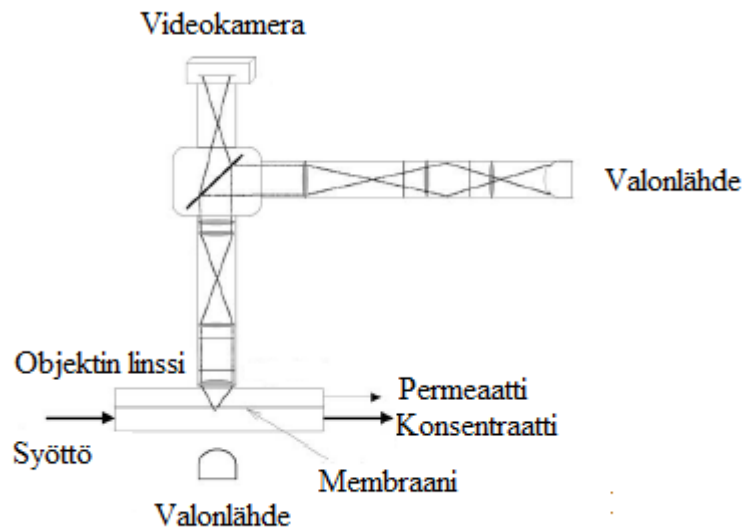
Optisessa menetelmässä käytetään suurentavaa kameraa tai mikroskooppia seurattaessa membraanin likaantumista tai partikkeleiden laskeutumista membraanin pinnan läheisyydessä. Saatua kuvamateriaalia voidaan tarkkailla reaaliaikaisesti suodatuksen aikana ja tallentaa myöhempää analyysiä varten. (Chen, et al., 2004)^b

Optisissa menetelmissä hyödynnetään valon taipumista, infrapunavaloa, ja lasersäteitä. Menetelmät vaativat yleensä tarkasti määritellyn moduulin ja osa menetelmistä voi vaatia lisäksi materiaaliltaan tietynlaisen membraanin. Mittausmenetelmien avulla suodatusprosessin aikana voidaan seurata likakerroksen paksuutta ja lian leviämistä membraanin pinnalle. Kuten taulukosta I nähdään, optisten menetelmien etuna on, että useimmat menetelmistä eivät tarvitse monimutkaista yhdistelmää eri laitteista tai erikoisalan tuntemusta käyttäjältä. (Chen, et al., 2004)^{a,b} (Tung, et al., 2012)

5.1 Suora havainnointi membraanin läpi

Suorassa havainnoinnissa membraanin läpi (DOTM = Direct observation through membrane) seurataan partikkeleiden laskeutumista membraanin pinnalle mikroskoopin avulla. Membraanin yläpuolelle sijoitetaan kamera tai videokamera. Menetelmässä mikroskoopin objektiivi on sijoitettu permeaatin puolelle läpinäkyvää membraania ja partikkeleiden laskeuma havaitaan reaaliajassa mikroskoopilla. Menetelmä vaatii läpinäkyvän membraanin ja siten on mahdollista seurata tilannetta permeaatin puolelta. Soveltuvia membraaneja ovat esimerkiksi läpinäkyvät MF membraanit. Suoralla havainnoinnilla membraanin läpi voidaan lisäksi tuottaa partikkelikokojakauma laskeutuneista partikkeleista. (Chen, et al., 2004)^{a,b}

DOTM menetelmän toimintaperiaate on esitetty kuvassa 6.

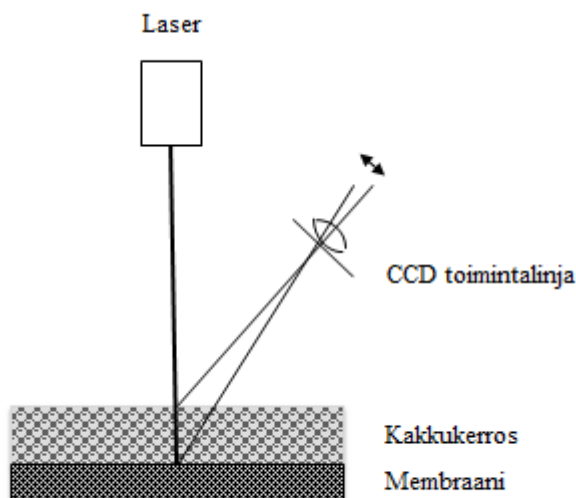


Kuva 6. Chen, et al. (2004)^b mukailen laitteisto DOTM menetelmästä. Kuvassa on esitetty molemmat valonlähteet, heijastusvalonlähde ja alapuolelta valoa lähettävä valonlähde. Vain yhtä valonlähdettä voidaan käyttää kerralla.

