

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
KEMIAANTENIIKAN OSASTO

Kandidaatintyö ja seminaari

KANDIDAATTITYÖ

2.5.2007
Satu Kärki
0279720
Kete 3

**Polymeeristen ultrasuodatuskalvojen valmistus
-saostusprosessin modifioiminen pinta-aktiivisella aineella**

Symboliluettelo

A	kalvon pinta-ala, m^2
c_p	permeaatin konsentraatio, mol/dm^3
c_s	syötön konsentraatio, mol/dm^3
ΔG_m	Gibbsin vapaa energia sekoittumiselle, J/mol
ΔH_m	sekoittumisentropia, J/mol
J	Vuo, $L/(m^2 h)$
n_i	komponentin ainemäärä, mol
R	yleinen kaasuvakio, $J/(mol K)$
R	retentio (%)
ΔS_m	Sekoittumisentropia, $J/(mol K)$
T	lämpötila, K
Δt	näytteenottoaika, h
V	kerätyn permeaatin tilavuus, dm^3
χ_{ij}	Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametri
χ_{12}	Flory –Hugginsin parametri
χ_{13}	Flory –Hugginsin parametri
χ_{23}	Flory –Hugginsin parametri, 1=saostin, 2=liuotin, 3=polymeeri
ϕ_i	komponentin tilavuusosuus

Käytetyt lyhenteet:

CA	Selluloosa-asettaatti
PVDF	Polyvinyylideenifluoridi
MF	mikrosuodatus
NaCl	natriumkloridi
NF	nanosuodatus
NMP	N-metyylipyrrolidoni
p	paine, bar
PEG	polyetyleeniglykoli
PES	polyeetterisulfoni
PP	polypropyleeni
PS	polysulfoni
RO	käänteisosmoosi

SDS	natriumdodekyylisulfaatti
UF	ultrasuodatus

SISÄLLYS

1	Johdanto	2
2	Kalvoprosessit	2
	2.1 Kalvojen jaottelu	2
	2.2 Kalvojen kuljetusperiaate	4
	2.3 Ultra-suodatus	5
3	Kalvojen valmistus	6
	3.1 Saostusmenetelmä	6
	3.2 Uputussaostus	6
4	Saostusprosessin termodynamiikka	8
5	Saostusprosessin modifiointi	10
	5.1 Liuotin/saostin parin valinta	10
	5.2 Polymeerin konsentraatio	10
	5.3 Koagulointikylvyn koostumus	10
	5.4 Polymeeriliuoksen koostumus	11
6	Kokeellinen osio	13
	6.1 Polysulfonikalvojen valmistus	13
	6.2 Käytetty laitteisto ja kalvojen testaus	14
7	Tulokset	16
	7.1 Puhdasvesivuot ja kontaktikulmat	16
	7.1.1 SDS koagulointikylvyssä	17
	7.1.2 SDS polymeeriliuoksessa	21
	7.2 Humushapposuodatuksen vuot ja retentiot	23
	7.2.1 SDS:n vaikutus koagulointikylvyssä	24
	7.2.2 SDS:n vaikutus polymeeriliuoksessa	25
8	Johtopäätökset	26
	LÄHDELUETTELO	28

1 Johdanto

Työn tarkoituksena oli tutkia polysulfonipohjaisten ultrasuodatuskalvojen valmistusta upotussaostusmenetelmällä ja modifioida kalvon läpäisyominaisuuksia käyttämällä saostusprosessissa apuaineena pinta-aktiivista komponenttia. Upotussaostusmenetelmä perustuu tyypillisesti kolmifaasisysteemiin, jossa liuottimeen liuotettu polymeeri saostetaan kalvoksi saostimella erillisessä koagulointikylvyssä. Tässä työssä kalvoa muodostavana polymeerinä käytettiin polysulfonia (PS), liuottimena N-metyylipyrrolidonia (NMP) ja saostimena vettä. Kalvon ominaisuuksia modifioitiin lisäämällä saostussysteemiin pinta-aktiivista natriumdodekyylisulfaattia (SDS).

Valmistettujen kalvojen ominaisuuksia karakterisoitiin suodatuskokein käyttämällä malliaineena humushappoa. Lisäksi tutkittiin kalvojen likaantumista määrittämällä puhtaan veden läpäisyvuot ennen ja jälkeen humushappokokeita.

2 Kalvoprosessit

Viimeisen kolmen vuosikymmenen aikana kalvoihin perustuvat erotusprosessit ovat lyöneet itsensä läpi useilla teollisuuden aloilla. Merkittävimpiin markkinasegmentteihin kuuluvat erityyppiset vedenkäsittelyprosessit ja lääketieteelliset sovellukset, kuten hemodialyysi. Kalvoerotuksille on tyypillistä hyvä kuljetusselektiivisyys. Lisäksi niiden skaalaus sekä integrointi muihin prosesseihin ovat yksinkertaista. Kalvojen likaantumista, eli huokosten tukkiutumista suodatuksen aikana voidaan tutkia määrittämällä puhtaan veden läpäisyvuot ennen ja jälkeen suodatuksen. Erilaisia modifikaatioita kehitetään, jotta likaantuminen saataisiin minimoitua. Kalvojen tukkeutuminen onkin suurin ongelma kaikissa kalvoprosesseissa sillä se aiheuttaa kalvon erottelukyvyn ja kapasiteetin heikkenemistä.

[1,2].

2.1 Kalvojen jaottelu

Kalvoerotusprosessien ajavana voimana voidaan käyttää mm. paine-, konsentraatio-, lämpötila- ja jännite-eroa. Yleisimmät painegradienttiin perustuvat kalvoerotusmenetelmät ovat mikro-suodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO) [3, 4].

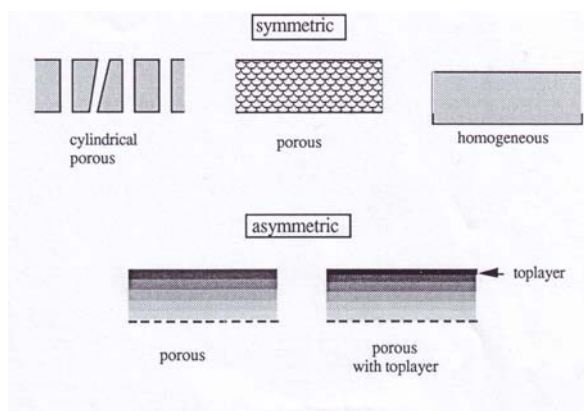
Eri menetelmät poikkeavat toisistaan mm. kalvojen läpäisykyvyn ts. huokoskoon ja huokoisuuden perusteella. Käänteisosmoosissa ja nanosuodatuksessa huokoskoko on pienin ja niillä pystytäänkin retentoimaan tai fraktioimaan pienikokoisia ioneja ja molekyyliä. Käänteisosmoosia voidaan käyttää mm. deionisoidun veden valmistukseen esimerkiksi voimalaitoksissa. Nanosuodatusta voidaan käyttää mm. erikokoisten sokerimolekyylien fraktiointiin [5, 6]. Ultra- ja mikro-suodatuksessa huokoskoko on suurempi. Ultrasuodatusta voidaan käyttää esim. hiukkasten, kolloidien, bakteerien ja virusten poistoon [7]. Myös prosessiolosuhteissa on poikkeavuuksia. Taulukossa I on mainittu eri kalvoprosessien ominaisuuksia [3, 4, 8].

Taulukko I. Kalvoprosessien ominaisuuksia [8].

Kalvoprosessi	Käänteisosmoosi	NF	UF	MF
Poikkileikkaurakenne	epäsymmetrinen	epäsymmetrinen	epäsymmetrinen	epäsymmetrinen, symmetrinen
Huokoskoko [µm]	< 0,002	< 0,002	0,2-0,02	4-0,02
Erotuskäyttökohde	NaCl, glukoosi, aminohapot	mono-, di-, oligosakkaridit	Makromolekyylit, proteiinit, polysakkaridit	Partikkelit, bakteerit
Kalvomateriaali	CA	CA	PS, PVDF	PP, PS, PVDF
Prosessipaine [bar]	15-150	5-35	1-10	< 2

Lyhenteiden selitys:	CA	Selluloosa-asettaatti
	PS	Polysulfoni
	PVDF	Polyvinylideenifluoridi
	PP	Polypropyleeni

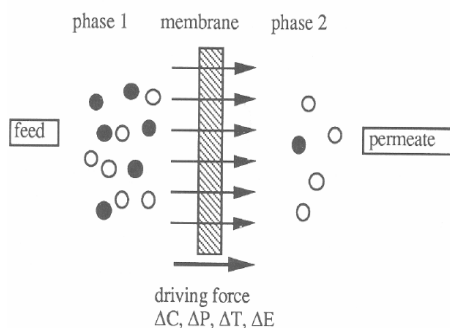
Rakenteen homogeenisuuden perusteella kalvot voidaan luokitella symmetrisiksi tai epäsymmetrisiksi. Epäsymmetrisellä kalvolla huokoisuus muuttuu kalvon syvyysuunnassa. Tyypillisesti epäsymmetrisillä kalvoilla on tiheä pintakerros (0,1–0,5 µm) ja korkea selektiivisyys. Epäsymmetristen kalvojen keksiminen onkin ollut tärkeä kehitysvaihe kalvoprosessien teollistamiselle. Kuvassa 1 on vertailtu symmetristen ja epäsymmetristen kalvojen rakenne-eroja [3].



