

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Membranitekniikan ja teknillisen polymeerikemian laboratorio
Kandidaatintyö
Kevät 2010

**POLYEETTERISULFONISEN MEMBRAANIPINNAN
MODIFIOITUMINEN PINTA-AKTIIVISILLA
AINEILLA**

| | |
|-------------------|-------------------|
| Tekijä: | Riikka Jauhiainen |
| Opiskelijanumero: | 0279775 |
| Tarkastaja: | Arto Pihlajamäki |
| Aika: | 15.06.2010 |

SYMBOLILUETTELO

| | | |
|----------|----------------|--------------------|
| <i>A</i> | pinta-ala, | m ² |
| <i>J</i> | vuoto, | L/m ² h |
| <i>m</i> | massa, | kg |
| <i>p</i> | paine, | bar |
| <i>t</i> | aika, | min |
| <i>T</i> | lämpötila, | °C |
| <i>V</i> | tilavuus, | L |
| θ | kontaktikulma, | - |

SISÄLLYS

| | |
|--|----|
| 1 Membraanierotusprosessit | 1 |
| 2 Pintojen likaantuminen | 3 |
| 2.3 Kalvopintoja likaavat aineet | 3 |
| 2.3.1 Orgaaninen likaantuminen..... | 4 |
| 2.3.2 Epäorgaaninen likaantuminen | 4 |
| 2.3.3 Biologinen likaantuminen..... | 5 |
| 3 Pesumenetelmät | 5 |
| 3.1 Hydraulinen pesu | 6 |
| 3.2 Mekaaninen pesu | 6 |
| 3.3 Kemiallinen pesu | 6 |
| 3.4 Sähköpesu | 6 |
| 4 Pesuaineet | 7 |
| 4.1 Alkaalit | 7 |
| 4.2 Hapot..... | 7 |
| 4.3 Metalleja kelatoivat aineet..... | 7 |
| 4.4 Pinta-aktiiviset aineet..... | 8 |
| 4.5 Entsyymit..... | 8 |
| 4.6 Kaupalliset pesuaineet | 9 |
| 4.7 Pesuaineen valinta | 9 |
| 4.8 Pesuaineen vaikutus..... | 10 |
| 5 Mittausmenetelmät | 10 |
| 5.1 Vuomittaus..... | 11 |
| 5.3 Spektroskooppiset mittausmenetelmät | 12 |
| 5.2 Mikroskooppiset mittausmenetelmät..... | 14 |
| 5.3 Kontaktikulmamittaukset..... | 15 |
| 6 Työn tarkoitus | 15 |
| 7 Työssä käytetyt materiaalit | 16 |
| 7.1 SDS-suodatusliuokset | 17 |
| 7.2 CTAB-suodatusliuokset..... | 17 |
| 7.3 Triton® XL-80N -suodatusliuokset..... | 17 |
| 7.4 Empigen®BB -suodatusliuokset | 18 |
| 8 Mittauslaitteisto ja mittausmenetelmät | 18 |
| 9 Työssä käytetyt yhtälöt | 20 |
| 10 Tulokset ja tulosten tarkastelu | 20 |
| 10.1 SDS-liuksella suoritettut vuomittaukset | 21 |
| 10.2 CTAB-liuksella suoritettut vuomittaukset..... | 24 |
| 10.3 Triton® XL-80N suoritettut vuomittaukset..... | 27 |
| 10.4 Empigen®BB -pesun vuomittaukset | 30 |
| 10.5 Pintaenergiamittaukset..... | 33 |
| 11 Johtopäätökset..... | 35 |

1 Membraanierotusprosessit

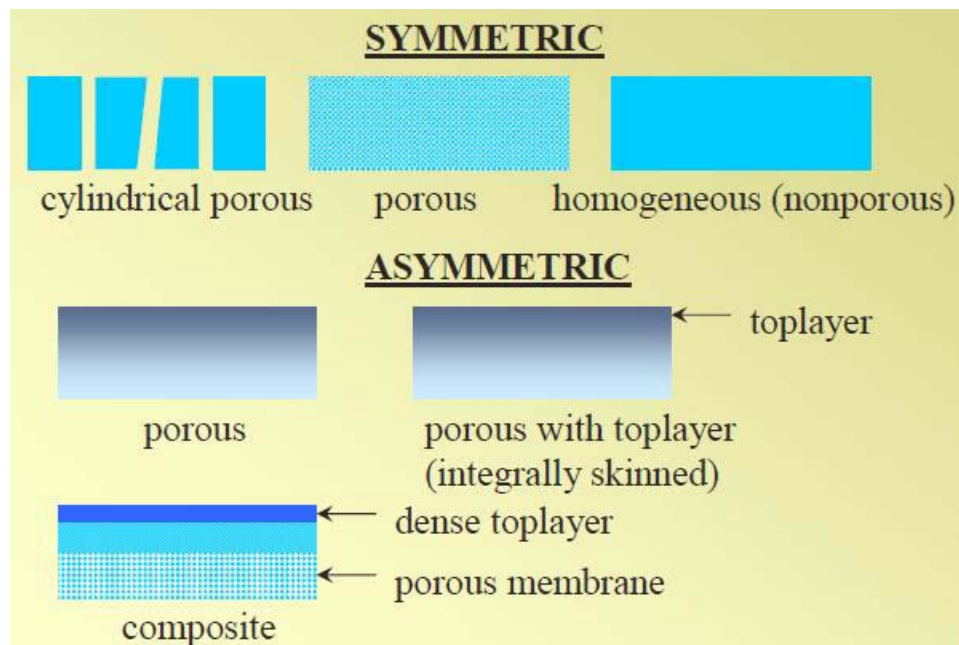
Membraanierotusprosessi on erotustekniikka, jossa käytetään apuna puoliläpäisevää membraania. Membraanin huokosen halkaisijaa pienemmät partikkelit läpäisevät membraanin ja sitä suuremmat partikkelit pidättyvät sen pinnalle. Membraanin rakenteesta riippuu, mitkä molekyylit ja partikkelit läpäisevät membraanin. Membraanitekniikalla pystytään myös erottamaan samankokoisia yhdisteitä toisistaan käyttämällä hyväksi varausta, liuenneen yhdisteen muotoa tai kemiallisia ominaisuuksia. (Mulder¹, s. 14-16 ja 284)

Membraanierotusprosessi tarvitsee tapahtuakseen jonkun seuraavista voimista: paine-eron, lämpötilaeron, konsentraatioeron tai sähkökentän. Yleisin näistä on paine-ero ja paine-erolla toimivia membraaniprosesseja voidaan käyttää joko laimennetun liuoksen konsentroiduuteen tai sen puhdistamiseen. Teollisuudessa käytetään seuraavia paine-erolla toimivia membraaniprosesseja: mikrosuodatusta, nanosuodatusta, ultrasuodatusta ja käänteisosmoosia. Erona prosesseissa on, että ne päästävät lävitseen eri kokoisia partikkeleita. Mikrosuodatuksella erotetaan alle 100 nm kokoiset suspendoituneet partikkelit liuoksesta, sillä voidaan poistaa esimerkiksi bakteereita vedestä. Ultrasuodatuksella voidaan erottaa makromolekyylejä, proteiineja ja tärkkelystä liuoksesta. Nanosuodatuksella voidaan poistaa sokereita ja kahdenarvoisia ioneja liuoksesta, esimerkiksi vedestä voidaan poistaa orgaaninen aines ja ihmisten tuottamat kemikaalit tai erottaa pieniä suoloja toisistaan. Käänteisosmoosilla voidaan erottaa yhdenarvoisia ioneja liuoksesta ja samankokoisia partikkeleita toisistaan, esimerkiksi merivedestä voidaan poistaa suoloja. (Mulder¹, s.16 ja s.284)

Membraanit voidaan jaotella alkuperänsä mukaan synteettisiin ja biologisiin membraaneihin. Kaikki elävät solut ovat kalvon ympäröimiä eli ne ovat biologisia membraaneja ja niiden rakenne eroaa synteettisistä membraaneista. Synteettiset membraanit voidaan jakaa orgaanisiin eli polymeereistä valmistettuihin ja epäorgaanisiin membraaneihin. Orgaaniset membraanit voivat olla joko nestemäisiä tai polymeerisiä ja epäorgaaniset voivat olla joko keraamisia tai metallisia. Teoriassa kaikkia polymeerejä voitaisiin käyttää membraanimateriaaleina, mutta käytännössä vain rajattua määrää polymeereistä

voidaan käyttää niiden kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksiensa puolesta. (Mulder¹, s.12-14 ja 22)

Membraanit luokitellaan rakenteensa mukaan symmetrisiin ja epäsymmetrisiin membraaneihin, jotka voivat olla huokoisia tai ei-huokoisia. Symmetriset membraanit voivat olla huokoisia tai ei-huokoisia ja epäsymmetriset huokoisia tai komposiittimembraaneja. Komposiittimembraanissa on kaksi tai useampia kerroksia, joissa tiheää päällikerrosta tukee huokoinen alikerros. Tämä rakenne mahdollistaa korkean selektiivisyyden ja permeaattinopeuden. Symmetristen ja epäsymmetristen membraanien rakenteiden eri muodot ja niiden eroavaisuudet on esitetty kuvassa 1. (Mulder¹, s.13)



Kuva 1. Symmetristen ja epäsymmetristen membraanien rakenteet. (Mulder¹ s. 13)

Membraanin pinnalle kerääntyy partikkeleita, jolloin membraanin resistanssi aineensiirtoon kasvaa ja haluttaessa saada erotusprosessista sama vuo, täytyy ajavaa voimaa kasvattaa. Pintojen likaantumista tapahtuu, kun partikkelit eivät liiku membraanin pinnalta takaisin bulkkivirtaan. Kaikissa membraaniprosesseissa tapahtuu likaantumista, mutta sopivilla olosuhteilla voidaan likaantumista ja konsentraatiopolarisaatiota vähentää. Tehokkaalla kemiallisella pesulla voidaan poistaa membraanin pinnalta erilaisia pintaa likaavia

aineita ja palauttaa permeaattivuon ominaisuuksia. (Mulder¹, s. 284, Al-Amoudi ja Lovitt², Schafer *et al.*³, Faller⁴, Al-Amoudi *et al.*⁵, Kilduff *et al.*⁶)

2 Pintojen likaantuminen

Pintojen likaantuminen johtuu kemiallisista ja fysikaalisista tekijöistä, joita ovat konsentraatio, lämpötila, pH, ionivahvuus ja molekyylien erityiset vuorovaikutustekijät, kuten dipoli-dipoli-sidokset. Nämä kemialliset ja fysikaaliset ilmiöt aiheuttavat adsorptiota, kakun muodostumista, geelikerroksen muodostumista sekä huokosten tukkeutumista. Membraani läpäisee liuosta tietyllä nopeudella, minkä vuoksi membraanin pinnan läheisyyteen kasautuu siihen pidättyneitä molekyyliä. (Mulder¹, s. 417 ja s. 447-456)

Likaantumiseen vaikuttavat membraanin pinnan ominaisuudet (pinnan karheus, huokoskokojakauma, membraanin paksuus ja varaustyyppi, varaustiheys sekä hydrofiilisyyys), käytetyn liuoksen kemialliset ominaisuudet (liuoksen koostumus, komponenttien varaus, ionien konsentraatio, pH ja liuoksen likaantumispotentiaali), käytetty operaatio ja prosessin lämpötila ja paine. Toisin sanoen likaantumisessa on otettava huomioon membraanin ja liuoksen väliset vuorovaikutukset, sähköstaattiset voimat, membraanin hydrofiiliisyys/hydrofobisuus ja huokoskoko. (Al-Amoudi ja Lovitt⁴, Hallström⁷, Sanchez ja Gekas⁸, Al-Amoudi *et al.*⁹, Mavrov *et al.*¹⁰, Roundman ja DiGiano¹¹)

Likaantumista voidaan vähentää esikäsittelemällä syöttöliuosta, muokkaamalla membraanin ominaisuuksia, prosessin moduuleita tai prosessiolosuhteita, vähentämällä membraanin ja partikkelien välisiä vuorovaikutuksia sekä käyttämällä erilaisia pesuja. Syöttöliuosta voidaan käsitellä muun muassa lämpökäsittelyllä, pH:n säädöllä tai lisäämällä kompleksin muodostajaa (EDTA). (Mulder¹, s.447-456, Al-Amoudi ja Lovitt²)