5.2 Lasertriangulometria

Lasertriangulometriassa laservalo heijastetaan syötön puolelta kohtisuoraan membraania kohti. Kun membraanin pinnalle on muodostunut kakkukerros, heijastuneen laservalon heijastuskulma muuttuu verrattuna puhtaan membraanin heijastuskulmaan. Heijastusvalon siirtymän perusteella voidaan määrittää kakkukerroksen paksuus. Menetelmä on rajoittunut ottamaan huomioon likapartikkeleiden ja membraanin välistä vuorovaikutusta lähellä kriittisen vuon aluetta. Kriittinen vuo tarkoittaa suurimman vuon arvoa, jolla suodosvuo saadaan pysymään ajan suhteen vakiona, eikä kalvon likaantumista tapahdu. (Altmann & Ripperger, 1997) (Chen, et al., 2004)^b (Ripperger & Altmann, 2002)

Lasertriangulometrian toimintaperiaate on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Chen, et. al. (2004)^b mukailleen lasertriangulometrian toimintaperiaate.

5.3 Varjoanalyysi

Varjoanalyysin toiminta perustuu valon taipumiseen, kun se kulkee väliaineen läpi, minkä taitekerroin vaihtelee jatkuvasti. Väliaineen taitekerroin on fysikaalis-kemiallisten parametrien funktio. Yksi parametreista on ainesosien konsentraatio mittausalueella. Menetelmässä käyttöolosuhteet pidetään vakiona. Kun konsentraatio muuttuu, sen seurauksena tapahtuu muutos valon taipumassa ja näin ollen taitekertoimessa. Menetelmässä mitataan konsentraatioprofiileita väliaineessa, hyödyntäen valon taivutus ilmiötä. Suodatuksen aikana konsentraatio-polarisaatio kerros luo yksiulotteisen taitekerroingradientin kalvon yläpuolella. (Viker, et al., 1981) (Chen, et al., 2004)^a

Varjoanalyysin toiminta rajoittuu binäärijärjestelmään, jossa taitekerroin indeksi on liitetty suoraan yhteen konsentraatioon. Toinen rajoittava tekijä on, että se voi mitata luotettavasti pitoisuuksia vain 200 μm :n korkeudelta membraanin yläpuolelta. Ekstrapoloimalla on mahdollista määrittää pitoisuuksia myös lähempää membraanin pintaa, mutta silloin voi esiintyä epävarmuutta tuloksissa. Kokeelliset mittaukset ja teoreettinen ennuste tukevat toisiaan menetelmän toimivuudesta. Menetelmän esteenä teollisessa käytössä on sen

sisältämän tekniikan monimutkaisuus, joka vaatii erityisosaamista käyttäjältään. (Chen, et al., 2004)^{a,b}