Kuva 1. Periaatekuva symmetristen ja epäsymmetristen kalvojen rakenteesta [3].

2.2 Kalvojen kuljetusperiaate

Kalvoerotusprosesseissa kalvo säätelee aineiden kulkeutumista kahden faasin välillä. Kuvassa 2 esitetään kalvojen erotusmekanismin perusperiaate [3].



Kuva 2. Kalvon kuljetusmekanismi [3].

Kuvassa faasi 1 kuvaa syöttöä ja faasi 2 permeaattia eli kalvon läpäiseviä osalajeja. Erotusmekanismi perustuu kalvon kykyyn kuljettaa yksi syöttöseoksen komponenteista helpommin kalvon läpi kuin muut komponentit. Yleensä kalvo ei kuitenkaan toimi täydellisenä puoliläpäisevänä kalvona. Kalvon ajavana voimana voi toimia paine-, konsentraatio-, jännite- tai lämpötilaero [3].

Selektiivisyys ja vuo kalvon läpi ovat parametreja, jotka kuvaavat kalvon tehokkuutta. Vuo (J) voidaan määrittellä volyymiksi kalvon läpi pinta-alan ja ajan suhteen. Retentio (R) kuvaa puolestaan kalvon selektiivisyyttä. R on dimensioton parametri, jonka arvo vaihtelee välillä 0 - 100 %. 100 %:n retentio kuvaa

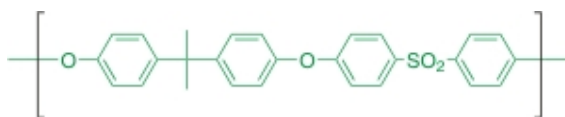
ideaalista puoliläpäisevää kalvoa ja 0 %:n retentio sitä, että liuotettu aine ja liuotin pääsevät kulkeutumaan kalvon läpi vapaasti eikä erottumista tapahdu [3].

2.3 Ultrasuodatus

Ultrasuodatuksessa käytetään huokoskooltaan 1-50 nm asymmetrisiä kalvoja. Prosessissa erotetaan erittäin pieniä suspendoituneita partikkeleita ja liuenneita makromolekyylejä nesteistä. Ultrasuodatuskalvojen erotusmekanismi perustuu molekyylien kokoon sekä muotoon. Prosessi vaatii korkeampaa painetta kuin mikro-suodatuksessa. Suurin osa sekä ultra- että mikro-suodatuskalvoista valmistetaan upotussaostusmenetelmällä. Upotussaostuksen perusprosessi ei kuitenkaan ole riittävän monipuolinen tuottamaan kaikkia haluttuja kalvorakenteita ja ominaisuuksia, jolloin tarvitaan erilaisia modifikaatioita. Tällainen modifikaatio voi olla esimerkiksi sopivan apuaineen lisääminen joko polymeeriliuokseen tai koagulointikylypyyn [3, 9].

Ultrasuodatuskalvojen huokoskoko, huokoskokojakauma sekä partikkeleiden läpäisyominaisuudet ovat hyvin tärkeää informaatiota sekä kalvojen käyttäjille ja valmistajille että tutkijoille. Kun kalvon erilaiset ominaisuudet ovat tiedossa, voidaan valita tai kehittää oikeanlainen kalvo kohdeprosessiin [3, 10].

Ultrasuodatuskalvoissa käytetään usein aromaattisiin polysulfoneihin kuuluvaa polymeeriä, kuten polysulfonia. Polysulfoniryhmän polymeerit ovat hyviä kalvomateriaaleja, koska niillä on laaja lämpötila-, pH- ja kloorikestävyys [2]. Kuvassa 3 on esitetty polysulfonin kemiallinen rakenne.



Kuva 3. Polysulfonin kemiallinen rakennekaava [11].

3 Kalvojen valmistus

Polymeeristen kalvojen valmistukseen on olemassa useita eri menetelmiä, kuten etsaus, saostus ja sintraus. Prosessiolosuhteet ja käytettyjen materiaalien ominaisuudet vaikuttavat suuresti kalvon lopulliseen rakenteeseen [3].

3.1 Saostusmenetelmä

Suurin osa kalvoista valmistetaan saostusmenetelmällä, jossa polymeeriliuos erotetaan kahdeksi eri faasiksi valitulle kalvopolymeerille soveltuvalla tekniikalla. Saostustekniikoita on useita, kuten saostus höyryfaasissa, saostus lämmön avulla, haihdutus ja upotussaostus. Kalvopolymeeri ei yleensä rajoita saostustekniikan valintaa, mutta polymeerin tulee kuitenkin olla täysin liukeneva liuottimeen tai liuotinseokseen. Upotussaostus on suosituin tekniikka kaupallisilla kalvoilla [3].

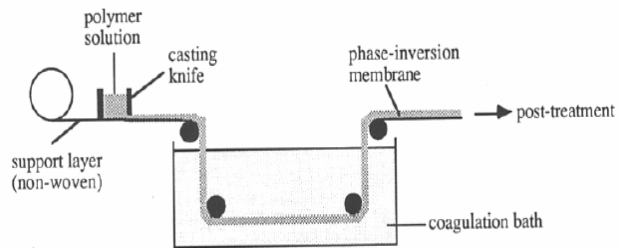
Luonnollisesti monet eri parametrit vaikuttavat saostusmenetelmässä kalvorakenteen muodostumiseen. Tällaisia parametreja ovat mm. liuotin/saostin parin valinta sekä polymeeriliuoksen koostumus ja pitoisuus. Nämä parametrit eivät ole toisistaan riippumattomia ja erilaisia rakenteita voidaan saavuttaa muuntelemalla yhtä tai useampaa ominaisuutta [3, 10, 12].

3.2 Upotussaostus

Upotussaostustekniikka on yleisin mikro- ja ultrasuodatuskalvojen valmistusmenetelmä. Tässä menetelmässä polymeerin ja liuottimen seos valetaan ohuena filminä sopivalle alustalle ja upottamalla filmi koaguloitokylvynä toimivaan saostimeen kalvo saostuu. Saostuminen tapahtuu, koska saostin ja liuotinmolekyylit vaihtuvat koaguloitokylvyn ja valufilmin välillä. Upotussaostuksessa voidaan käyttää useita eri polymeerejä, kunhan sopiva liuotin/saostinpari löydetään. Huokoskokoa ja huokoisuutta voidaan muunnella lisäämällä ylimääräinen komponentti kuten suola, pinta-aktiivinen aine tai liuotin koaguloitokylvyn. Myös polymeeriliuoksen kemiallista koostumusta muuntelemalla voidaan kalvorakennetta modifioida [3].

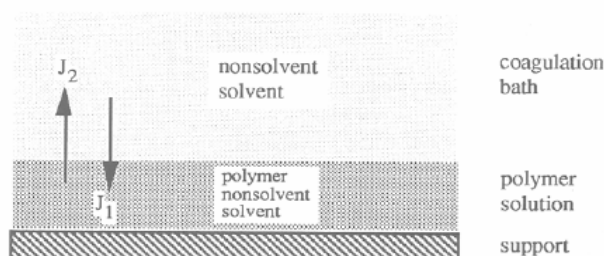
Upotussaostustekniikalla voidaan valmistaa kahdenlaisia kalvoja; tasomaisia ja putkimaisia. Valmistettaessa tasomaista kalvoa polymeeriliuos kaadetaan muotin sisään sopivalle alustalle. Muottia vedetään alustaa pitkin tasaisella vauhdilla,

jolloin polymeeriliuoksesta muodostuu levyllä ohut filmi. Toisaalta filmi voidaan levittää alustalle myös siten, että alusta liikkuu ja polymeeriliuoksen syöttösäiliö pysyy paikallaan kuten kuvassa 4 on esitetty. Levitystä seuraa välittömästi alustan upotus koagulointikylpyyn. Saostuminen tapahtuu saostimen vuorovaikutuksesta polymeerin kanssa. Koagulointikylvyn jälkeen kalvolle tehdään vielä tarvittavat jälkikäsitteilyt. Saostimena käytetään usein vettä, mutta myös muita aineita voidaan käyttää. Liuotin/saostinparin valitseminen onkin tärkeä parametri kalvon ominaisuuksien kannalta. Kuvassa 4 on periaatekuva tasomaisen upotussaostuskalvon valmistamisesta [3, 9].