2.3 Membraanipintoja likaavat aineet

Membraanipintoja likaavat aineet jaotellaan yleensä kolmeen eri ryhmään likaantumismateriaalin perusteella ja joissain tapauksissa on esitelty myös neljäs ryhmä. Pintoja likaavat aineryhmät ovat: orgaaninen aines (esim. humushappo,

proteiinit, hiilihydraatit), epäorgaaninen aines (esim. metallihydroksidit ja kalsiumsuolat), biologinen aines (esim. bakteerit ja muut mikro-organismit) ja kolloidiset aineet (esim. savi). (Mulder¹, s.447-456, Al-Amoudi ja Lovitt², Edwin *et al.*¹²)

2.3.1 Orgaaninen likaantuminen

Orgaaninen likaantuminen johtuu suurimmaksi osaksi prosessivirrassa esiintyvistä luonnollisesta orgaanisesta aineesta (natural organic matter, NOM) ja se voi aiheuttaa joko reversiibeliä tai irreversiibeliä vuon alenemista. NOM:n hydrofobinen luonne on suurin syy permeaattivuon vähenemiseen ja sen hydrofobisuus kasvaa moolimassan kasvaessa. Vaikka NOM on hydrofobinen aine, se pystyy olemaan vuorovaikutuksessa sekä hydrofiilisten että hydrofobisten pintojen kanssa. NOM koostuu erilaisista polymeereistä ja varatuista makromolekyyleistä, minkä vuoksi sen koko, muoto ja varaus riippuvat pitkälti veden pH:sta. (Roundman ja DiGiano¹¹, Potts *Et al.*¹³, Van Houtte *et al.*¹⁴, Tchobanoglous *et al.*¹⁵, Porter¹⁶, Hagen¹⁷, Vera *et al.*¹⁸, Hong ja Elimelech¹⁹, Nilson ja DiGiano²⁰, Bouchard *et al.*²¹, Owen *et al.*²²)

Orgaanisessa likaantumisessa merkittävä aine on myös humushappo. Humushapon likaantumiskäyttäytymiseen vaikuttaa käytettävän liuoksen pH, koska humushapon sisältämät karboksyyliyhdytysryhmät menettävät varauksensa happamassa pH:ssa. (Elimelech *et al.*²³, Ghosh ja Schnitzer²⁴)

2.3.2 Epäorgaaninen likaantuminen

Epäorgaaninen likaantuminen johtuu membraanin pinnalle muodostuvasta epäorgaanisesta saostumasta (ns. kattilakivestä), kun konsentraatio kasvaa liukoisuusrajoja suuremmaksi. Epäorgaanisen kattilakiven muodostumista voidaan ehkäistä käyttämällä ns. antiskalantteja, jotka ehkäisevät suolojen kiteytymistä jo pieninä määrinä. Epäorgaanista kattilakiveä voidaan poistaa alentamalla kriittisen liukoisuuden prosessiolosuhteita. Epäorgaaninen kattilakivi voi aiheuttaa membraanin pinnalle fysikaalista vahinkoa, jolloin membraanin

olomuotoa ei voida palauttaa enää entiselleen. (Mulder¹, s.447-456, Grenlee *et al.*²⁵, Wiesner *et al.*²⁶, Hasson²⁷, Schafer *et al.*³)

2.3.3 Biologinen likaantuminen

Biologinen likaantuminen johtuu membraanin pinnalle kiinnittyvistä biologisesti aktiivisista organismeista, joita ovat bakteerit ja sitä alempi tasoiset eukaryoottiset mikro-organismit, kuten sienet. Biologista likaantumista edeltää aina biofilmin muodostuminen. (Potts *Et al.*¹³, Van Houtte *et al.*¹⁴, Tchobanoglous *et al.*¹⁵, Porter¹⁶, Hagen¹⁷, Vera *et al.*¹⁸, Hong ja Elimelech¹⁹, Iappin-Scott ja Costerton²⁸, Flemming *et al.*²⁹, Vrouwenvelder *et al.*³⁰, Ridgway ja Flemming³¹)

Pinnan likaantumista voidaan mitata monilla eri tavoilla. Yleisin niistä on vuomittaus, joka antaa tarkan arvion likaantumisesta ja käytetyistä pesuprosesseista. Vuon aleneminen johtuu orgaanisten ja epäorgaanisten molekyylien aiheuttamasta likaantumisesta. Näitä pintaa likaavia molekyyliä voidaan poistaa membraanin pinnalta tehokkaalla kemiallisella pesulla ja samalla pystytään palauttamaan permeaattivuon ominaisuuksia. Kemialliseen pesuun käytettävä pesuaine kannattaa valita huolella, koska sopimattoman pesuaineen ja membraanin yhdistelmä voi johtaa irreversiibeliin vuon menetykseen, lisäkustannuksiin ja membraanin eliniän lyhentymiseen. Vuon lasku yleensäkin lisää membraanioperaatioiden kustannuksia kasvavien energian kulutusten, pesukemikaalien ja työkustannusten takia. (Mulder¹, s. 417, Al-Amoudi ja Lovitt², Väisänen³², Majewska-Nowak³³, Zhu ja Nyström³⁴, Lee *et al.*³⁵)

3 Pesumenetelmät

Kaikissa membraaniprosesseissa tarvitaan kunnollinen pesu, jotta saataisiin palautettua membraanin alkuperäiset ominaisuudet. Käytettävän pesun tiheys vaihtelee prosessista riippuen. Samalla kun pesulla saadaan palautettua vuon arvo, se voi huonontaa membraanin laatua tai muuttaa pinnan ominaisuuksia. Ideaalinen pesuprosessi poistaa pintaa likaavia aineita ja on hellävarainen membraanille, jotta membraanin ominaisuudet säilyvät mahdollisimman pitkään. (Al-Amoudi ja Lovitt², Van der Bruggen *et al.*³⁶)

Membranitekniikassa membraanien pesussa käytetään seuraavanlaisia pesumenetelmiä: hydraulista pesua, mekaanista pesua, sähköpesua ja kemiallista pesua. Käytettävän pesutavan valintaan vaikuttavat prosessissa käytössä olevan moduulin rakenne, prosessissa käytettävä membraani ja sen kemiallinen resistanssi sekä pesussa esiintyvät pintaa likaavat aineet. Membraaneja pestäessä on kiinnitettävä huomiota pesun kestoon ja tehokkuuteen. (Mulder¹, s.447-456)

3.1 Hydraulinen pesu

Hydraulisessa pesussa likaantunut kerros siirretään vastavirtahuuhtelun avulla membraanin pinnalta. Vastavirtahuuhtelun alkaessa virtauksen suunta muutetaan permeaattisyydelle vastakkaiseksi, jolloin membraanin pinnasta irtoaa likaantunut kerros. Sitä ei voida käyttää kaikille membraanityypeille, vaan se soveltuu ainoastaan käytettäväksi mikro-suodatusprosesseissa ja avoimissa ultrasuodatusprosesseissa. (Mulder¹, s.447-456)

3.2 Mekaaninen pesu

Mekaanisessa pesussa membraanin pinnan puhdistukseen käytetään pesupalloja, jotka puhdistavat likaantuneen pinnan. Se soveltuu ainoastaan käytettäväksi putkimaisille moduuleille. (Mulder¹, s.447-456)

3.3 Sähköpesu

Sähköpesu on hyvin erilainen pesutapa muihin pesumenetelmiin verrattuna. Siinä likaantunut kerros poistetaan membraanin pinnalta sähkökentän avulla. Sähköpesussa sähkökenttä laitetaan membraanin varautuneiden partikkelien tai molekyylien yli tiettyksi ajanjaksoksi. (Mulder¹, s.447-456)

3.4 Kemiallinen pesu

Kemiallinen pesu on eniten käytetty pesumenetelmä pintojen likaantumisen alentamiseksi. Kemiallisessa pesussa käytetään joko puhtaita kemikaaleja tai erilaisten kemikaalien sekoituksia. Ionivahvuudella ja pH:lla on suuri vaikutus pesun onnistumiseen, koska ne muuttavat pesuaineiden tehokkuutta ja membraanien varausta. Kun taas käytettävän liuoksen konsentraatio ja pesuaika

vaikuttavat eniten kemialliseen resistanssiin. Yleisesti käytettäviä kemikaaleja ovat vahvat ja heikot hapot ja emäkset, erilaiset alkaliset ja ei-ioniset pesuaineet, erilaiset entsyymit, kompleksin muodostajat (EDTA), desinfektioaineet (H_2O_2 ja NaOCl) ja höyry- ja kaasusterilisaatiot. (Mulder¹, s.447-456, Kim ja Fane³⁷)

4 Pesuaineet

Pesuaineet ovat aineita, joiden avulla pystytään tehokkaasti siirtämään membraanin pinnalta aines, joka ei ole osa membraanin pintaa. Pesukemikaalit jaetaan kuuteen eri luokkaan: alkalit, hapot, metalleja kelatoivat aineet, hapettavat aineet, entsyymit ja pinta-aktiiviset aineet. (Edwin *et al.*¹², Lee *et al.*³⁵, Morel *et al.*³⁸)

4.1 Alkalit

Alkalisia pesuaineita ovat hydroksidit, karbonaatit ja fosfaatit. Ne katkaisevat sidoksia membraanin pinnan ja likaavan materiaalin välistä. Alkalisten pesuaineiden käytössä ongelmaksi muodostuu pH:n hallinta, koska suurin osa membraaneista ei siedä pH:ta 11-12. Alkaliset pesuaineet eivät itsessään ole tarpeeksi hyviä puhdistamaan membraania, joten niitä täytyy käyttää yhdistettynä johonkin toiseen pesumenetelmään. Alkalista pesua käytetään orgaanisille pintaa likaaville aineille kuten proteiineille, humushapolle ja rasvalle. (Nyström³⁹)

4.2 Hapot

Happopesua käytetään epäorgaanisten suolojen poistoon ja sillä on suuri merkitys veden puhdistuksessa käytettäessä nanosuodatusta tai käänteisosmoosia. Happopesuissa käytettäviä happoja ovat sitruuna-, suola- ja typpihappo. Sitruunahappopesua käytetään kovien suolojen poistoon. Suolahappoa ei pitäisi käyttää ollenkaan sen syövyttävyyden takia. Typpihappoa käytetään eniten, koska se vaikuttaa jo pieninä määrinä. (Nyström³⁹)

4.3 Metalleja kelatoivat aineet

Metalli-ionit kuluttavat pinta-aktiivisten aineiden pesukyvyyn loppuun, minkä vuoksi pesuaineissa käytetään metalleja kelatoivia aineita. Metalleja kelatoivat

aineet pystyvät yhdistymään vedessä esiintyvien kalsium-, magnesium-, rauta- ja mangaanimetalli-ionien kanssa muodostaen komplekseja ja estäen metalli-ionien palautumisen veteen. Metalleja kelatoivia aineita ovat EDTA (etyleeni diammiini tetra asetaatti), fosfaatti, sitruunahapon suola ja zeoliittiyhdisteet. (Nyström³⁹, Domingo⁴⁰)

4.4 Entsyymit

Entsyymejä käytetään proteiinien poistoon membraanin pinnalta. Niiden haittapuolena on, että ne toimivat hitaasti, ovat kalliita ja ne ovat rakenteeltaan proteiineja. Niiden proteiinirakenteen takia voi esiintyä membraanipinnan likaantumista. Entsyymejä käytettäessä täytyy olla käytössä puskuri. (Nyström³⁹)

4.5 Pinta-aktiiviset aineet

Pinta-aktiiviset aineet ovat amfifiilisiä aineita, minkä vuoksi ne ovat teollisesti tärkeitä aineita. Amfifiilinen aine pystyy prosessoimaan sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia komponentteja. Tämä kaksifunktionaalisuus vaikuttaa pinta-aktiivisen liuoksen fysikaaliseen ja kemialliseen luonteeseen. Se voi laskea pintajännitettä, aiheuttaa vettymistä, emulgoitumista ja dispergoitumista. Aineen hydrofiilinen osuus määrää pinta-aktiivisen aineen luonteen. (Jönsson *et al.*⁴¹)