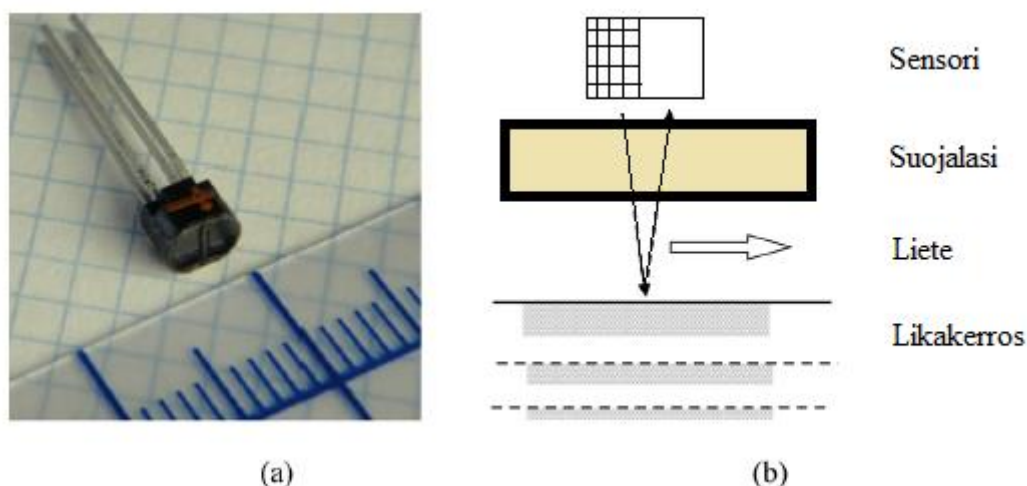
5.4 Taittokykymittaus

Taittokykymittaus on periaatteeltaan samankaltainen kuin Varjoanalyysi. Mittaus perustuu taitekerroingradientin väliaineessa aiheuttamaan valon taipumiseen, joka liittyy konsentraatiogradienttiin konsentraatio-polarisaatiokerroksessa. Mittauslaitteisto koostuu peilijärjestelmästä, joka on automatisoitu, jotta lasersäteen kohtisuora liike konsentraatio-polarisaatiokerroksen läpi on mahdollista 5 µm:n tarkkuudella. Menetelmä soveltuu vain konsentraatio-polarisaation mittaamiseen, eikä se ota huomioon muodostunutta geelikerrosta. Kokeelliset mittaukset ja teoreettiset mallit ovat sovellettavissa, kunhan käyttöolosuhteet eivät aiheuta geelin muodostumista membraanin pinnalle. Myös taittokykymittauksessa ohuin mahdollinen nähtävä likakerros on 200 µm:ä membraanin pinnasta. (Growman & Ethier, 1997) (Chen, et al., 2004)^{a,b}

5.5 Kuvakatkaisumenetelmä

Tung, et al. tekemän tutkimuksen mukaan likakerroksen paksuutta voidaan mitata suodatusprosessissa käyttämällä kuvakatkaisumenetelmää. Menetelmä tarjoaa tehokkaan prosessin aikaisen mittauksen likakerroksen paksuudesta ja sen leviämisestä. (Tung, et al., 2012)

Kuvassa 8. on esitetty menetelmässä käytetty anturi ja menetelmän toimintaperiaate.



Kuva 8. (a) Valokuva käytetystä heijastavasta kuvakaappausanturista (malli GP2L22, Sharp Co, Japani). (b) Likaantumisen kasvun ja likakerroksen paksuuden mittaavan menetelmän toimintaperiaate. (Tung, et al., 2012)

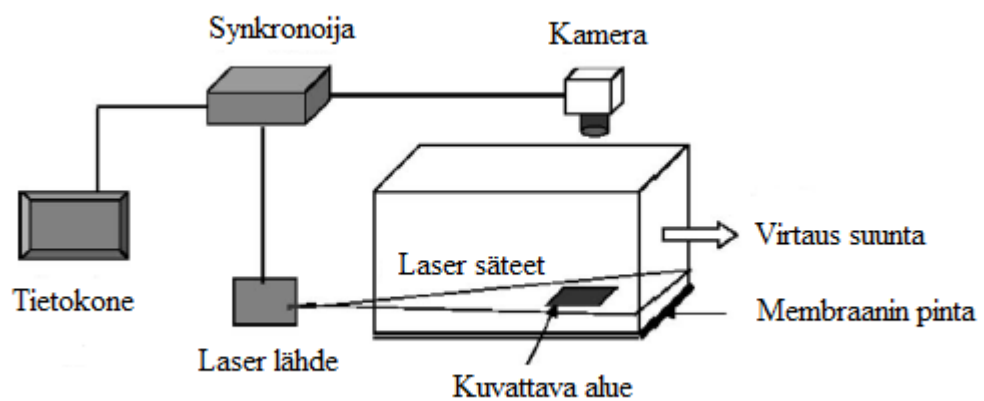
Mittausyksikkö koostuu kahdeksasta anturista. Anturit koostuvat kahdesta puoliympyrän muotoisesta ikkunasta, joista toinen ikkuna säteilee anturin signaalia ja toinen vastaanottaa pinnasta heijastuneen signaalin. Heijastava kuva-anturi sisältää korkean intensiteetin infrapunaledin, jonka aallonpituus on 950 nm. Kun anturin lähelle ilmaantuu likakerrostumaa, valo heijastuu lian pinnalta keräilijään. Anturit on kytketty elektroniseen piiriin, joka koostuu stabiloidusta tasavirtalähde yksiköstä, volttimittarista, diodista ja kahdesta vastuksesta. Anturista saatava ulostuleva signaali tallennetaan ja käsitellään tietokoneella. (Tung, et al., 2012)