Kuva 4. Tasomaisen upotussaostuskalvon valmistaminen[3].

Saostusprosessissa siis saostinmolekyylit alkavat diffundoitua polymeerifilmiin ja vastaavasti liuotinmolekyylit kulkeutuvat koagulointikylpyyn. Vaihtoprosessin edetessä liuos tulee termodynaamisesti epästabiiliksi ja lopulta saostuminen tapahtuu, eli kiinteä polymeerikalvo muodostuu. Kuvassa 5 on havainnollistettu upotussaostuksessa tapahtuvaa saostimen ja liuottimen välistä vaihtoa. J_1 kuvaa polymeerifilmiä, johon saostin diffundoituu ja J_2 koagulointikylpyä, johon liuotin diffuntoituu. Saostimen ja liuottimen tulee olla toisiinsa täysin sekoittuvat [3].



Kuva 5. Liuottimen ja saostimen vaihtuminen upotussaostuksessa [3].

4 Saostusprosessin termodynamiikkaa

Upotussaostuksessa on vähintään kolme komponenttia eli liuotin, saostin ja polymeeri. Usein teollisissa sovellutuksissa käytetään myös jotakin lisäainetta. Seuraavassa käsitellään lyhyesti kolmen komponentin seoksen termodynamiikkaa. Sekoittumisen termodynamiikkaa voidaan vakio- T -paineessa tarkastella Gibbsin vapaan energian muutoksella (1) [3].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

jossa	ΔG_m	Gibbsin vapaa energia sekoittumiselle	
		J/mol	
	ΔH_m	Sekoittumisentalpia	J/mol
	ΔS_m	Sekoittumisentropia	J/(molK)
	T	Lämpötila	K

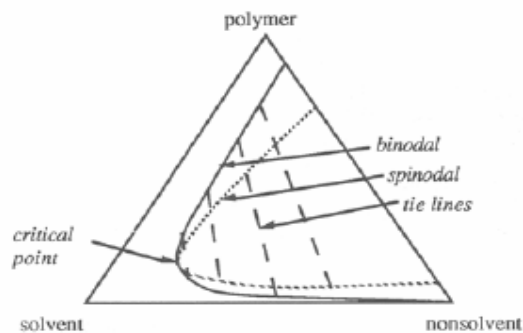
Kaksi komponenttia (esim. liuotin ja polymeeri) liukenevat spontaanisti toisiinsa, jos Gibbsin vapaan energian muutos on negatiivinen ($\Delta G_m < 0$). Saostimelle $\Delta G_m > 0$ [3, 13].

Epäideaaliselle kolmikomponenttisysteemille (polymeeri/liuotin/saostin) Gibbsin energian muutos voidaan määrittellä yhtälöllä (2) [3].

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (2)$$

jossa	R	Yleinen kaasuvakio	J/(mol K)
	n_i	Komponentin ainemäärä	mol
	ϕ_i	Komponentin tilavuusosuus	
	χ_{ij}	Flory-Hugginsin parametri	
	χ_{12}	(saostin/liuotin)	
	χ_{13}	(saostin/polymeeri)	
	χ_{23}	(liuotin /polymeeri)	

Koostumusalue ternääriselle systeemille, jossa saostumista tapahtuu pienenee lämpötilan kasvaessa ja jos lämpötila on tarpeeksi korkea, komponentit sekoittuvat toisiinsa kaikissa suhteissa. Ternääristen systeemien faasiutumista vakio­lämpötilassa voidaan tarkastella kolmiodiagrammilla (kuva 6.) Faasidiagrammin nurkat esittävät puhtaita komponentteja (100 %) ja kyljet taas kuvaavat aluetta, joka on kahden nurkkakomponentin seos. Mikä tahansa piste kolmion sisällä taas kuvaa kaikkien komponenttien seosta. Saostuminen voi tapahtua binodaalisesti tai spinodaalisesti systeemistä riippuen, ja näiden käyrien sisäpuolelle jäävällä seoskoostumuksella tapahtuu saostumista. Spinodaalisessa systeemissä tapahtuu koostumusvaihteluita saostumisen yhteydessä ja tuloksena saadaan pitsimäinen kalvo. [3, 12].



Kuva 6. Kolmifaasisysteemi [3].

5 Saostusprosessin modifiointi

Saostusprosessissa monet tekijät vaikuttavat kalvon rakenteeseen. Muuntelemalla polymeeriliuoksen pitoisuutta ja lisäämällä koaguloitinkylypyyn tai polymeeriliuokseen lisäaineita voidaan kalvon ominaisuuksia, kuten huokoskokoa muuttaa suuresti. Pinta-aktiivisen aineen lisäksi lisäaineena voidaan käyttää epäorgaanisia suoloja, liuotinta, polymeeriä tai mineraalitäytettä [9, 10].

Yleisimmissä ultrasuodatuskalvojen sovelluksissa pyritään minimoimaan makroaukkojen syntyminen kalvoihin. Makroaukot mm. heikentävät kalvon mekaanista kestävyyttä [14].

5.1 Liuotin/saostin parin valinta

Liuotin/saostin parin valinta on keskeisessä asemassa upotussaostusprosessissa. Polymeerin on oltava liukoinen liuottimeen. Vaikka yksi tai useampi liuottimista saattaisi olla sopiva valitulle polymeerille, myös liuottimen ja saostimen tulee olla toisiinsa täysin sekoittuvat. Vesi on useimmiten käytetty saostin. Liuottimena voidaan käyttää useita erilaisia orgaanisia liuottimia kuten N-metyylipyrrolidonia (NMP). Liuottimen ja saostimen jakautuminen saostusprosessissa polymeeriliuoksen ja koaguloitinkylyyn välillä vaikuttaa kalvon rakenteeseen laajasti. Muuntelemalla liuotin/saostin suhdetta voidaan manipuloida saostuksen kinetiikkaa [3, 14].

5.2 Polymeerin konsentraatio

Polymeerin valinta luonnollisesti vaikuttaa kalvon valmistusprosessiin, koska se määrittää liuotin ja saostin vaihtoehdot. Polymeerin konsentraatiolla liuotinfaasissa on myös merkittävä vaikutus kalvon rakenteeseen. Kun konsentraatiota kasvatetaan, myös rajapinnan konsentraatio kasvaa. Tämän seurauksena polymeerin tilavuusosuus kasvaa ja tuloksena saadaan vähemmän huokoinen kalvo, jolla on myös pienempi vuo [3].

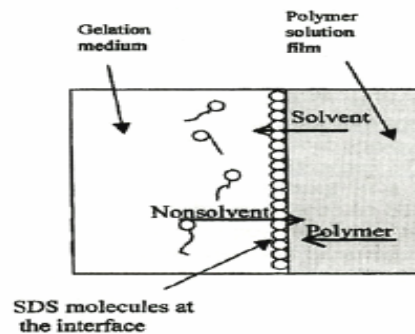
5.3 Koaguloitinkylyyn koostumus

Koaguloitinkylyyn ominaisuudet vaikuttavat suuresti kalvon ominaisuuksiin. Koaguloitinkylynä voidaan käyttää pelkkää vettä, mutta siihen voidaan myös

lisätä modifiointikomponentteja, kuten pinta-aktiivista ainetta, liuotinta tai epäorgaanista suolaa [3].

Liuottimen lisäys koaguloitokylvpyyn alentaa saostimen mooliosuutta. Chatuverdi et. al. ovat havainneet tämän alentavan polyeetterisulfony-kalvojen (PES) puhtasvesivuota. Mooliosuuden alentaminen hidastaa saostimen diffuusiota polymeeriliuokseen ja täten vaikuttaa kalvon muodostumisnopeuteen [2].

Alsari et. al. ovat tutkineet pinta-aktiivisen aineen vaikutusta koaguloitokylvyssä PES-kalvojen valmistuksessa. Pinta-aktiivisena aineena heillä oli SDS ja saostuskylvynä ionivaihdettu vesi. Saostusprosessin yhteydessä SDS-molekyylit akkumuloituvat membraania muodostavan filmin ja koaguloitokylvyn rajapinnalle (kuva 7). Rajapinnalla oleva SDS-molekyylikerros hidastaa liuottimen ja saostimen aineensiirtoa filmin ja kylvyn välillä ja viiveaika polymeerin saostumiseen kasvaa. Tämän seurauksena kalvoa muodostavaa polymeeriä ehtii diffuntoitua rajapinnan läheisyyteen enemmän kuin saostuksessa, jossa ei käytetä SDS:a. Suurempi polymeerikonsentraatio rajapinnalla aikaansaa tiheämmän kalvorakenteen kuin ilman SDS lisäystä [15].