Pinta-aktiivisia aineita käytetään pääasiassa apuaineina, ne voivat toimia emulgoimisaineina, kostuttavina aineina, vaahdonestoaineina tai pesuaineina. Pinta-aktiivisten aineiden erona muihin pesuaineisiin on, että ne voivat esiintyä monissa eri faaseissa eri konsentraatioilla membraanin pinnalla. Pinta-aktiivinen aine voi esiintyä membraanin pinnalla monomeerinä tai misellinä, vaikka syöttöliuos sisältäisi pelkkiä yksittäisiä monomeerejä. (Jönsson *et al.*⁴¹, Jönsson *et al.*⁴²)

Pinta-aktiivisilla aineilla on korkea resistanssi biohajoamiseen ja niiden ominaisuuksia voidaan elvyttää membraaniprosesseilla käyttäen hyväksi kriittistä misellin muodostusta. Kriittinen misellikonsentraatio (CMC) saavutetaan, kun liuoksen rajapinta täyttyy pinta-aktiivisesta aineesta ja pinta-aktiivisen aineen

molekyylit alkavat erottumaan liuksesta. Tällöin muodostuu misellejä, jotka sitovat itseensä epäpuhtaita molekyyliä ja ioneja sähköstaattisilla vuorovaikutuksilla tai neutraalien yhdisteiden solubilisaatiolla. Teolliset virrat sisältävät eri määrän suoloja, jotka voivat vaikuttaa miselliliuoksen ominaisuuksiin. (Majewska-Nowak *et al.*³³, Tondre C. ja Hebrant⁴³, Hebrant *et al.*⁴⁴, Hebrant *et al.*⁴⁵, Radoslaw *et al.*⁴⁶, Hassinen⁴⁷)

4.6 Kaupalliset pesuaineet

Kaupallisesti on saatavilla monia erilaisia pesuaineita, jotka ovat edellä mainittujen pesukemikaalien sekoituksia. Kaupallisissa pesuaineissa saattaa olla mukana pinta-aktiivisia aineita, happoja, alkaleita tai entsyymeitä ja niiden tarkka koostumus on usein tuntematon. Joskus kaupallisten pesuaineiden sisältämät pinta-aktiiviset aineet muuttavat membraanipinnan ominaisuuksia, mikä voidaan havaita liian suurina vuoarvoina. Näitä negatiivisia vaikutuksia voidaan välttää käyttämällä pinta-aktiivisia aineita sisältäviä pesuaineita matalilla konsentraatioilla. (Edwin *et al.*¹², Väisänen³², Nyström³⁹, Al-Amoudi *et al.*⁵)

Teollisissa sovelluksissa käytetään kemiallisia pesuaineita, jotka sisältävät mm. SDS:a, EDTA:ta, NaOH:a ja HCl:a. Pesuprosessit palauttavat permeaattivuota, mutta samalla ne voivat muuttaa tai huonontaa membraanin laatua sekä käytettävää erotusprosessia. (Al-Amoudi *et al.*⁵)

4.7 Pesuaineen valinta

Tärkeimmät pesuaineen valintaan vaikuttavat tekijät ovat syöttöliuoksen ja likaavien komponenttien ominaisuudet sekä pesuaineen vaikutus membraanilla. Muita valintakriteereitä ovat turvallisuus, aineiden stabiilisuus ja hinta sekä ympäristön kannalta tärkeitä asioita ovat pesuaineen vaikutus ympäristössä ja sen jäteveden puhdistus. Jos prosessiin valitaan siihen sopimaton pesuaine, saattaa se vaikuttaa negatiivisesti membraanin ominaisuuksiin. Esimerkiksi happopesua voidaan käyttää, kun halutaan siirtää jokin suola membraanin pinnalta ja alkalinen pesu sopii orgaanisen aineen siirtämiseen.

Pesuprosessin tehokkuus riippuu pesuaineen konsentraatiosta, lämpötilasta, virtausnopeudesta ja transmembraanisesta paineesta. Pesuaineet voidaan formuloida jokaiselle pesuprosessille sopivaksi pesuprosessin, membraanin ja pintaa likaavien aineiden mukaan. Pesuaineista hypokloriittia käytetään eniten, koska se on helposti saatavilla, se on edullista ja ehkäisee tehokkaasti biologista likaantumista. (Edwin *et al.*¹², Väisänen³², Al-Amoudi *et al.*⁵, Vrouwenvelder *et al.*⁴⁸, Bartlett *et al.*⁴⁹, Bird ja Bartlett⁵⁰, Gan *et al.*⁵¹, Gan *et al.*⁵², Geise⁵³, Nyström ja Zhu⁵⁴, Parkin ja Marshall⁵⁵, Arkhangelsky⁵⁶)

4.8 Pesuaineen vaikutus

Pesuaineet voivat vaikuttaa membraanin pinnalla olevaan likaavaan aineeseen kolmella eri tavalla: siirtämällä sitä, muuttamalla sen morfologiaa tai muuttamalla esiintymän pintakemiaa joko muokkaamalla sen hydrofobisuutta tai varausta. Pesuaineet voivat reagoida pintaa likaavien aineiden kanssa joko kemiallisesti tai fysikaalisesti. Pesuaineen ja pintaa likaavan aineen välillä voi tapahtua seuraavanlaisia reaktioita: hydrolyysi, kolloidinen liukeneminen, saippuointi, liuottaminen, dispersio (suspensio) ja kelatointi. (Edwin *et al.*¹², Tragardh⁵⁸)

5 Mittausmenetelmät

Membraanin likaantumista voidaan mitata monella eri tavalla ja yleisin niistä on permeaattivuon mittaus. Vuomittaus on usein yhdistetty johonkin mikroskooppiseen menetelmään (SEM, FTIR), jotta on saatu luotettavampi mittaustulos likaantumisesta. Tulokset on voitu analysoida huokoskokojakaumalla ennen pesua ja pesun jälkeen. Membraanipinnan ominaisuuksista saadaan tietoa zeta potentiaali- ja kontaktikulmamittauksilla. Zeta potentiaali-mittauksia käytetään membraanipinnan varauksen arvioimisen lisäksi myös membraanin valinnassa. (Zhu ja Nyström³⁴, Fontyn *et al.*⁵⁸, Oldani ja Schock⁵⁹, Pihlajamäki *et al.*⁶⁰, Kim ja Fane³⁸, Nyström³⁹, Nyström⁶¹, Zhang ja Hallström⁶², Zhang *et al.*⁶³, Elimelech *et al.*²³, Mohsen *et al.*⁶⁴)

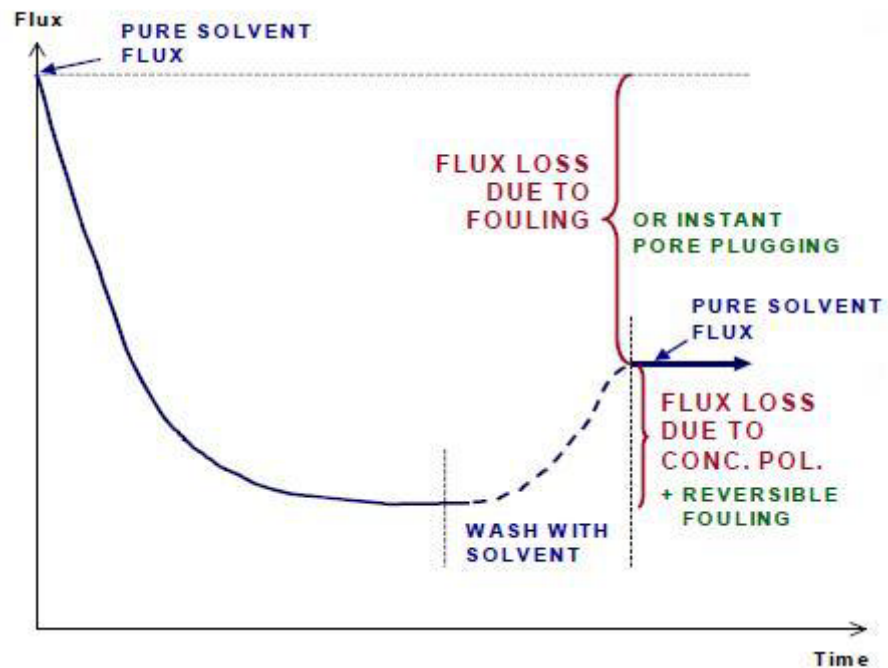
Kun halutaan arvioida likaantuneen membraanin pesutuloksia, täytyy vertailukohtana olla sekä käyttämätön membraani että pesty membraani.

Tutkittaessa pestyn membraanin ominaisuuksia, membraani on pesty ennen käyttöä, jonka aikana membraanin ominaisuudet ovat saattaneet muuttua huomattavasti. Pesutehokkuutta pystytään myös arvioimaan analysoimalla pintaa likaavia aineita pesuliuksesta. (Lawrence *et al.*⁶⁵, Zhu ja Nyström³⁴)

5.1 Vuomittaus

Membraanien ominaisuudet muuttuvat käytössä ja se vaikuttaa saatavaan permeaattivuohon. Membraanin läpimenevä vuo vähenee ajan kanssa ja varsinainen vuo saattaa olla vain murto-osan alkuperäisestä vuosta. (Mulder¹, s. 417, 67)

Saatavan vuon väheneminen voi johtua joko likaantumisesta tai konsentraatiopolarisaatiosta. Konsentraatiopolarisaatio on reversiibeli prosessi, jossa membraanin pinnalle syntyneen kerroksen vuoksi membraanin pinnalla oleva konsentraatio on suurempi kuin syöttöliuksen konsentraatio. Reversiibeli vuon aleneminen voidaan palauttaa osittain tai kokonaan kemiallisella pesulla, kun irreversiibeliä vuon alenemista ei voida palauttaa ollenkaan. Kuvassa 2 on esitetty, miten vuo vähenee ajan kuluessa ja kuinka paljon sitä voidaan parantaa membraania pesemällä. (Mulder¹, s. 417 ja s.447-456, tkk⁶⁶, Roundman ja DiGiano¹¹, Al-Amoudi ja Farooque⁶⁷)



Kuva 2. Kuvaajassa on esitetty vuon muutos ajan funktiona ja sen osittainen palautuminen liuotinpesulla. (Nyström³⁹)

Vuomittauksella voidaan määrittää membraanin likaantumista ja käytetyn pesuprosessin tehokkuutta. Pesuprosessin tehokkuutta ei voida täysin määrittää vuomittauksen avulla membraanin pinnalle jääneiden pintaa likaavien aineiden vuoksi. Pestäessä likaantunutta membraania, täytyy vuomittauksen arvon olla yli 90 %:a alkuperäisestä vuonarvosta, jotta tiedetään membraanin ominaisuuksien palautuneen riittävästi pesun aikana. (Al-Amoudi *et al.*⁵, Delaunay *et al.*⁶⁸)

5.2 Spektroskooppiset mittausmenetelmät

Spektroskooppisilla mittausmenetelmillä saadaan tietoa membraanimateriaalin kemiallisesta rakenteesta ja pintaa likaavista aineista. Niillä pystytään saamaan tietoa sekä näytteen pinnasta, että pintaa syvemältä. Näytteen pinnasta saadaan tietoa ESCA:lla (X-ray photoelectron spectroscopy), SIMS:lla (secondary ion mass spectrometry) ja AES:lla (Auger electron spectroscopy). Ja pintaa syvemältä saadaan tietoa FTIR:lla (Fourier transform infrared spectroscopy), Raman-spektroskopiolla ja EDS:lla (energy-dispersive X-ray spectroscopy). (Campbell ja White⁶⁹, Fabio *et al.*⁷⁰, Spells⁷¹)