Tuloksien perusteella anturista ulostulevan jännitteen signaalivaste kuva-anturiin on ympäröivän väliaineen ja anturin sekä kalvon välisen etäisyyden funktio. Anturin sisään tulevaa jännitettä kasvattamalla anturin herkkyyttä voidaan lisätä. Konsentraation kasvaessa lietteessä anturin herkkyys heikkeni etäisyyden kasvaessa anturin ja kalvon välillä. Suodatuksen alkuvaiheessa (0-150 min) likakerros kasvaa suhteellisesti nopeammin johtuen hiukkasten nopeasta laskeutumisesta kalvon pinnalle, jonka jälkeen kasvuvauhti hidastuu. (Tung, et al., 2012)

5.6 Partikkelin nopeusmääritys

Partikkelin nopeusmäärityksessä (PIV = particle image velocimetry) käytetään tallennettuja kuvia, joiden perusteella määritetään molekyylien siirtymä virtauksen mukana. PIV menetelmän erityisvaatimuksiin kuuluu, että suodatukseen tulevien molekyylien kokoluokan on oltava halkaisijaltaan enintään mikrometri sekä laskeutumisenopeuden tulee olla riittävän alhainen, jotta kamera ehtii havaita laskeutumisen. Korkean resoluution kuvat saadaan integroidulla kaksoispulssilasermenetelmällä, jossa pulssit synkronoidaan kameras kanssa virtauskentän halutuille pulssiväleille. (Gauthier, et al., 2002) (Chen, et al., 2004)^b

Kuvassa 9. on esitetty esimerkki PIV menetelmän laitekokonaisuudesta.



Kuva 9. Laitekokonaisuus PIV määrittämiseen. (Chen, et al., 2004)^b

Kun tutkitaan peräkkäisiä kuvia, yksittäisten partikkeleiden tai niistä muodostuneiden ryhmien liikkumista voidaan seurata. Kuvien perusteella voidaan myös määrittää partikkelin nopeus virtauskentässä. PIV menetelmällä on enemmän potentiaalia leikkausvoiman aiheuttaman siirtymän määrittämisessä kuin varsinaisen likaantumisen seurannassa. (Chen, et al., 2004)^b

6. EI-OPTISET MENETELMÄT

Ei-optiset menetelmät tarjoavat ratkaisun likaantumisen tutkimisessa aina 1 nm:n tarkkuuteen saakka. Menetelmät mahdollistavat monimutkaisemman huokosrakenteen tai moduulin tutkimisen. Kuten optisilla menetelmillä, myös ei-optisilla menetelmillä on haasteena riittävän tarkkuuden ja tietojen saannin nopeus ilman merkittävää häiriötä prosessissa. Kuten taulukosta I nähdään, ei-optisten menetelmien suurimpana haasteena on niiden vaatima erityisosaaminen käyttäjältään. (Chen, et al., 2004)^b