Kuva 7. SDS-molekyylin vaikutus rajapintaan [15].

5.4 Polymeeriliuoksen koostumus

Yleensä lisäaineiden läsnäolo polymeeriliuoksessa kasvattaa puhtasvesivuota. Lisäaineen luonteella on luonnollisesti merkittävä vaikutus tässä yhteydessä. Chatuverdi et. al. ovat tutkineet modifiointiaineiden lisäystä polymeeriliuokseen PES-membraanien valmistuksessa. Liuottimina heillä oli dimetyyliformamidi ja N-metyylipyrrolidoni sekä lisäaineina maleiinihappo, piperatsiini ja polyetyleeniglykoli (PEG). Heidän tuloksensa osoittivat, että emäksistä

piperatsiinia käytettäessä membraanien puhdasvesivuot olivat alhaisempia kuin happaman maleiinihapon tapauksessa. Käytettäessä lisäaineena korkeamman molekyylikoon omaavaa PEG:a puhdasvesivuot olivat tässä tapauksessa suurimmat. Kasvatettaessa lisäainekonsentraatiota membraanin valmistuksessa puhdasvesivuo kasvoi, mutta toisaalta heidän suodatusmalliaineena käyttämänsä PEG:n erotus heikkeni [2].

Tsai et. al. mukaan pinta-aktiivisen aineen lisäys polymeeriliuoksessa saattaa vaikuttaa epätoivottujen makroaukkojen muodostumiseen. Esimerkiksi hydrofiilisen koagulantin ja hydrofiilisen pinta-aktiivisen aineen yhdistelmä voi lisätä makroaukkojen muodostumista [16].

6 Kokeellinen osio

Työssä valmistettiin sarja polymeerisiä ultrasuodatuskalvoja, joissa polymeerinä käytettiin polysulfonia, liuottimena N-metyylipyrrolidonia ja saostimena, eli koagulointikylpynä ionivaihdettua vettä. Kalvot valmistettiin upotussaostusmenetelmällä. Tutkimuksen kohteena oli kalvon valmistuksen saostusprosessi sekä pinta-aktiivisen aineen, natriumdodekyylisulfaatin (SDS) vaikutus kalvon ominaisuuksiin. Pinta-aktiivisen aineen vaikutusta testattiin sekä polymeeriliuoksessa että koagulointikylvyssä. Valmistettujen kalvojen ominaisuuksia karakterisoitiin suodatuskokein käyttämällä malliaineena humushappoa. Kalvojen likaantumista tutkittiin määrittämällä puhdasvesivuot ennen suodatuskokeita ja niiden jälkeen. Lisäksi kalvoille määritettiin veden kontaktikulmat.

6.1 Polysulfonikalvojen valmistus

Kalvot valmistettiin upotussaostusmenetelmällä huoneen lämpötilassa. Membraanipolymeerinä käytettiin polysulfonia ($M = 22\ 000\ \text{g/mol}$, Aldrich), liuottimena N-metyylipyrrolidonia (MERCK), saostimena ionivaihdettua vettä ja pinta-aktiivisena aineena natriumdodekyylisulfaattia (J.T. Baker). Työssä valmistettiin sarja kalvoja, joissa valuliuksen polymeeripitoisuus oli 18 p- %. Muuttujana kalvojen valmistuksessa käytettiin pinta-aktiivisen aineen konsentraatiota koagulointikylvyssä ja valuliuoksessa. Pinta-aktiivista ainetta lisättiin valuliukseen 10, 20, 50, 100 ja 200 ppm sekä koagulointikylpyyn 20, 50, 100, 200 ja 1000 ppm. Ennen kalvojen valmistusta liuosten annettiin sekoittua hyvin vähintään vuorokauden ajan. Yhteenveto kalvojen valmistusliuoksista on esitetty taulukossa II.

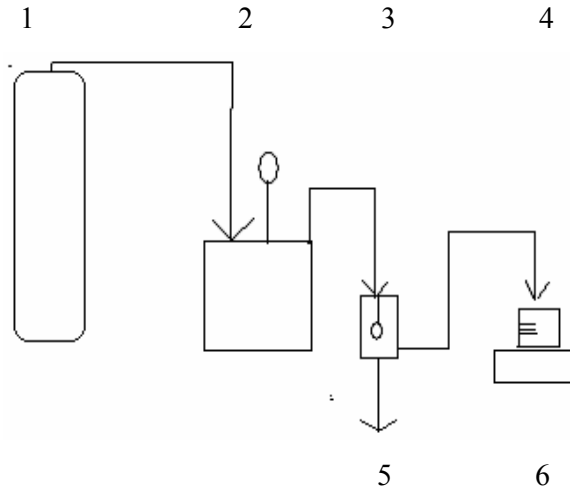
Taulukko II. Valmistetut liuokset.

Pinta-aktiivisen aineen pitoisuus kylvyssä, ppm	Polymeeripitoisuus, p- %	Pinta-aktiivisen aineen pitoisuus polymeeriliuoksessa, ppm
0	18	0
0	18	10
0	18	20
0	18	50
0	18	100
0	18	200
10	18	0
20	18	0
50	18	0
100	18	0
200	18	0
1000	18	0

Kalvojen valmistus aloitettiin kaatamalla ensin lasilevyn päällä olevan valumuotin sisälle kyseistä polymeeriliuosta. Valumuottia vedettiin tasaisella vauhdilla pitkin lasilevyä, jolloin polymeeriliuoksesta saatiin filmi, joka oli paksuudeltaan n. 0,1 mm. Heti tämän jälkeen lasilevy upotettiin koagulointikylpyyn, jossa sitä pidettiin 30 minuuttia. Tämän jälkeen valmis kalvo pestiin ionivaihdetulla vedellä. Koagulointikylpynä käytettiin ionivaihdettua vettä sekä ionivaihdetun veden ja pinta-aktiivisen aineen seosta siinä tapauksessa, kun tutkittiin koagulointikylpyyn lisätyn pinta-aktiivisen aineen vaikutusta kalvon ominaisuuksiin. Pinta-aktiivinen aine SDS lisättiin kylpyyn siten, että tietty määrä sitä lisättiin 5 litraan ionivaihdettua vettä ja sekoitettiin.

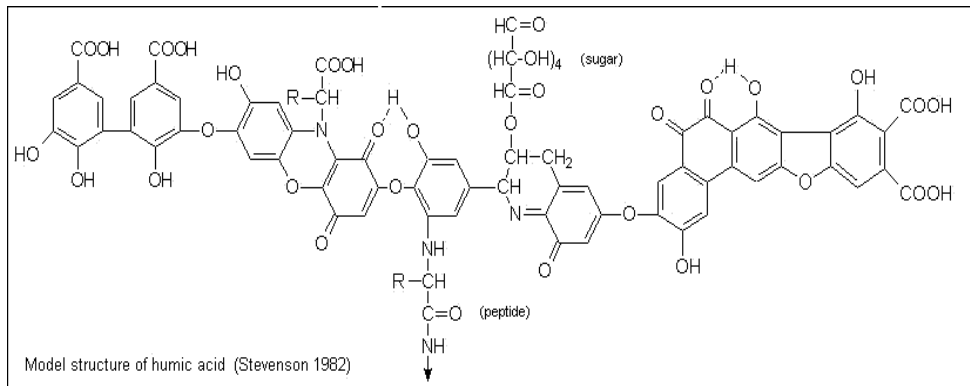
6.2 Käytetty laitteisto ja kalvojen testaus

Permeaattivuot eri suodatuspaineilla määritettiin käyttämällä testilaitteistona Amicon-kennoa. Kalvon läpäisseen permeaatin määrää mitattiin vaa'alla. Kuvassa 8. esitetään periaatekuva laitteesta.



Kuva 8. Kalvon testilaitteiston periaatekuva. 1 tyypilähde, 2 painesäädin, 3 ultrasuodatussolu, 4 permeaattiasia, 5 kalvo, 6 vaaka [10].

Suodatuskokeissa malliaineena käytettiin humushappoa. Suodatuksessa käytetyn humushapon konsentraatio oli 50 ppm ja suodatuspaine oli 1,5 bar. Suodatusaika oli 30 minuuttia. Humushapon rakenne on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Humushapon rakennekaava [17].