5.2.1 Tietoa näytteen pinnasta

ESCA:lla saadaan membraanin pintakerroksen kemiallisesta rakenteesta ja alkuainekoostumuksesta tietoa ja sillä voidaan määrittää likaantuneen kerroksen kemiallinen koostumus. Sillä voidaan havaita kaikki muut alkuaineet paitsi vety. ESCA:ssa näytteeseen kohdistetaan röntgensäde, joka ionisoi näyteatomit. Tällöin tapahtuu näytteen pinnassa fotoelektroneiden emissio, joka voidaan mitata ja siitä voidaan muodostaa spektri. (Campbell ja White⁶⁹ s. 330-335)

SIMS on kaikkein herkin pinta-analyysitekniikka ja sillä saadaan tietoa membraanipinnan kemiallisesta rakenteesta ja sen alkuainekoostumuksesta. Sillä voidaan havaita kaikki alkuaineet ja niiden isotoopit jo pieninäkin pitoisuuksina. SIMS:lla pystytään saamaan tietoa membraanipinnalle jääneistä pesuaineista ja pintaa likaavista aineista. SIMS:ssa korkea-energisiä ioneja suunnataan kohti näytteen pintaa, jolloin siitä irtoaa neutraaleja ja varauksellisia ryhmiä, jotka analysoidaan massaspektrometrillä. (Fabio *et al.*⁷⁰ s. 75-77, Spels⁷¹ s. 312, TOF Mass Spectrometry⁷²)

5.2.2 Tietoa pintaa syvemmltä

FTIR:lla voidaan saada tietoa membraanin eri materiaalikerroksien ja likaantuneen kerroksen kemiallisesta rakenteesta. FTIR:ssa säteily tunkeutuu pintakerrosta syvemmlle, joten pelkästä pintakerroksesta ei pystytä saamaan tietoa. Analysoitavan näytteen on oltava kuiva, koska vesi vaikeuttaa näytteen karakterisointia. FTIR:lla mitataan näytteen molekyyllisidosten aiheuttama infrapuna-säteilyn absorptiospektri. Saatujen spektriviivojen avulla voidaan määrittää näytteen koostumus. FTIR-tekniikkaa voidaan käyttää yhdistettynä muihin tekniikoihin paremman mittaustuloksen saavuttamiseksi. (Al-Amoudi ja Lovitt², Campbell ja White⁶⁹ s. 56-58, Top Analytica Oy Ab⁷³)

Ramanilla saadaan tietoa membraanin eri materiaalikerroksien ja likaantuneen kerroksen kemiallisesta rakenteesta. Näytteet voidaan analysoida myös märkinä, koska vesi ei aiheuta spektriin piikkiä. Ramanissa näytteeseen kohdistetaan voimakas lasersäde, joka virittää näytteen molekyylit värähdystilaan. Suurin osa

molekyyleistä palaa takaisin perusvärähtelytilaansa. Ne, jotka eivät palaa takaisin perusvärähtelytilaansa aiheuttavat säteilyn, joka johtuu energiatilan muuttumisesta. Tätä kutsutaan Raman siirtymäksi ja näistä taajuussiiirtymistä muodostuu spektri. (Campbell ja White⁶⁹ s. 51-52, s. 63-64, Spells⁷¹ s. 224-226, Kaiser Optical Systems⁷⁴)

EDS:a käytetään epäorgaanisten pintaa likaavien aineiden selvittämiseen ja se sopii myös paremmin epäorgaanisten materiaalien analysointiin kuin orgaanisten materiaalien. EDS:ssa näytteen atomit virittyvät, kun primääriset elektronit osuvat näytteeseen. Näytteen atomin ulomman elektronikuoren elektronin täytyy pudota sisemmälle elektronikuorelle, jotta näytteen atomi voi palata normaaliin energiatilaansa. Tämä energiamäärä vapautuu röntgensäteenä, joka vaihtelee eri alkuaineilla. EDS:ssa analysoitavan alkuaineen järjestysluvun on oltava suurempi kuin 4 ja näyte on analysoitava kuivana. (Tomandl *et al.*⁷⁵)

5.3 Mikroskooppiset mittausmenetelmät

Likaantuneen kerroksen analysoimiseen käytetään seuraavia mikroskooppisia menetelmiä: SEM:a (scanning electron microscope), TEM:a (transmission electron microscope), AFM:a (atomic force microscopy).

SEM:a käytetään likaantuneen kerroksen analysoimiseen ja ESEM:lla (environmental scanning electron microscope) voidaan tutkia myös näytteen rakennetta ja pinnan hydrofiilisyyttä/hydrofobisuutta. SEM:ssa näytteeseen kohdistetaan elektronisäde, joka aiheuttaa sekundääristen elektronien, takaisin siroavien elektronien ja röntgensäteiden syntymisen. Röntgensäteitä käytetään alkuaineiden tunnistamiseen. Kuvan muodostumiseen tarvitaan sekundäärisiä ja takaisin siroavia elektroneja. (Mulder¹, s.162)

TEM:a käytetään tutkittaessa likaantuneen kerroksen jakautumista membraanirakenteeseen ja sillä voidaan tutkia huokosen rakennetta. TEM:ssa näytteen läpäisevät elektronit, joista muodostuu kuva. (Campbell ja White⁶⁹ s. 191-241, Wallheinke *et al.*⁷⁶, Tarabara *et al.*⁷⁷)

Atomivoimamikroskoopilla eli AFM-tekniikalla voidaan arvioida membraanin likaantumista ja käytettävän pesuprosessin suorituksen onnistumista. Tällä tekniikalla pystytään tutkimaan membraanien ja pintaa likaavien aineiden välisiä vuorovaikutuksia. AFM-tekniikalla saadaan määritetyksi myös pinnan karheus, huokoskoko, huokoskokojakauma ja pinnan varaus. AFM:ssa on joustavan varren päässä kärki, joka tuodaan lähelle näytteen pintaa. Kärjen ja näytteen pinnan väliset voimat aiheuttavat kärjen asemaan poikkeaman, jonka suuruutta seurataan lasersäteellä. AFM:ssa on kaksi eri mittaustapaa: kontaktillinen ja kontaktiton. Kontaktillisella mittaustavalla nähdään näytteen pinta, kun kontaktittomassa mittaustavassa nähdään vain vesipisaran pinta. (Al-Amoudi ja Lovitt², Chan *et al.*⁷⁸, Dietz *et al.*⁷⁹, Hayama *et al.*⁸⁰, Bowen *et al.*⁸¹, Vrijenhoek *et al.*⁸², Bowen *et al.*⁸³, Bowen *et al.*⁸⁴, Warczok *et al.*⁸⁵)

5.4 Kontaktikulmamittaukset

Kontaktikulmamittauksella saadaan tietoa membraanipinnan hydrofobisuudesta ja hydrofiilisyydestä. Kontaktikulmamittaus on hyvä menetelmä nesteen ja pinnan välisen vuorovaikutuksen määrittämiseen. Membraanipinnan hydrofobinen/hydrofiilinen luonne säätyy pinnan vettymisen mukaan ja vaikuttaa sen luonteeseen useissa prosesseissa. Kontaktikulmamittauksessa nestepisara asetetaan näytteen päälle ja kontaktikulma mitataan näytteen ja nesteen rajapinnasta. Hydrofobisella pinnalla pisara kuroutuu näytteen pinnalle kauniiksi pisaraksi leviämättä sen pinnalle. Tällöin sillä on korkea affiniteetti ja sen kontaktikulma on yli 90 astetta. Pinta on hydrofiilinen, jos pisara leviää näytteen pinnalle ja kastelee pinnan. Tällöin pinnalla on matala affiniteetti ja sen kontaktikulma on alle 90 astetta. Pinnan kostuvuuteen vaikuttaa kolme asiaa: huokoskoko, nesteen pinnan pintajännitys ja membraanimateriaalin pintaenergia. (Al-Amoudi *et al.*⁵, Mulder¹, s. 367, The pocket goniometer⁸⁶)

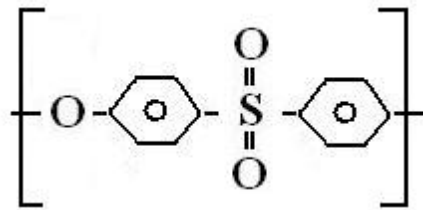
6 Työn tarkoitus

Tässä työssä tutkittiin membraanipintojen ominaisuuksien muuttumista, kun niitä pestiin anionisella, kationisella, ei-ionisella ja amfoteerisella pinta-aktiivisella pesuaineella. Pesut suoritettiin eri pH-arvoilla. Pestyjä membraaneita verrattiin

pesemättömiin. Mittaukset suoritettiin vuo- ja kontaktikulmamittauksilla, joista selvitettiin myös membraanipinnoilla tapahtuvien muutosten pysyvyyttä.

7 Työssä käytetyt materiaalit

Työssä käytettiin PES-4H polyeetterisulfonimembraania (Microdyn-Nadir GmbH), joka on ultrasuodatusmembraani. Kuvassa 3 on esitetty polyeetterisulfonin kemiallinen rakenne.



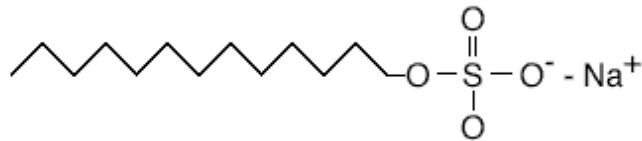
Kuva 3. Polyeetterisulfonin kemiallinen rakenne. (Nykänen⁸⁷)

PES-4H:lla on suuri kemiallinen resistanssi ja se on luonteeltaan hydrofobinen eli se hylkii vettä. Membraanin huokoskoko (cut-off) oli 4 kDa. Polyeetterisulfonimembraani koostuu kahdesta kerroksesta, pinta- ja tukikerroksesta, jotka molemmat on valmistettu polyesteristä. Se sopii pH-alueille 0-14 ja sitä voidaan käyttää jopa 95 °C:n lämpötilassa. (Microdyn-Nadir⁸⁸)

Kokeissa käytettiin seuraavia pinta-aktiivisia pesuaineita: Natrium dodekyyli sulfaattia (SDS), Heksadekyylitrimetyyli ammonium bromidia (CTAB), Empigen®BB:tä ja Triton® XL-80N:ä. Empigen®BB on rakenteeltaan n,n-dimetyyli-n-dodekyyliglysiini betaiini ja se on Albright&Wilsonin tuote. Triton® XL-80N on alkosyloitujien alkoholien sekoitus ja se on Dow Chemical Co:n tuote. Membraanien esikäsittelyssä, pesuaineliuosten valmistuksessa ja membraanien huuhteluissa käytettiin ionivaihdettua vettä. Pesuaineliuosten pH:ta säädettiin laimennetulla suolahapolla (HCl) ja natriumhydroksidilla (NaOH).