6.2 Radio-isotooppimerkintä

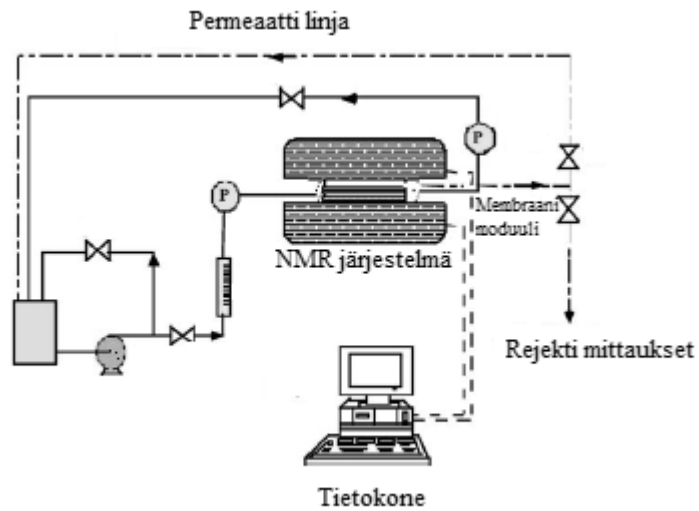
Radio-isotooppimerkinnällä on mahdollista seurata konsentraatio-polarisaatiota ja likaantumista erottomalla liasta kertova signaali. Menetelmässä syötön yläpuolelle asennetaan tuikelaskuri, joka mittaa radioaktiivisesti merkittyjen proteiinien kertymistä membraaniin ja sen läheisyyteen suodatuksen aikana. Tuikelaskuri-ilmaisimelta saatavasta signaalista havaitaan kertynyt proteiini vesikanavassa ja membraanin pintaan kiinnittynyt likakerros. Menetelmän heikkoutena on ja analyysissa saatavien signaalien käsittely. Lisäksi menetelmä on melko rajoittunut pieneen Reynoldsin lukuun (n. 10) ja pieneen vuohon (n. 10 l/m²·h). Menetelmän soveltuvuudesta teollisuuden moduuleille ei ole varmuutta, koska tarkkuuden oletetaan kärsivän kun Reynoldsin lukua ja poikkivirtausta kasvatetaan. (Chen, et al., 2004)^b

6.3 Ydinmagneettinen resonanssispektrometria

Ydinmagneettisessa resonanssissa (NMR = nuclear magnetic resonance) membraaniin kohdistetaan yhtenäinen staattinen magneettikenttä, jonka avulla tuotetaan korkean resoluution kuvia membraanin pinnasta. Ydinmagneettinen resonanssi tarkoittaa ilmiötä, joka perustuu magneettisten atomiydinten käyttäytymiseen ulkoisessa magneettikentässä. Magneettikentän vaikutuksen alaisena protonit vapautuvat näytteestä. Magnetisoituneet protonit (vety-ytimet) näytteessä yhdenmukaistuvat ja käyttäytyvät kuin magneetit tällä alueella. Radiotaajuuspulsseilla luodaan värähtelevä magneettikenttä kohtisuorassa alueelle, josta ytimet absorboivat energiaa ja siirtyvät pois paikoiltaan staattisessa kentässä.

Taajuutta vaihtelemalla havaitaan kemiallinen siirtymä, joka voidaan mitata. (Chen, et al., 2004)^{a,b}

Kuvassa 10. on esitetty NMR menetelmän virtauskaavio.



Kuva 10. NMR menetelmän virtauskaavio. (Chen, et al., 2004)^b

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Monitorointimenetelmiä membraanin likaantumisen seurantaan on tutkittu paljon. Reaaliaikainen mittausmenetelmä likaantumisen seurantaan suodatuksen aikana mahdollistaisi nykyistä ympäristöystävällisemmän sekä kustannus- ja energiatehokkaamman suodatusprosessin. Tämän seurauksena membraanisudattimen pesuväli pitenee, kemikaalien käyttötarve vähenee, suodatuskapasiteetti pysyy tasaisempana eikä erotuskyvyssä tapahdu muutoksia.

Mittausmenetelmien yhdistäminen olemassa oleviin prosesseihin ei ole yksinkertaista. Suurimpana haasteena on, että membraanimoduulien rakenne ja käytetyt prosessiolosuhteet rajoittavat mittausmenetelmien käyttöä. Lisäksi jotkut menetelmät soveltuvat tunnistamaan vain yhtä likaantumismekanismia.