Suodatuskokeiden ajopaine säädettiin tyypikaasulla. Puhdasvesivuokokeissa käytetyt suodatuspaineet olivat 0,5; 1; 1,5 ja 2 bar. Humushapon retention määrittämiseksi syöttöliuksesta ja permeaatista otettiin näytteet. Syötön ja permeaatin konsentraatiot määritettiin 280 nm aallonpituudella UV-VIS-spektrofotometrillä.

Retention laskettiin yhtälöllä (3) [3].

$$R\% = \left(1 - \frac{c_p}{c_s}\right) \cdot 100\% \quad (3)$$

jossa

c_p	Permeaatin konsentraatio, mol/dm ³
c_s	Syötön konsentraatio, mol/dm ³

Vuon määrittämiseksi permeaattia kerättiin talteen ja mitattiin 2 gramman valuma-aika. Aikoja mitattiin kolme jokaisessa neljässä paineessa ja niistä laskettiin keskiarvo. Vuot laskettiin yhtälöllä (4) [3].

$$J = \frac{V}{A\Delta t} \quad (4)$$

jossa

V	kerätyn permeaatin tilavuus, dm ³
A	kalvon pinta-ala, m ²
Δt	näytteenottoaika, h

Vesipisaran kontaktikulmat kalvopinnalla määritettiin kontaktikulmalaitteistolla. Kalvolle tiputettiin pisara vettä erityisen ruiskun avulla ja pisarasta otettiin kuva. Laitteiston laskentaohjelma määrittäi kontaktikulmat pisaran kummaltakin puolelta.

7 Tulokset

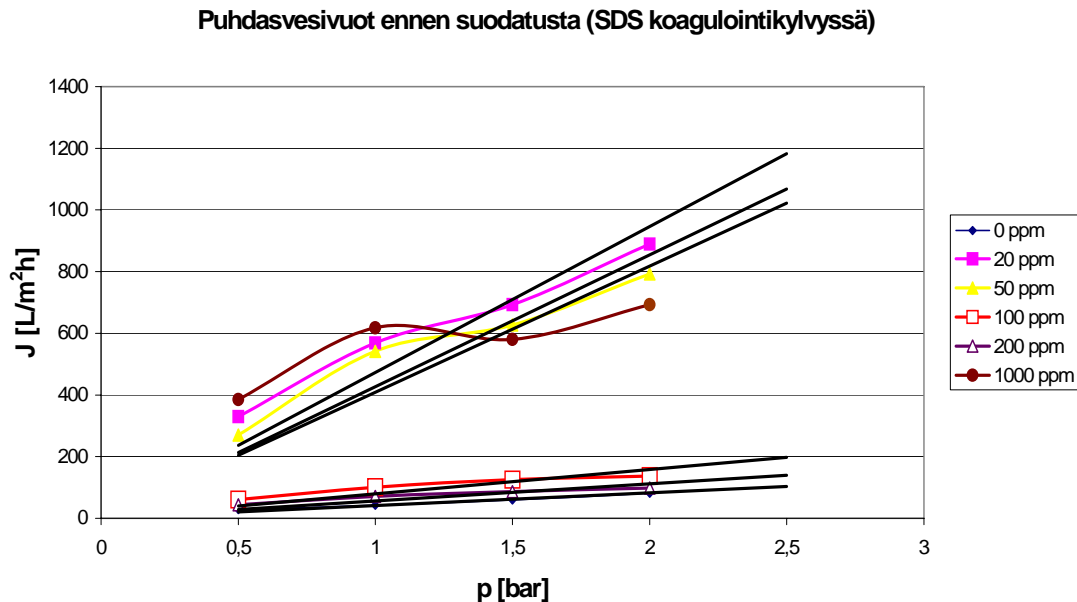
Työssä tutkittiin SDS-konsentraation vaikutusta kalvon eri parametreihin. Tutkittavia parametreja olivat puhdasvesivuoto ennen ja jälkeen suodatuksen, vuoto suodatuksen aikana, retentiot ja veden kontaktikulmat. Seuraavissa kappaleissa esitetään mittaustuloksia ja niistä tehtyjä johtopäätöksiä.

7.1 Puhdasvesivuot ja kontaktikulmat

Puhdasvesivuota tutkittiin ennen ja jälkeen humushapposuodatuksen. Pinta-aktiivisella aineella oli selkeästi vaikutusta puhdasvesivuohon. Jokaiselle kalvolle määritettiin myös veden kontaktikulmat.

7.1.1 SDS koaguloitkylvyssä

Kuvassa 10. esitetään puhdasvesivuon paineriippuvuudet ennen suodatusta kalvoille, joissa SDS on lisätty koaguloitkylpyyn. Kuvassa on myös vertailun vuoksi esitetty vuokäyrä kalvolle, johon pinta-aktiivista ainetta ei lisätty.



Kuva 10. Puhdasvesivuot ennen humushapposuodatusta.

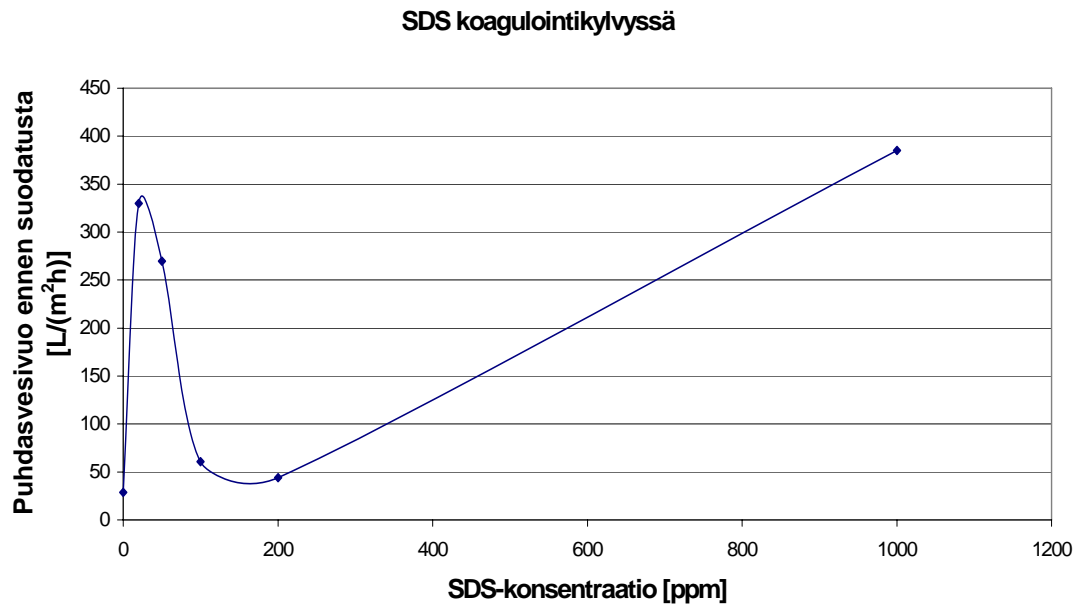
Kuvan 10. perusteella pieni lisäys SDS:a nostaa puhdasvesivuota huomattavasti. SDS-pitoisuuden asteittainen nostaminen kuitenkin laskee vuota 200 ppm:n konsentraatioon saakka. Alsari *et. al.* ovat myös tutkineet SDS:n vaikutusta koaguloitkylvyssä. Tutkimuksen mukaan SDS-molekyylikerros hidastaa polymeerin saostumista, koska pinta-aktiivinen aine akkumuloituu filmin ja koaguloitkylvyn rajapinnalle. Tämän vuoksi puhdasvesivuot laskevat SDS:a lisättäessä. Puhdasvesivuon aleneminen SDS-konsentraatiota kasvattaessa havaittiin myös tässä tutkimuksessa. Kalvolla, jossa ei ollut pinta-aktiivista ainetta lisätty vuo oli selkeästi alhaisempi, kuin kalvolla, johon pinta-aktiivista ainetta lisättiin pieni pitoisuus. Tästä voidaan päätellä, että pieni SDS-lisäys koaguloitkylpyyn kasvattaa vuota, mutta suurempi pitoisuus laskee vuota kuten Alsari *et. al.* tekemässä tutkimuksessa [15].

SDS-konsentraatioissa 20 ja 1000 ppm vuo on aluksi hyvin suuri, koska kalvojen rakenne on jostain syystä vähemmän kiinteää. Paineen ylittäessä tietyn paine-eron (1-1,5 bar), vuossa tapahtuu suuri notkahdus joillakin pitoisuuksilla. Suorasta ei tule lineaarinen, koska kalvo ilmeisesti painuu kasaan ja rakenne muuttuu. Kaikilla pitoisuuksilla näin ei kuitenkaan käy ja kalvon kiinteysjärjestys ei mene loogisesti pitoisuuden mukaan.