7.1 SDS-suodatusliuokset

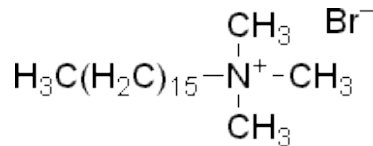
SDS on anioninen aine eli sillä on negatiivinen varaus vesiliuoksessa. Tässä SO_4^- muodostaa negatiivisen varauksen liuoksessa. SDS:n rakennekaava on $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SO}_4\text{Na}$ ja sen moolimassa on 288,38 g/mol. Tiheydeltään se on 1,03 g/mL 20 °C:ssa. Kuvassa 3 on esitetty SDS:n rakennekaava. (Sigma-Aldrich⁸⁹)



Kuva 3. SDS:n rakennekaava. (Sigma-Aldrich⁸⁹)

7.2 CTAB-suodatusliuokset

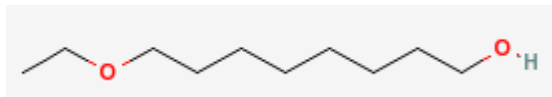
CTAB on kationinen aine eli sillä on positiivinen varaus vesiliuoksessa. Tässä N^+ muodostaa positiivisen varauksen liuoksessa. CTAB:n rakennekaava on $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ja sen moolimassa on 364,45 g/mol. Kuvassa 4 on esitetty CTAB:n kemiallinen rakenne. (Sigma-Aldrich⁸⁹)



Kuva 4. CTAB:n kemiallinen. (Sigma-Aldrich⁸⁸)

7.3 Triton® XL-80N -suodatusliuokset

Triton on ei-ioninen aine ja sen rakennekaava on seuraavanlainen $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Tiheydeltään se on 0,998 g/mL 25 °C:ssa ja sen moolimassa on 206,36 g/mol. Kuvassa 5 on esitetty Tritonin kemiallinen rakenne. (Sigma-Aldrich⁸⁹)



Kuva 5. Tritonin kemiallinen rakenne. (Look Chem⁹⁰)

7.4 Empigen®BB -suodatusliuokset

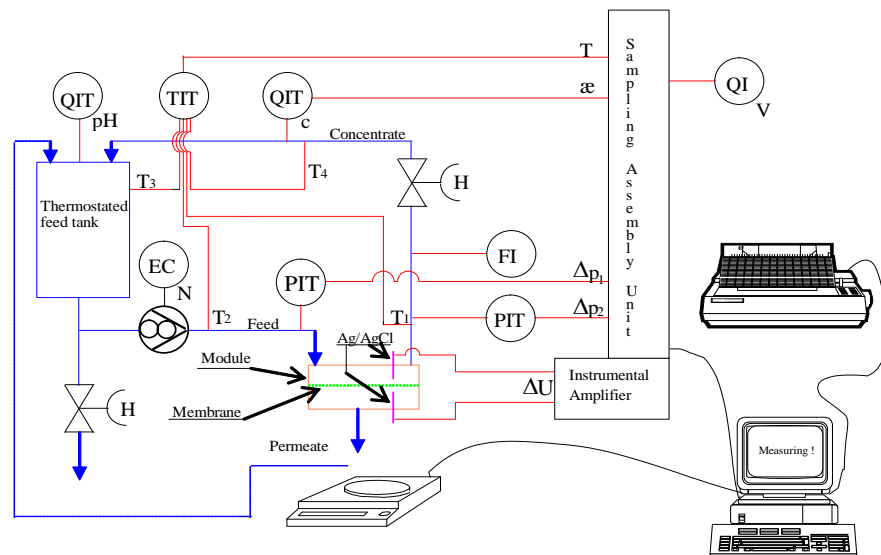
Empigen on amfoteerinen aine eli se voi toimia liuoksessa happona tai emäksenä. Ympäröivän liuoksen pH:n mukaan amfoteerinen aine voi olla joko kationinen tai anioninen aine. Empigenin rakennekaava on $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-14}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$. Empigenin tiheys on 1,04 g/mL 20 °C:ssa ja sen moolimassa on 279 g/mol. Kuvassa 6 on esitetty Empigenin kemiallinen rakenne. (Sigma-Aldrich⁸⁹)



Kuva 6. Empigenin kemiallinen rakenne. (Sigma-Aldrich⁸⁹)

8 Mittauslaitteisto ja mittausmenetelmät

Mittauksissa käytettiin virtauspotentiaalilaitteiston vuomittausta. Käytetyn laitteiston periaatekuva on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Työssä käytetyn laitteiston periaatekuva. (Pihlajamäki⁹¹)

Laitteistossa käytetyn membraanin pinta-ala oli 0,00216 m². Ennen jokaista mittausta membraani esikäsiteltiin ultraäänihauteessa ionivaihdetussa vedessä

3x10 minuuttia. Vesi vaihdettiin 10 minuutin välein. Esikäsitteilyn jälkeen membraani kiinnitettiin suodatuskennoon.

Jokaisessa mittauksessa lämpötila oli 40 °C ja tilavuusvirtaus (R) oli 45 %. Ensimmäiseksi suodatuskennoissa membraani puristettiin 2 baarin paineessa tunnin ajan. Samalla mitattiin minuutin välein permeaatin massa, josta pystyttiin laskemaan puhtaan veden vuo. Tämän jälkeen tehtiin anioninen, kationinen, ei-ioninen ja amfoteerinen pesuaineliuos, joiden konsentraatiot olivat 0,5 %. Jokaisella pesuaineliuoksella suoritettiin kolme mittausta eri pH-arvoilla. pH:ta säädettiin lisäämällä pesuaineliuokseen laimennettua suolahappoa (HCl), jotta saatiin vahvasti hapan liuos tai natriumhydroksidia (NaOH), jotta saatiin vahvasti emäksinen liuos. Ensimmäisen pesuaineliuoksen pH oli 7, toisen 12 ja kolmannen 2. Valmistetusta pesuaineliuoksesta mitattiin pH ja johtokyky. Tämän jälkeen membraania pestiin pesuaineliuoksessa tunnin ajan 1 baarin paineessa ja mitattiin minuutin välein permeaatin massa.

Kun membraani oli pesty pesuaineliuoksella, sitä huuhdeltiin niin kauan kunnes huuhteluvesi oli kirkasta. Jos membraani oli menossa kontaktikulmamittaukseen, se otettiin kennosta pois ja laitettiin kuivumaan eksikaattoriin. Kontaktikulmamittaukset suoritettiin puhtaalla vedellä ja etyleeniglykolilla. Vuomittauksiin jäävän membraanin annettiin huuhteluiden jälkeen olla kennossa ja sille suoritettiin vesihuuhtelu 20 minuutin ajan, jolloin mitattiin puhtaan veden massa minuutin välein 1 baarin paineessa. Tämän jälkeen membraania huuhdeltiin puhtaalla vedellä kolmen tunnin ajan, jonka jälkeen mitattiin puhtaan veden massa 20 minuutin ajalta minuutin välein 1 baarin paineessa. Jos tällöin puhtaan veden vuoarvot olivat pudonneet puristuksen vuoarvojen tasolle, mittaukset voitiin lopettaa. Jos vuoarvot olivat korkeammat kuin puristuksessa saadut vuoarvot, niin membraania huuhdeltiin 18 tunnin ajan puhtaalla vedellä. Kun membraania oli huuhdeltu yhteensä 21 tunnin ajan, mitattiin viimeisen kerran puhtaan veden vuoarvot minuutin välein 20 minuutin ajalta 1 baarin paineessa. Tällöin nähtiin oliko membraanin pinnalla tapahtunut muutos poistunut. Jos se ei ollut poistunut, voitiin päätellä muutoksen olevan pitkäaikainen. Taulukossa 1 on esitetty pesussa käytetyt pesuaineet, niiden konsentraatiot, pH:t, johtokyvyt ja pesuolosuhteet.

Taulukko I. Käytetyt pesuaineet, liuosten ominaisuudet ja pesuolosuhteet.

| pesuaine | C (%) | pH | johtokyky (mS/cm) | T (°C) | p (bar) | t (min) |
|--------------------------------|-------|------|----------------------|--------|---------|---------|
| anioninen (SDS) | 0,5 | 9,0 | 3,67 | 40 | 1 | 60 |
| | | 12,0 | 2,91 | 40 | 1 | 60 |
| | | 1,8 | 8,05 | 40 | 1 | 60 |
| kationinen (CTAB) | 0,5 | 7,2 | 1,20 | 40 | 1 | 60 |
| | | 12,3 | 4,20 | 40 | 1 | 60 |
| | | 1,0 | 30,90 | 40 | 1 | 60 |
| ei-ioninen (Triton® XL-80N) | 0,5 | 6,7 | 3,23 | 40 | 1 | 60 |
| | | 12,0 | 3,33 | 40 | 1 | 60 |
| | | 1,9 | 7,90 | 40 | 1 | 60 |
| amfoteerinen (Empigen®BB) | 0,5 | 7,8 | 0,87 | 40 | 1 | 60 |
| | | 11,7 | 4,76 | 40 | 1 | 60 |
| | | 2,1 | 13,30 | 40 | 1 | 60 |

9 Työssä käytetyt yhtälöt

Suodatusten aikana mitattiin permeaatin ja puhtaan veden massavuot. Puhtaan veden vuo ja permeaattivuo laskettiin seuraavasta yhtälöstä

$$J = \frac{m}{t \cdot A} \quad (1)$$

jossa m permeaattimassa, kg

t mitattu aika, s

A käytetyn membraanin pinta-ala, m²

10 Tulokset ja tulosten tarkastelu

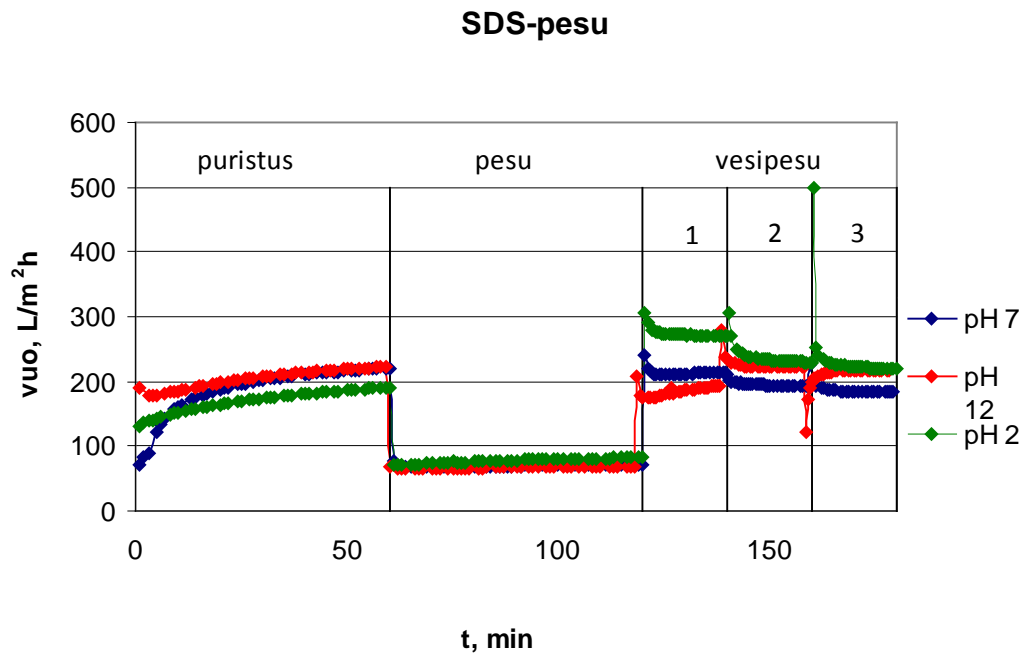
Tutkittaessa pesuaineiden vaikutusta membraanipintojen ominaisuuksiin mitattiin permeaatin tai puhtaan veden massa minuutin välein, josta saatiin laskettua vuon arvo. Kontaktikulmamittauksista saatiin laskennallinen pintaenergian arvo pesuaineilla pestyille membraanipinnoille.

Vuomittautuloksista huomataan, että jokaisella pesuaineella saadut vuon arvot ovat huomattavasti matalammat kuin puristuksessa tai puhtaan veden vuomittauksessa saadut vuovarvot. Ja hyvin harvassa mittauksessa puhtaan veden vuovarvot palautuvat takaisin puristuksen vuovarvojen tasolle.

Pintaenergian tuloksista huomataan, että SDS-, CTAB- ja Empigen®BB -pesut muokkaavat membraanipintoja hydrofobisemmaksi ja ainoastaan Triton® XL-80N -pesuliuos muokkaa membraanipintoja hydrofiilisemmaksi.

10.1 SDS-pesuliuksella suoritettut vuomittaukset

Kuvassa 8 on esitetty pH-arvoilla 7, 12 ja 2 suoritettut vuomittaukset, joissa vuo mitattiin puristuksen ja SDS-pesujen aikana sekä kolmena eri puhtaan veden vuomittauksena.