Tutkituista mittausmenetelmistä optiset menetelmät ovat todennäköisemmin toteutettavissa todelliseen prosessiin. Niistä saatujen tuloksien tulkitseminen ei yleensä vaadi erityisosaamista ja laitekokonaisuudetkin ovat usein yksinkertaisia. Ei-optisten mittausmenetelmien vahvuus on niiden kyky analysoida lian rakennetta. Ei-optiset mittausmenetelmät ovat kuitenkin tiedonkäsittelyltään spesifisiä ja vaativat erityisosaamista käyttäjältään. Tutkituista mittausmenetelmistä lähimpänä toteuttamista todelliseen prosessiin on DOTM, joka on mittausmenetelmistä kaikkein eniten tutkittu. Sillä saadaan tarkkaa kuvamateriaalia membraanin pinnalta ja sillä on mahdollista tuottaa myös partikkelikokojakauma. Sen heikkous on siinä, että sillä ei saada tietoa huokosten sisään kertyneestä liasta ja menetelmän käyttö rajoittuu vain valoa-läpäiseviin membraaneihin.

Mittausmenetelmien soveltuvuutta todelliseen prosessiin tulisi myös tutkia yhdessä puhdistusmenetelmien kanssa. Mikäli mittausanturi asennetaan hyvin lähelle membraanin pintaa, sen tulisi kestää myös puhdistusolosuhteet. Etenkin kemikaalein tapahtuva puhdistus asettaa omat haasteensa mittausanturille. Lisäksi tulisi selvittää, onko tekniikoiden yhdistäminen todellisuudessa mahdollista, jolloin saataisiin kattavampi tieto lian rakenteesta. Lisätutkimuksien avulla saataisiin luotua toimiva laitekokonaisuus, joka

tuottaa tarvittavan tiedon eikä häiritse varsinaista suodatusprosessia. Tämän seurauksena prosessista saadaan pitkäikäisempi ja kustannustehokkaampi.

LÄHTEET

Altmann, J. & Ripperger, S., 1997. Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, Issue 124, pp. 119-128.

Brock, T. D., 1983. *Membrane Filtration: A user's Guide and Reference Manual*. Madison, Wisconsin: Science Tech, Inc..

Chen, J. C., Li, Q. & Elimelech, M., 2004. In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. *Advances in Colloid and Interface Science*, Issue 107, pp. 84-100.^a

Chen, V., Li, H. & Fane, A., 2004. Non-invasive observation of synthetic membrane processes - a review of methods. *Journal of Membrane Science*, Issue 241, pp. 23-44.^b

Gao, W. et al., 2011. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water. *Desalination*, Issue 272, pp. 1-8.

Gauder, M., Senthilmurugan, S. & Antoine, M., 2011. Condition monitoring for membrane systems. *Water & Wastewater Asia*, pp. 35-39.

Gauthier, C. et al., 2002. Hydrodynamic study in a plane ultrafiltration module using an electrochemical method and particle image velocimetry visualization. *Experiments in Fluids*, Issue 32, pp. 283-293.

Growman, L. M. & Ethier, C. R., 1997. Concentration and concentration gradient measurements in an ultrafiltration concentration polarization layer. 1. A laser-based refractometric experimental technique. *Journal of Membrane Science*, Issue 131, pp. 95-105.

Gutman, R. G., 1987. *Membrane Filtration: The Technology of Pressure-driven Crossflow Processes*. Bristol: Adam Hilger.

Kucera, J., 2010. *Reverse Osmosis - Design, Processes, and Applications for Engineers*. s.l.:John Wiley & Sons.

Li, N. N., Fane, T., Winston Ho, W. S. & Matsuura, T., 2008. *Advanced Membrane Technology and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken.

Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

ProMinent Finland Oy, 2015. [Viitattu 5.4.2015]. Saatavilla: <http://www.prominent.fi/>

Ripperger, S. & Altmann, J., 2002. Crossflow microfiltration - state of the art. *Separation and Purification Technology*, Issue 26, pp. 19-31.

Tijing, L. D. ym., 2014. Fouling and its control in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, Issue 475, pp. 215-244.

Tung, K.-L. et al., 2012. Online monitoring of particle fouling in a submerged membrane filtration system using a photointerrupt sensor array. *Journal of Membrane Science*, Issue 407-408, pp. 58-70.

Viker, V. L., Colton, K. A. & Smith, K. A., 1981. Concentration polarisation in protein ultrafiltration. *AIChE Journal*, Issue 27, pp. 632-637.