Kuvasta 10. nähdään myös, että 50 ppm:n SDS-pitoisuuden lisäyksen ja 100 ppm:n SDS-lisäyksen puhdasvesivuota vertailtaessa huomataan merkittävä muutos. Kalvoilla, joihin SDS:a on lisätty 100 ppm ja 200 ppm, puhdasvesivuot ovat selkeästi matalammat, kuin muilla kalvoilla, joissa SDS:a on käytetty. Tästä voidaan päätellä, että 100 ppm:n tai 200 ppm:n lisäys verrattuna pienempään lisäykseen SDS:a koagulointikylpyyn saattaa lisätä merkittävästi rajapintaa tukkivia SDS-molekyylejä, koska vuo on selkeästi matalampi.

Kalvolla, johon SDS:a on lisätty kylpyyn 1000 ppm puhdasvesivuossa tapahtuu huomattava nousu päinvastoin, kuin voisi olettaa. Tämä voisi johtua esimerkiksi siitä, että rajapinnan SDS-molekyylit olisivat suuressa konsentraatiossa enemmän vuorovaikutuksessa toistensa kanssa ja tukkeutumisaste muuttuisi. SDS-molekyylit eivät kertyisikään samalla tavalla rajapintaa akkumuloituvaksi kerrokseksi ja rajapinnan aineensiirto-ominaisuudet muuttuisivat. Tässä konsentraatiossa saattaa myös alkaa syntyä misellejä, jotka vaikuttaisivat tuloksiin.

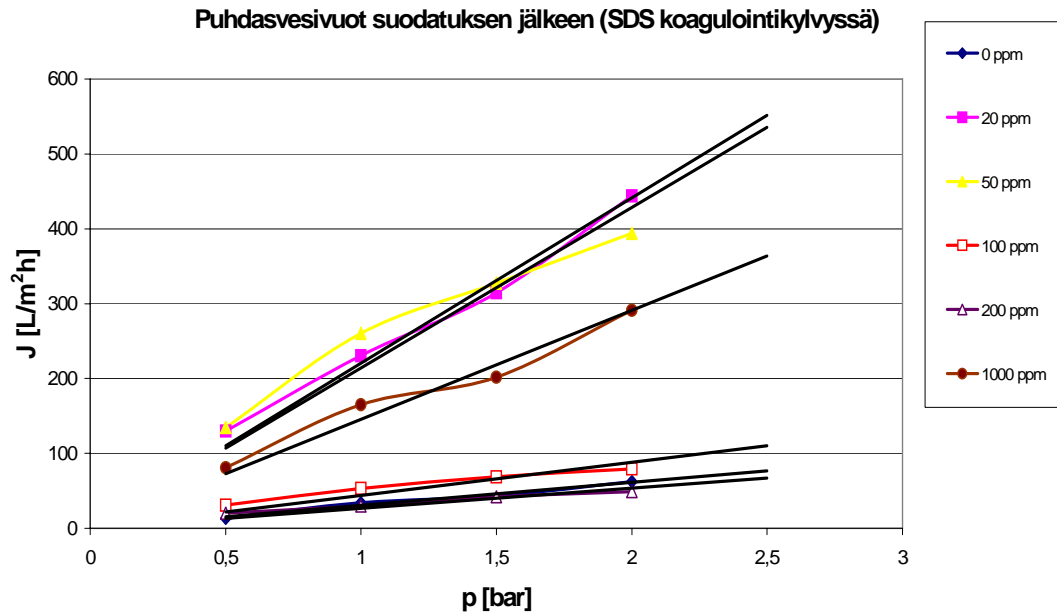
Kuvasta 11. voidaan tehdä samoja johtopäätöksiä, kuin kuvasta 10. Kuvassa 11. esitetään SDS-konsentraation lisäyksen vaikutus puhdasvesivuohon 0,5 barin paineessa.



Kuva 11. Puhdasvesivuo SDS-konsentraation funktiona paineessa 0,5 bar.

Kuvasta 11. voidaan havaita, että SDS-konsentraation kasvattaminen koagulointikylyssä laskee puhdasvesivuota konsentraatiovälillä 20-200 ppm. Korkeimmat puhdasvesivuot 0,5 barin paineessa saavutetaan 20, 50 ja 1000 ppm:n SDS-konsentraatiolisäyksellä ja matalimmat puhdasvesivuot 100 ja 200 ppm:n SDS-konsentraatiolisäyksellä.

Kuvassa 12. esitetään puhdasvesivuot suodatuksen jälkeen. Suodatuksen jälkeen kalvot ovat tukkeutuneet humushaposta ja vuot ovat siis alhaisempia, kuin suodatusta ennen.



Kuva 12. Puhdasvesivuot humushapposuodatuksen jälkeen.

Suodatuksen jälkeen korkein puhdasvesivuo on kalvoilla, joihin pinta-aktiivista ainetta on lisätty vähiten, eli 20 ppm ja 50 ppm. Tässä on siis sama ilmiö, kuin vuossa ennen suodatusta. 1000 ppm:n SDS-lisäys ei kuitenkaan tässä tapauksessa aiheuta korkeinta vuota kuten kuvasta 12. nähdään. Matalimmat vuot on 200 ppm:n SDS-konsentraation kalvolla ja kalvolla, johon SDS:a ei ole lisätty.

Kalvoille määritettiin myös veden kontaktikulmat ja ne on esitetty taulukossa III.

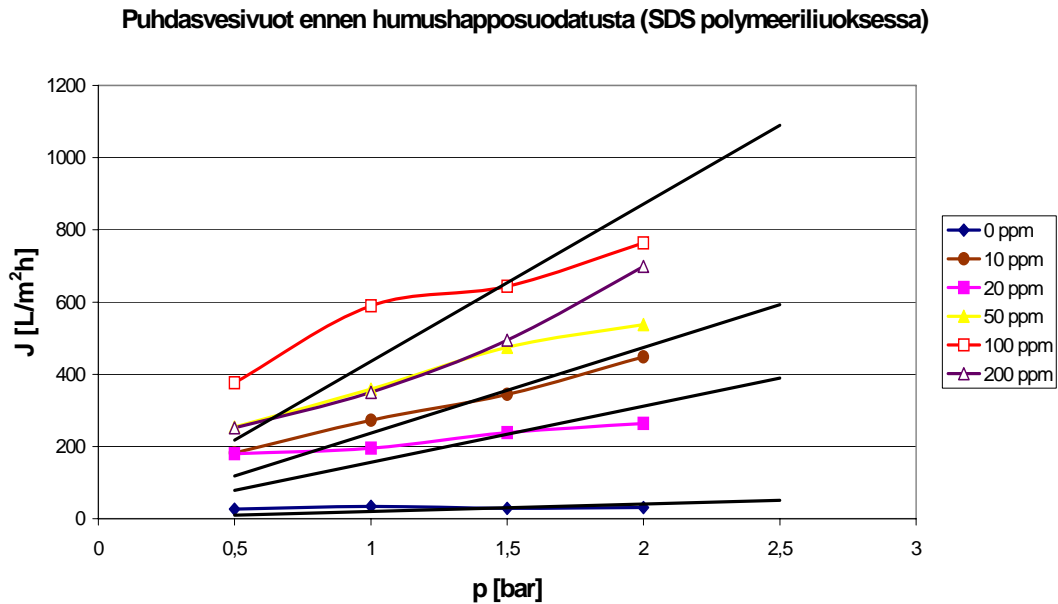
Taulukko III. Kontaktikulmat.

SDS-pitoisuus koaguloitkilyvyssä [ppm]	Kontaktikulma,		Keskiarvo
	pisaran puoli	vasen pisaran oikea	
0	86	79	83
20	86	86	86
50	89	89	89
100	83	83	83
200	85	85	85
1000	71	71	71

Taulukosta III voidaan havaita, että suuri pinta-aktiivisen aineen lisäys laskee huomattavasti veden kontaktikulmaa kalvolla. Pienellä SDS-lisäyksellä ei ole vaikutusta kontaktikulmaan, verrattuna kalvoon, jossa SDS:a ei ollut. Suurimmat kontaktikulmat havaittiin kalvolla, jossa koagulointikylyn SDS-konsentraatio oli 50 ppm. Kontaktikulmille ei löytynyt kuitenkaan mitään varsinaista yhteyttä SDS-konsentraatioon koagulointikylyssä.