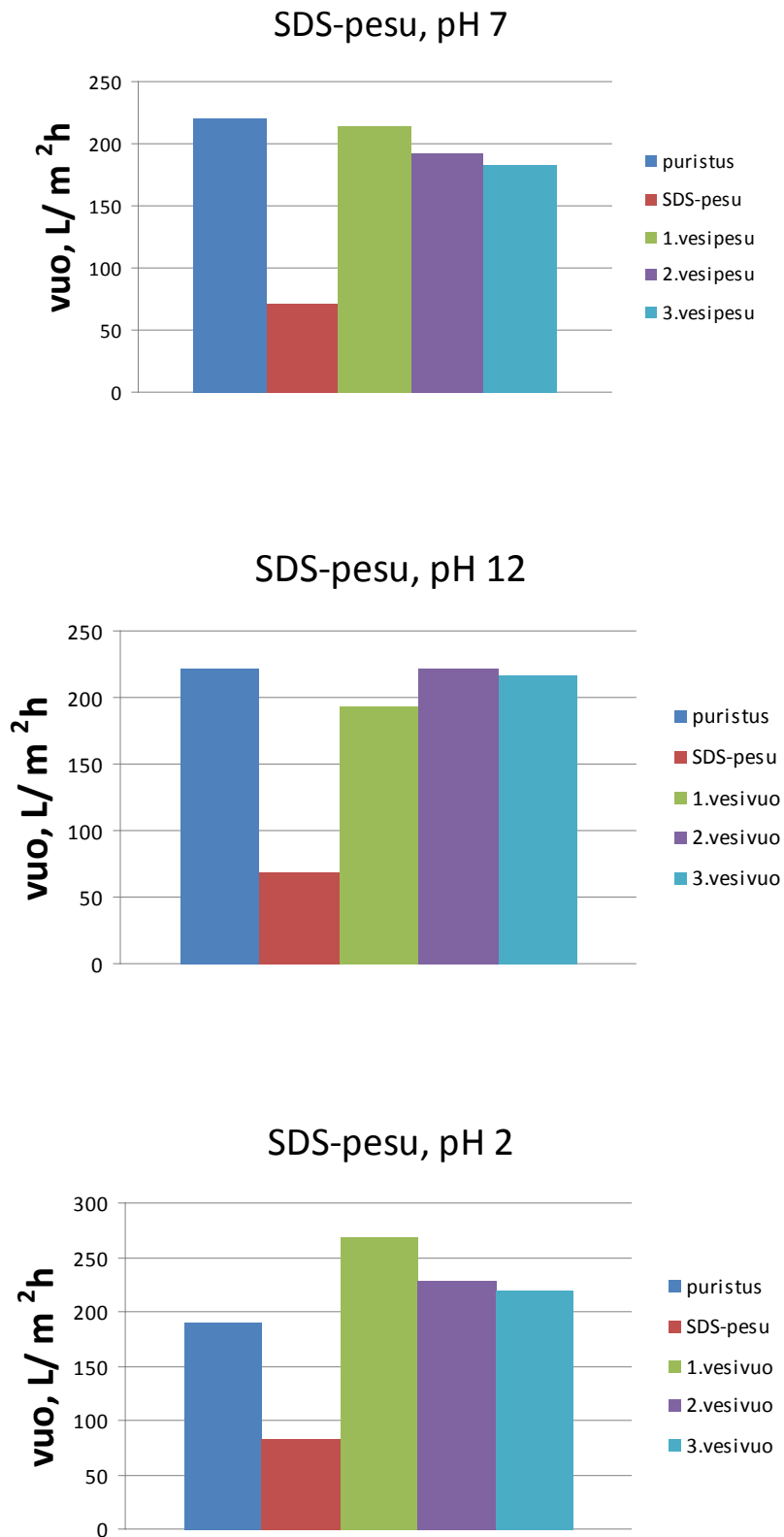


Kuva 8. SDS-pesuaineella pH:ssa 7, 12 ja 2 suoritettut vuomittaukset puristuksen ja SDS-pesun aikana, sekä kolme puhtaan veden vuomittauksena. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja SDS-liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 8 nähdään, että pH:lla 7 puristuksessa saadut vuovarvot ovat alussa paljon matalammat kuin kahdessa muussa pH:ssa, mutta tasoittuvat puristuksen aikana

samalle tasolle. SDS-pesujen aikana saadut vuoarvot ovat saman tasoiset kaikilla pH-arvoilla. Ensimmäisestä puhtaan veden vuoarvoista nähdään, kuinka suuri vaikutus pH:n muuttamisella on saatuihin vuoarvoihin, korkeimmat puhtaan veden vuoarvot saadaan pH:lla 2 ja matalimmat pH:lla 12. Toisesta puhtaan veden vuoarvoista nähdään, kuinka vuoarvot ovat pudonneet pH:lla 7 ja 2, mutta nousseet pH:lla 12. Kolmannesta puhtaan veden vuosta nähdään, että lopulliset vuoarvot ovat jokaisella pH-arvolla suunnilleen samaa luokkaa, kun niitä on huuhdeltu yhteensä 21 tuntia. Kuvasta 8 huomataan, että SDS-pesujen jälkeen vuoarvot eivät nousseet paljoa puristuksen vuoarvoihin verrattuna ja vuoarvot laskivat joka huuhtelukerralla aina vähän alaspäin.

Kuvassa 9 on esitetty pH-arvoissa 7, 12 ja 2 mitatut viimeiset vuoarvot puristuksessa, pesussa ja kolmessa puhtaan veden vuossa.

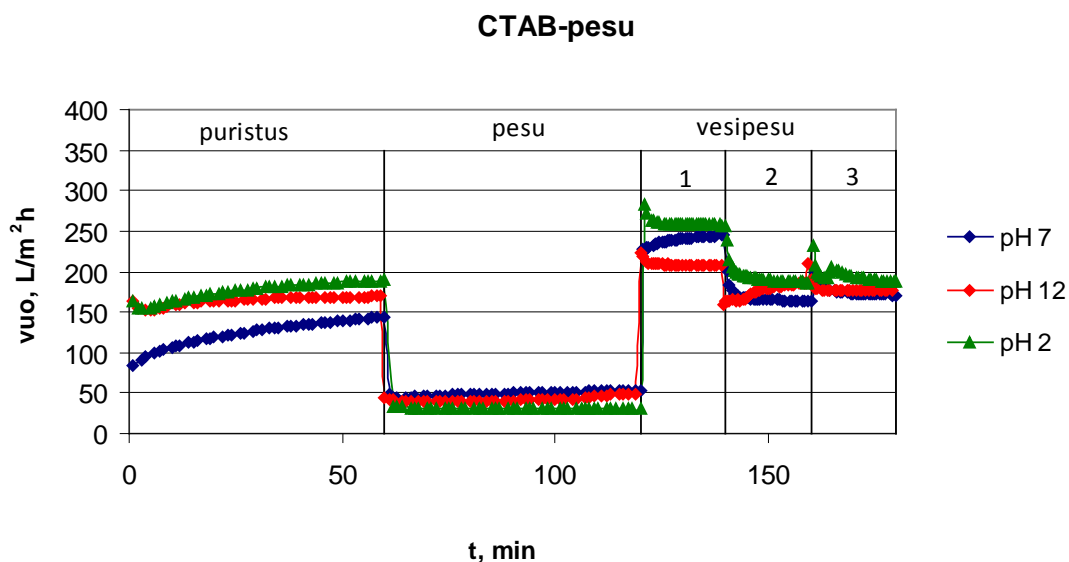


Kuva 9. SDS-pesuaineella suoritettujen vuomittausten viimeisten vuomittausten arvot pH:issa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja SDS-liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 9 nähdään, että pH:ssa 7 ja 12 viimeiset puhtaiden vesien vuoarvot ovat laskeneet selvästi alle puristuksen vuoarvojen. Kuvasta nähdään selvästi kuinka paljon matalampi puristuksen vuoarvo on pH:ssa 2 verrattuna kahteen muuhun pH-arvoon.

10.2 CTAB-pesuaineella suoritettut vuomittaukset

CTAB-pesuissa pH:n arvolla on jonkin verran vaikutusta vuomittauksen arvoihin. Kuvassa 10 on esitetty pH-arvoilla 7, 12 ja 2 suoritettut vuomittaukset, joissa vuo mitattiin puristuksen ja CTAB-pesun aikana sekä kolmena eri puhtaan veden vuomittauksena.

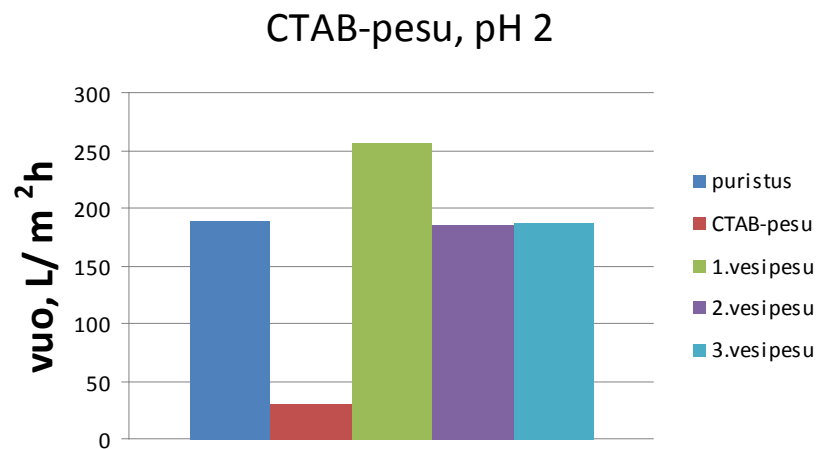
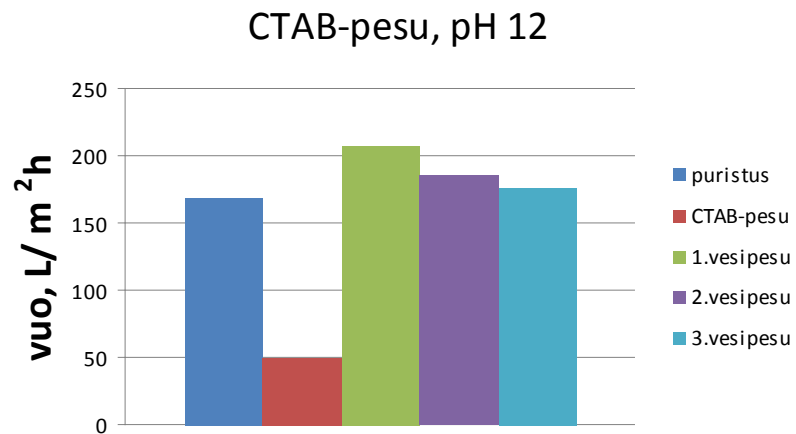
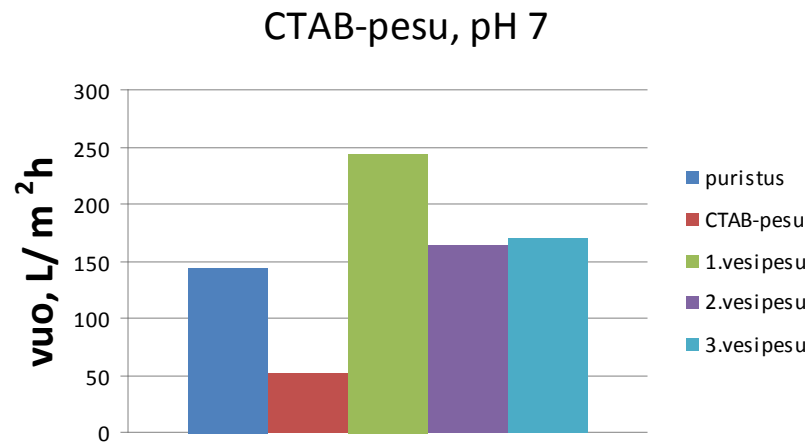


Kuva 10. CTAB-pesuaineella pH:ssa 7, 12 ja 2 suoritettavat vuomittaukset puristuksen ja CTAB-pesun aikana, sekä kolme puhtasvesivuomittauksena. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja CTAB-liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 10 nähdään, että pH:ssa 7 puristuksen vuoarvot ovat huomattavasti matalammat kuin kahdessa muussa pH:ssa. CTAB-pesujen vuoarvoissa eri pH-arvoilla on pientä vaihtelua, pH:ssa 7 vuoarvot nousevat hieman mittauksen aikana, pH:ssa 2 vuoarvot pysyvät koko mittauksen ajan lähes samassa arvossa ja pH:ssa 12 vuoarvot vaihtelevat kaikista eniten. Ensimmäisessä puhtaan veden vuomittauksessa pH:lla 2 on suurimmat vuoarvot ja pH:lla 12 pienimmät.

Toisessa puhtaan veden vuomittauksesta nähdään kuinka pH:ssa 2 ja 7 vuoarvot putoavat mittauksen loppua kohden ja pH:ssa 12 lähtevät nousemaan. Kolmannessa puhtaan veden vuossa kaikissa pH-arvoissa vuoarvot ovat pudonneet samalle tasolle. Kun verrataan kolmannessa puhtaan veden vuossa saatuja arvoja puristuksessa saatuihin vuoarvoihin, huomataan vuoarvojen palautuneen takaisin puristuksen tasolle. Tästä voidaan päätellä, että CTAB:n aiheuttamat muutokset membraanin pinnassa häviävät aika nopeasti membraanin vesihuuhtelulla. Kokonaisuudessaan kuvasta 10 huomataan, että vuoarvot nousivat CTAB-pesujen jälkeen aika korkealle, mutta ne putosivat myös aika nopeasti alaspäin huuhtelujen aikana.

Kuvassa 11 on esitetty pH-arvoissa 7, 12 ja 2 mitatut viimeiset vuoarvot puristuksessa, pesussa ja kolmessa puhtaan veden vuossa.

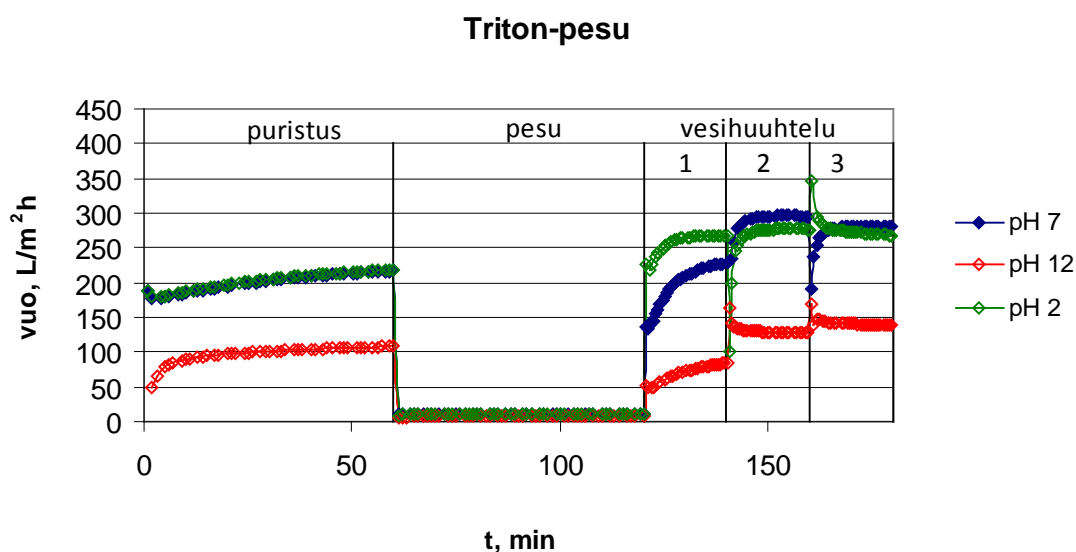


Kuva 11. CTAB-pesuaineella suoritettujen vuomittausten viimeisten vuomittausten arvot pH:issa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja CTAB-liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 11 nähdään, että pH:ssa 2 CTAB-liuoksen vuo on pienempi kuin kahdessa muussa pH:ssa ja siinä puhtaan veden vuo laskee alle puristuksessa saatujen vuoarvojen. Jokaisessa pH:ssa ensimmäisen puhtaan veden vuoarvot ovat huomattavan korkeat, minkä jälkeen ne myös laskevat aika paljon pH:issa 7 ja 2, kun taas pH:ssa 12 ne laskevat hyvin hitaasti kerralla.

10.3 Triton® XL-80N-pesuliuoksella suoritettavat vuomittaukset

Tuloksista huomataan, että Triton® XL-80N -liuosten vuomittauksissa pH:ssa 12 saadaan kaikkein matalimmat vuoarvot, kun taas pH:issa 2 ja 7 vuoarvot ovat todella korkeat. Kuvassa 12 on esitetty pH-arvoilla 7, 12 ja 2 suoritettavat vuomittaukset, joissa vuo mitattiin puristuksen ja Triton® XL-80N -pesun aikana sekä kolmena eri puhtaan veden vuomittauksena.

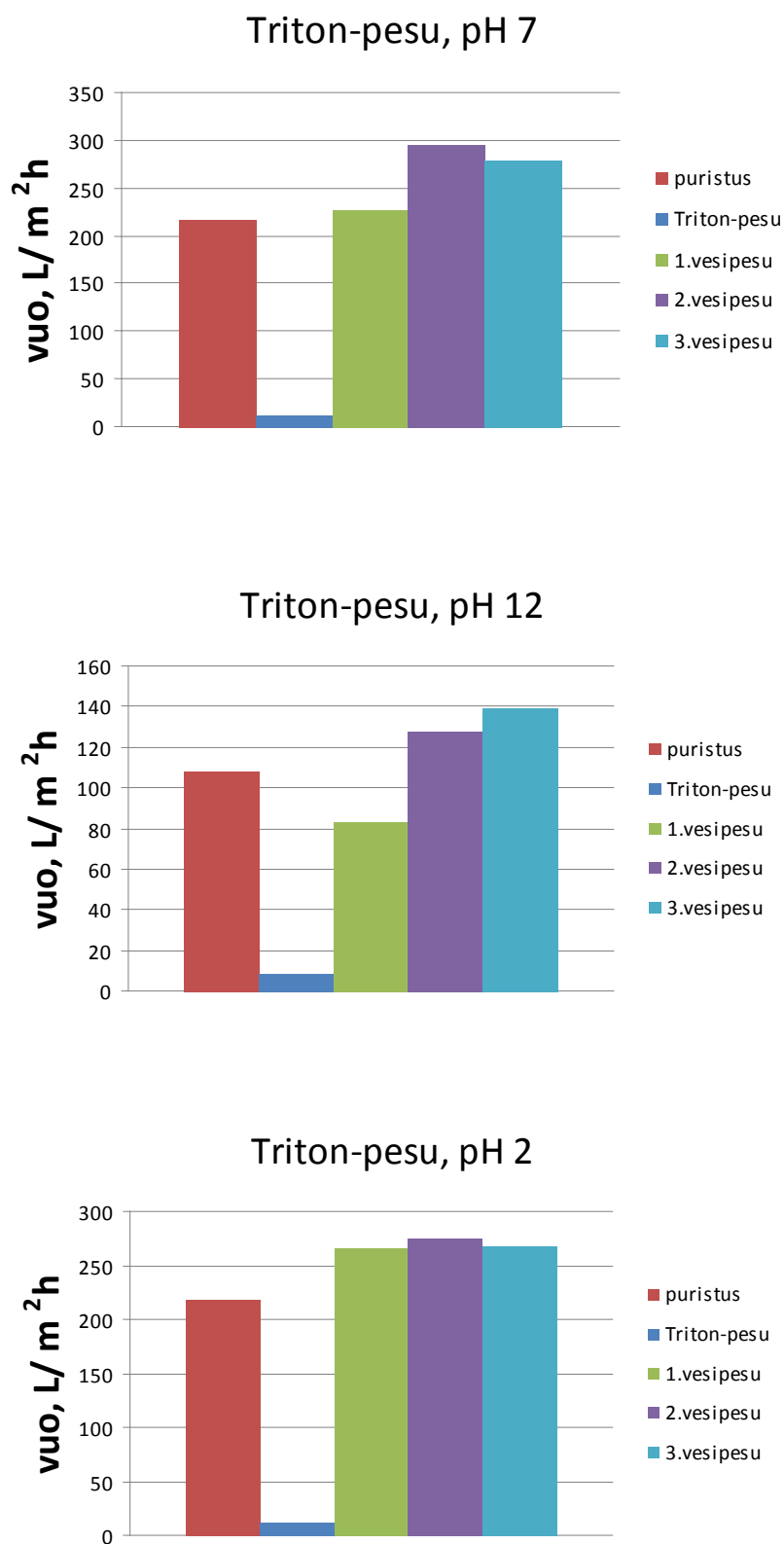


Kuva 12. Triton® XL-80N -pesuaineella pH:ssa 7, 12 ja 2 suoritettavat vuomittaukset puristuksen ja Triton-pesun aikana, sekä kolme puhtasvesivuomittauksena. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja Triton® XL-80N -liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 12 nähdään, että puristuksen vuoarvot vaihtelevat paljon, pH:ssa 2 ja 7 vuoarvot ovat tasan samassa kohdassa ja pH:ssa 12 huomattavasti matalammat. Sama huomataan Triton® XL-80N -pesussa, pH:ssa 2 ja 7 vuoarvot ovat samat ja pH:ssa 12 matalammat. Todella pieni osa Triton® XL-80N -pesuliuoksesta läpäisi käytetyn membraanin ja saadut vuoarvot olivat hyvin pieniä. Puhtaan veden vuoarvoissa on huomattavia eroja, ensimmäisessä puhtaan veden vuomittauksessa

pH:ssa 2 oli suurimmat vuoarvot ja pH:ssa 12 vuoarvot olivat niin pienet, että mittaukset olisi voitu lopettaa jo ensimmäiseen puhtaan veden vuomittaukseen. Toisessa ja kolmannessa puhtaan veden vuomittauksessa pH:n 12 vuomittausten arvot ovat nousseet yli puristuksessa saatujen vuoarvojen ja sama ilmiö havaitaan kahdella muulla pH-arvolla toisessa ja kolmannessa puhtaan veden vuomittauksessa. Kuvasta 12 voidaan huomata, että puhtaan vesien vuoarvot eivät missään vaiheessa putoa alle puristuksessa saatujen vuoarvojen. Tästä voidaan päätellä, että Triton® XL-80N on aiheuttanut membraanin pinnalle pidempiaikaisia vaikutuksia, eikä membraani ole ehtinyt puhdistua täysin määritellyssä huuhteluajassa.

Kuvassa 13 on esitetty pH-arvoissa 7, 12 ja 2 mitatut viimeiset vuoarvot puristuksessa, pesussa ja kolmessa puhtaan veden vuossa.

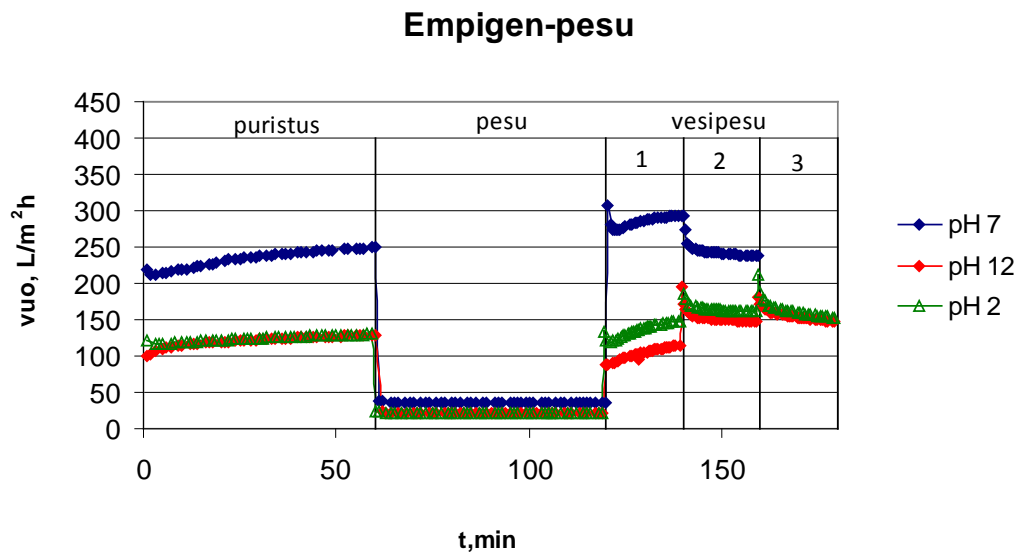


Kuva 13. Triton® XL-80N -pesuaineella suoritettujen vuomittausten viimeisten vuomittausten arvot pH:issa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja Triton® XL-80N -liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 13 nähdään, että kaikilla pH:n arvoilla Triton® XL-80N -pesuaineen läpäisevyys membraanin läpi on ollut hyvin vähäistä ja jokaisessa puhtaan veden vuomittauksessa on saatu korkeat vuoarvot. pH:ssa 12 puristuksen vuoarvot ovat olleet huomattavasti matalampia verrattuna kahdella muulla pH:lla saatuihin puristuksen arvoihin. Ensimmäiset puhtaan veden vuoarvot ovat pudonneet alle puristuksen vuoarvojen pH:ssa 12, mutta kohooneet sen jälkeen korkeammaksi puristuksen vuoarvoista.