7.1.2 SDS polymeeriliuoksessa

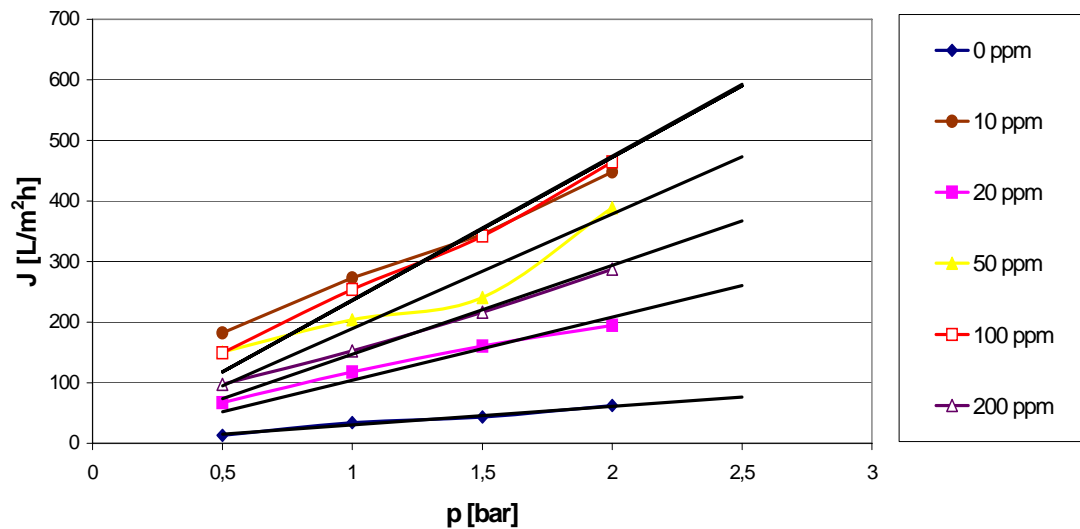
Työssä havaittiin, että pinta-aktiivisen aineen läsnäolo polymeeriliuoksessa kasvattaa puhdasvesivuota. Yleensä lisäaineen läsnäolo polymeeriliuoksessa kasvattaakin puhdasvesivuota. Myös Chatuverdi *et al.* päätyivät tutkimuksessaan tähän tulokseen. Tässä työssä pinta-aktiivisen aineen lisäys ei kuitenkaan kasvattanut vuota johdonmukaisesti, vaan kuten kuvasta 13. nähdään, esimerkiksi 10 ppm:n SDS-konsentraation kalvolla vuoto on suurempi, kuin 20 ppm:n SDS-konsentraation kalvolla. Puhdasvesivuot ovat kuitenkin selkeästi korkeampia, kun SDS:a on lisätty polymeeriliuokseen verrattuna kalvoon ilman pinta-aktiivista ainetta [2].



Kuva 13. Puhdasvesivuot ennen humushapposuodatusta.

Kuvassa 14. esitetään vielä kuvaajat suodatuksen jälkeisistä puhdasvesivuosta. Myös tässä tapauksessa kalvolla, jossa SDS:a ei ole, vuo on pienin. 10 ppm:n SDS-konsentraation kalvolla havaitaan yllättäen suurin vuo lähes jokaisessa paineessa. Lisäksi tällä kalvolla puhdasvesivuot ennen ja jälkeen suodatusta ovat samaa suuruusluokkaa. Tästä voitaisiin päätellä, että ehkä pienen pitoisuuden kalvo ei likaannu suodatuksessa, niin paljon. Sama pätee myös vertailtaessa puhdasvesivuota ennen ja jälkeen suodatuksen kalvolle, johon SDS:a ei ole lisätty. Muiden kalvojen puhdasvesivuotuloksista ennen ja jälkeen suodatuksen huomataan selkeästi, että kalvot tukkeutuvat suodatuksessa ja suodatuksen jälkeiset puhdasvesivuot ovat matalampia, kuin suodatusta ennen.

Puhdasvesivuot suodatuksen jälkeen (SDS polymeeriliuoksessa)



Kuva 14. Puhdasvesivuot humushapposuodatuksen jälkeen.

Taulukossa IV esitetään kontaktikulmat vedelle kalvoilla, joissa SDS on lisätty polymeeriliuokseen.

Taulukko IV. Kontaktikulmat.

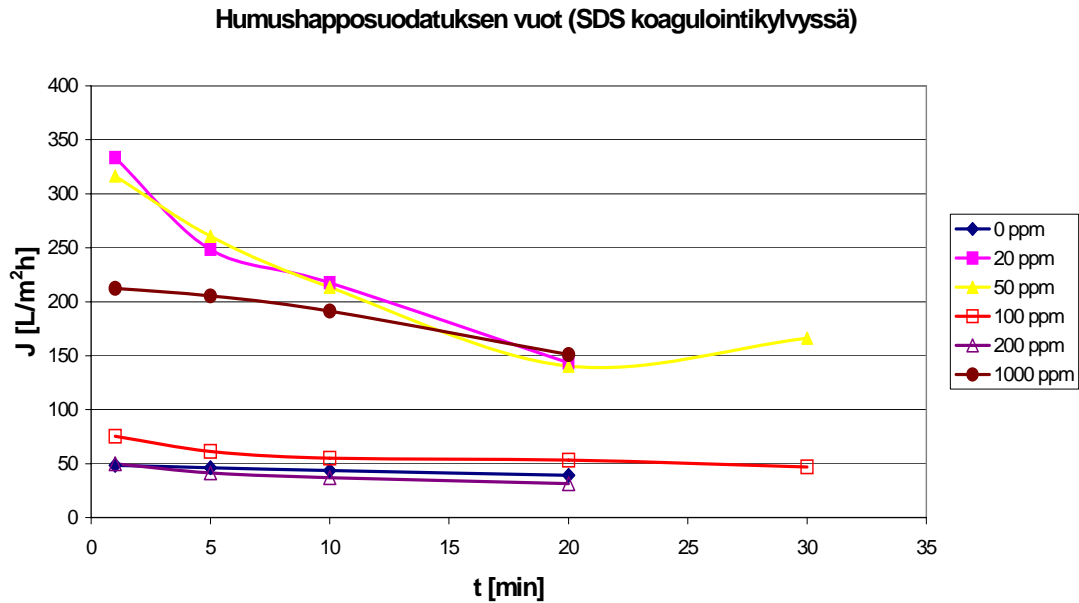
SDS-konsentraatio polymeeriliuoksessa [ppm]	Kontaktikulma, pisanen vasen puoli	Kontaktikulma, pisanen oikea puoli	Keskiarvo
10	83	83	83
20	82	82	82
50	90	90	90
100	84	83	84
200	82	86	84

7.2 Humushapposuodatuksen vuot ja retentiot

Suodatuksessa kalvo likaantuu ja sen takia vuo laskee ajan funktiona, sillä mitä kauemmin kalvo on kontaktissa liuoksen kanssa, sitä enemmän aine tukkii kalvon huokosia. Retentio kuvaa syöttöliuoksen ja permeaatin välistä konsentraatiosuhdetta ja kertoo kalvon läpäisevyysominaisuuksista. Retention yhtälöstä (3) nähdään, että mitä pienempi permeaatin konsentraatio c_p on, niin sitä parempi on kalvon pidätyskyky. Suurempi retentio kuvaa siis parempaa pidätyskykyä.

7.2.1 SDS:n vaikutus koaguloitivyssä

Kuvassa 15. on esitetty kuvaaja suodatuksen vuosta kalvoilla, joissa SDS on lisätty koaguloitivyssä.



Kuva 15. Humushapposuodatuksen (50 ppm) vuot paineessa 1,5 bar, kun SDS on lisätty koaguloitivyssä.

Tässä tapauksessa suodatuksen vuolla on sama ilmiö, kuin puhdasvesivuolla ennen suodatusta, eli 20, 50 ja 1000 ppm:n SDS-konsentraatioilla vuot ovat selkeästi korkeammat, kuin SDS-konsentraatioilla 100, 200 ja 0 ppm.

Taulukosta V voidaan vertailla eri SDS-konsentraation kalvojen retentioita.

Taulukko V. Humushapon retentiot SDS kylvyssä.

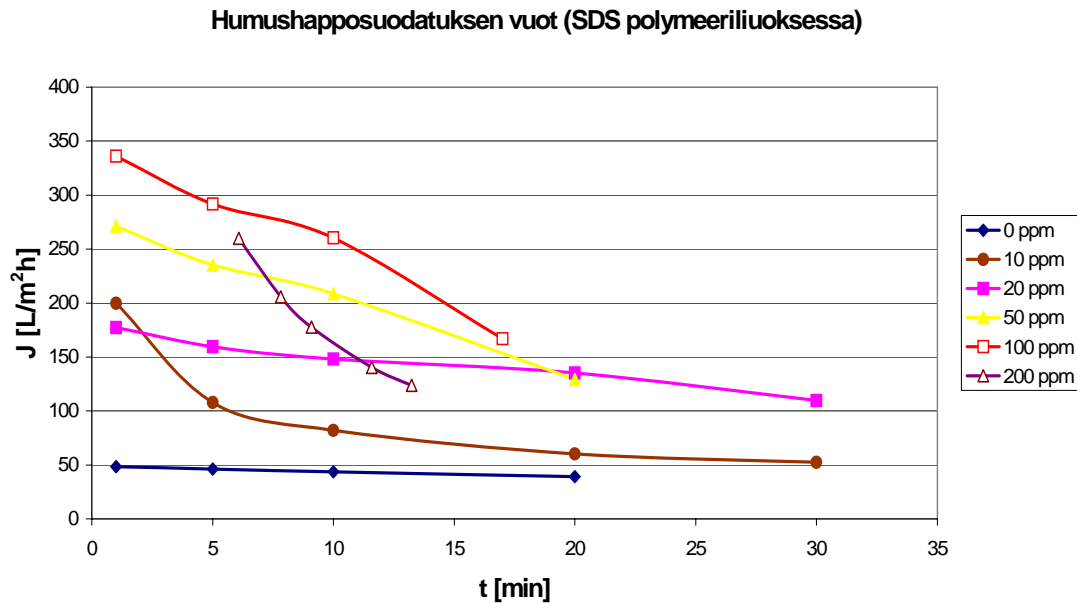
SDS-konsentraatio koaguloitivyssä [ppm]	R%
0	75
20	91
50	95
100	92
200	89
1000	91

Kalvolla, jossa koaguloitivyssän SDS-pitoisuus on 50 ppm retentio on korkein. Muilla kalvoilla retentiot ovat melko samaa suuruusluokkaa, mutta kalvolla ilman

pinta-aktiivista ainetta retentio on selkeästi pienempi. Pinta-aktiivisen aineen määrä siis vaikuttaa kalvon pidätysominaisuuksiin.

7.2.2 SDS:n vaikutus polymeeriliuoksessa

Kuvassa 16. esitetään suodatuksen ja SDS-konsentraation vaikutus vuohon, kun SDS on lisätty polymeeriliuokseen.



Kuva 16. Humushapposuodatuksen (50 ppm) vuot paineessa 1,5 bar, kun SDS on lisätty polymeeriliuokseen.

Suodatuksessa vuot luonnollisesti laskevat ajan kuluessa tässäkin tapauksessa, koska kalvo likaantuu suodatuksessa. Korkein vuo saavutetaan SDS-pitoisuudella 100 ppm, 200 ppm ja 50 ppm. Suurempi vuo saavutetaan siis korkeammalla polymeeriliuoksen SDS-konsentraatiolla päinvastoin kuin kalvoissa, joissa SDS on koaguloitokykyssä. Jyrkkä vuon lasku ei ole hyvä ominaisuus kalvolle, koska siinä tapauksessa kalvo likaantuu nopeasti.

Suodatuskokeiden retentiot esitetään taulukossa VI.

Taulukko VI. Humushapon retentiot SDS polymeeriliuoksessa.

SDS-konsentraatio polymeeriliuoksessa [ppm]	R%
0	75
10	58
20	76
50	95
100	90
200	93

Taulukosta VI voidaan havaita, että korkein retentio saavutetaan kalvolla, jossa polymeeriliuoksen SDS-konsentraatio on 50 ppm. Sama ilmiö havaittiin kalvoilla, joissa SDS lisättiin koagulointikylpyyn. Paras humushapon pidätyskyky on siis kummassakin tapauksessa 50 ppm:n SDS-konsentraatiolisäyksellä.

8 Johtopäätökset

Tuloksista pääteltiin, että pieni pitoisuus SDS:a koagulointikylvyssä nostaa puhdasvesivuota huomattavasti. SDS-konsentraation nostaminen 200 ppm:n asti kuitenkin laskee vuota, mikä johtuu SDS-molekyylien akkumuloitumisesta polymeerifilmin ja koagulointikylvyn rajapinnalle. SDS-molekyylit hidastavat ei-liuottimen ja liuottimen vaihtumista filmin ja kylvyn välillä ja tästä seuraa tiheämpi kalvorakenne, jonka seurauksena on vuon laskeminen. Suuri pitoisuus (1000 ppm) pinta-aktiivista ainetta nostaa kuitenkin vuota. Ilmeisesti tässä tapauksessa rajapinnan SDS-molekyylit eivät käyttäydy samalla tavalla kalvorakennetta tukkivasti, kuin pienemmällä pitoisuudella. Toisaalta näin korkea SDS-konsentraatio saattaa aiheuttaa myös misellejä, jolloin tukkivaa kerrosta ei synny.

Työssä havaittiin, että SDS-lisäys polymeeriliuokseen kasvattaa puhdasvesivuota. Yleisesti lisäaine polymeeriliuoksessa käyttäytyykin juuri näin. SDS-lisäys koagulointikylpyyn nostaa puhdasvesivuota pienellä pitoisuudella, mutta laskee vuota SDS:a lisättäessä 1000 ppm:n konsentraatioon asti.

Kalvon läpäisevyydelle ja kontaktikulmille ei löydetty loogista yhteyttä pinta-aktiivisen aineen konsentraatioon. Korkea kalvon retentio kuvaa hyvää pidätyskykyä, koska se kertoo syöttöliuoksen ja permeaatin välisen konsentraatiosuhteen. Sekä kalvoilla, joissa SDS oli lisätty kylpyyn, että kalvoilla,

joissa SDS oli lisätty polymeeriliuokseen huomattiin, että 50 ppm:n SDS-konsentraatiolla saavutettiin paras retentio. Ilman SDS:a valmistetulla kalvolla retentio oli alhaisin, eli pinta-aktiivisen aineen lisäys siis parantaa kalvon pidätysominaisuuksia.

LÄHDELUETTELO

1. Ulbricht, M., *Advanced functional polymer membranes*, Polymer **47** (2006) 2217-2262.
2. Chatuverdi, B.K., Ghosh, A. K., Ramachandhran, V., Triverdi, M. K., Hanra, M. S., Misra, B. M., *Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes*, Desalination **133** (2001) 31-40.
3. Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992, s. 5-105.
4. Tanninen, J., *Membranes in acid recovery from metallurgical streams*, CST workshop in Separation Technologies for Mining and Metallurgy, Lappeenranta University of Technology, (2005) 1-10.
5. Pesonen, Juha, Kotkan Energia Oy, *suullinen tiedonanto*, 2007.
6. Heikkilä, H., Mänttari, M., Nyström, M., Lindroos, M., Paananen, H., Puuppo, O., Koivikko, H., Separation processes, U.S. Patent No. 7008485, December 28, 2000.
7. Dow, http://www.dow.com/liquidseps/prod/uf_index.htm, 20.4.2007.
8. Gewater, <http://www.gewater.com/pdf/1229223-%20Lit-%20Membrane%20Filtration%20Handbook.pdf>, 15.3.2006.
9. Wang, M., Wu, L., Gao, C., *The influence of phase inversion process modified by chemical reaction on membrane properties and morphology*, J.Membr.Sci. **270** (2006) 154-161.
10. S. Wang, S., Wang, Z., Zang, Y., Wu, W., Liu, D., Zhang, X., *Experimental study of the control of pore sizes of porous membranes applying chemicals methods*, Desalination **177** (2005) 7-13.

11. Solvay,
<http://www.solvaymembranes.com/products/prodsulfones/udelpolysulfone/0,,590-2-0,00.htm>, 20.4.2007.
12. Van de Witte, P., Dijkstra, P. J., van den Berg, J. W. A., Feijen, J., *Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation*, J. Polym. Sci. **117** (1996) 1-31.
13. Atkins, P., de Paula, J., *Elements of Physical Chemistry*, 4th ed., Oxford University Press, 2005
14. Liu, Y., Koops, G. H., Strathmann, H., *Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution*, J. Membr. Sci., **223** (2003) 187-199.
15. Alsari, A. M., Khulbe, K. C., Matsuura, T., *The effect of sodium dodecyl sulfate solutions as gelation media on the formation of PES membranes*, J. Membr.Sci., **188** (2001) 279-293.
16. Tsai, H. A., Li, L. D., Lee, K. R., Wang, Y. C., Li, C. L., Huang, J., Lai, J. Y., *Effect of surfactant addition on the morphology and pervaporation performance of asymmetric polysulfone membranes*, J. Membr.Sci., **176** (2000) 97-103.
17. <http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>, 25.4.2007.