10.4 Empigen®BB-pesuliuksella suoritettut vuomittaukset

Kuvassa 14 on esitetty pH-arvoilla 7, 12 ja 2 suoritettut vuomittaukset, joissa vuo mitattiin puristuksen ja Empigen®BB -pesun aikana sekä kolmena eri puhtaan veden vuomittauksena.

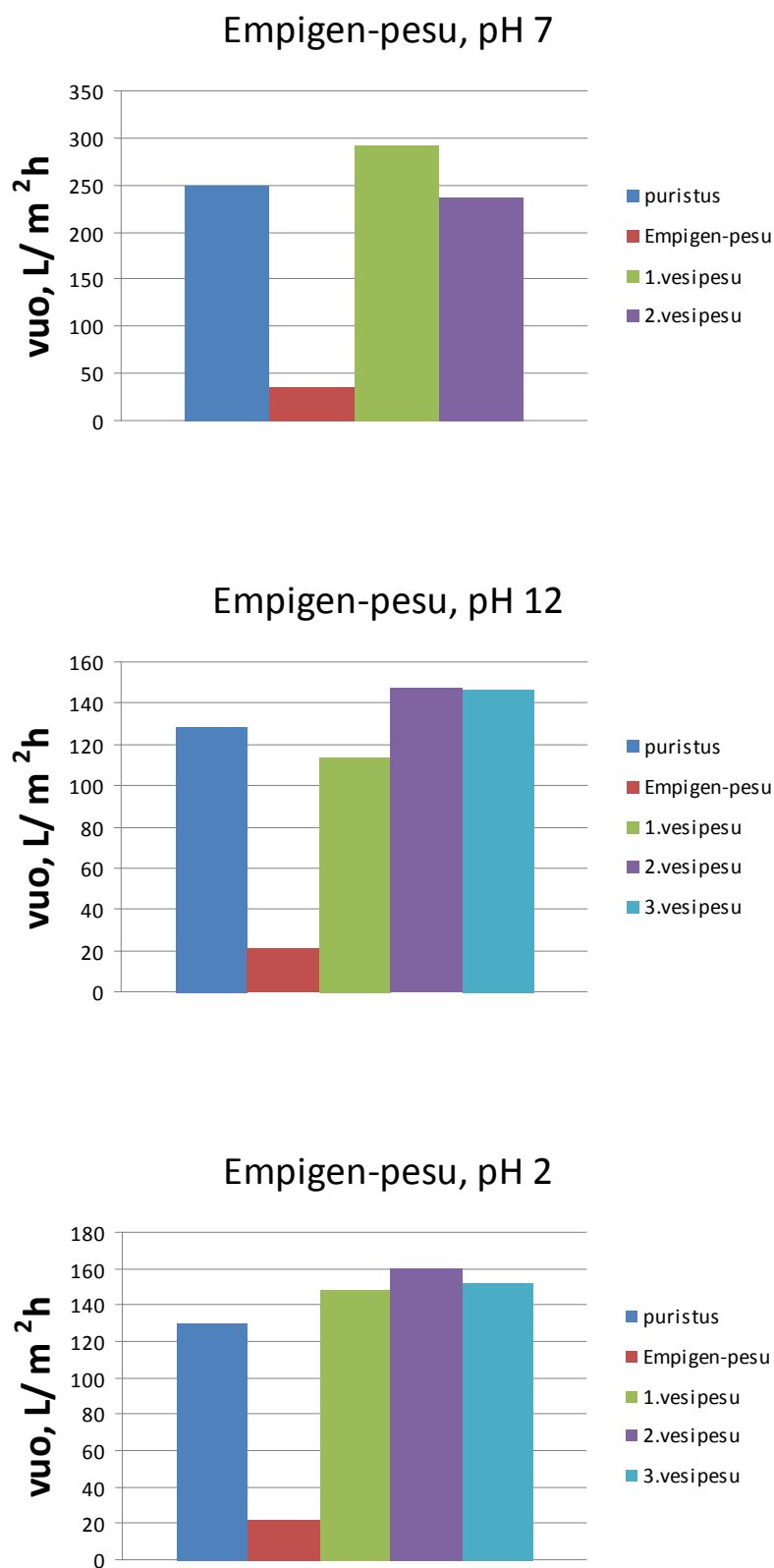


Kuva 14. Empigen®BB -pesuaineella pH:ssa 7, 12 ja 2 suoritettut vuomittaukset puristuksen ja Empigen-pesun aikana, sekä kolme puhtasvesivuomittauksena. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja Empigen®BB -liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 14 nähdään, että pH:lla 7 on huomattavasti korkeammat vuomittauksen arvot koko mittauksen ajan lukuun ottamatta viimeistä puhtaan veden vuota ja pH:issa 2 ja 7 mitatut vuoarvot ovat suunnilleen samat. Kolmannessa puhtaan veden vuomittauksessa kaikilla pH:illa on saatu samanlaiset vuoarvot. Kuvista huomataan, että puhtaan veden vuoarvot voivat olla ensin matalammat ja seuraavassa mittauksessa taas korkeammat, joten ei voida olla täysin varmoja, että

pH:lla 7 puhtaan veden vuoarvot enää olisivat olleet matalampia kuin puristuksessa saadut arvot ja näin ollen olisi ollut viisaampaa mitata nekin.

Kuvassa 15 on esitetty pH-arvoissa 7, 12 ja 2 mitatut viimeiset vuoarvot puristuksessa, pesussa ja kolmessa puhtaan veden vuossa.



Kuva 15. Empigen®BB -pesuaineella suoritettujen vuomittausten viimeisten vuomittausten arvot pH:issa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja Empigen®BB -liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

Kuvasta 15 nähdään, että Empigen®BB -pesuliuoksen läpäisevyys membraanin läpi on hyvin vähäistä ja ainoastaan pH:ssa 7 puhtaan veden vuoarvot palautuvat puristuksesta saatujen vuoarvojen tasolle. Ainoastaan sillä pH:lla 7 puristuksesta saadut vuoarvot ovat huomattavasti korkeammat kuin kahdessa muussa pH:ssa.

10.5 Pintaenergiamittaukset

Taulukossa II on esitetty SDS-liuoksella käsitellyn PES-membraanin kontaktikulmamittaukset. Näistä mittaustuloksista on laskettu pintaenergia (Wun menetelmä) pH:ssa 7, 12 ja 2. Kontaktikulmamittaukset suoritettiin puhtaalla vedellä ja puhtaalla etyleeniglykolilla. Mittaukset tehtiin jokaisella pesuaineella käsitellyllä membraanilla kolmessa eri pH:ssa, jolloin mittauksia tuli yhteensä 12.

Taulukko II. SDS-pesun jälkeen suoritettavat kontaktikulma- ja pintaenergiamittaukset pH:ssa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja SDS-liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

| | vertailumembraani | pH=7 | pH=12 | pH=2 |
|-----------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| vesi (θ) | 45,02 | 66,98 | 53,09 | 63,07 |
| etyleeniglykoli (θ) | 31,28 | 34,06 | 21,94 | 24,69 |
| pintaenergia (mJ/m ²) | 54,46 | 41,28 | 49,21 | 44,59 |

Taulukosta II nähdään, että kaikissa pH-arvoissa pintaenergiat ovat pienempiä kuin vertailumembraaneilla, joten membraanipinnat ovat muuttuneet pesuissa hydrofobisemmaksi. Kaikkien membraanipalojen pintaenergiat ovat pienempiä kuin veden pintajännitys (≈ 72 mN/m).

Al-Amoudi *et al.*⁶ tekivät tutkimuksen, jossa mitattiin kontaktikulman arvoa eri pesuaineilla käsitellyillä DL- ja HL-membraanipinnoilla ja vertailtiin saatuja arvoja käsittelemättömään membraanipintaan. Tuloksista selviää, että DL-membraanipinnalla NaOH:lla ja HCl:lla käsitellyt membraanipalat olivat hydrofobisempia kuin vertailumembraani. SDS-pesuaineella käsitellylle DK-membraanipinnalle saatiin myös matalammat kontaktikulma-arvot kuin vertailumembraanista. Näistä nähdään, että saadut tulokset vastaavat hyvin Al-Amoudi *et al.*⁶:n tekemiin tutkimuksiin.

Taulukossa III on esitetty CTAB:lle suoritettut kontaktikulma- ja pintaenergiamittaukset pH:ssa 7, 12 ja 2.

Taulukko III. CTAB-pesun jälkeen suoritettut kontaktikulma- ja pintaenergiamittaukset pH:ssa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja CTAB-liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

| | vertailumembraani | pH=7 | pH=12 | pH=2 |
|-----------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| vesi (θ) | 45,02 | 58,2 | 53,45 | 55,96 |
| etyleeniglykoli (θ) | 31,28 | 31,66 | 28,19 | 29,91 |
| pintaenergia (mJ/m ²) | 54,46 | 45,5 | 48,54 | 46,92 |

Taulukosta III nähdään, että kaikissa pH-arvoissa pintaenergiat ovat pienempiä kuin vertailumembraanilla, joten membraanipinnat ovat muuttuneet pesuissa hydrofobisemmaksi.

Taulukossa IV on esitetty Triton® XL-80N:lle suoritettut kontaktikulma- ja pintaenergiamittaukset pH:ssa 7, 12 ja 2.

Taulukko IV. Triton® XL-80N-pesun jälkeen suoritettut kontaktikulma- ja pintaenergiamittaukset pH:ssa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja Triton® XL-80N -liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

| | vertailumembraani | pH=7 | pH=12 | pH=2 |
|-----------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| vesi (θ) | 45,02 | 27,23 | 23,74 | 20,17 |
| etyleeniglykoli (θ) | 31,28 | 28,01 | 25,35 | 27 |
| pintaenergia (mJ/m ²) | 54,46 | 67,93 | 69,8 | 72,46 |

Taulukosta IV huomataan, että Triton® XL-80N-pesuliuksella veden kontaktikulma on laskenut vertailumembraanin kontaktikulmaan verrattuna. Tällöin Triton® XL-80N-pesu on muokannut membraanipintaa hydrofiilisemmaksi.

Taulukossa V on esitetty Empigen®BB:lle suoritettut kontaktikulma- ja pintaenergiamittaukset pH:ssa 7, 12 ja 2.

Taulukko V. Empigen®BB-pesun jälkeen suoritettut kontaktikulma- ja pintaenergiamittaukset pH:ssa 7, 12 ja 2. Kokeissa käytettiin PES-4H-membraania ja Empigen®BB -liuosta, jonka konsentraatio oli 0,5 %. Kokeet tehtiin 40 °C:ssa ja 1 baarin paineessa.

| | vertailumembraani | pH=7 | pH=12 | pH=2 |
|-----------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| vesi (θ) | 45,02 | 52,56 | 54,94 | 49,08 |
| etyleeniglykoli (θ) | 31,28 | 18,81 | 25,88 | 24,08 |
| pintaenergia (mJ/m ²) | 54,46 | 49,75 | 47,86 | 51,47 |

Taulukosta V nähdään, että kaikissa pH-arvoissa pintaenergiat ovat pienempiä kuin vertailumembraanilla, joten membraanipinnat ovat muuttuneet pesuissa hydrofobisemmaksi.

Pintaenergiamittauksista nähdään, että SDS-, CTAB- ja Empigen®BB-pesuaineilla suoritetuissa pesuissa pintaenergia jää alle veden pintajännityksen, jolloin kaikki membraanipalat ovat muuttuneet hydrofobisimmiksi ja ainoastaan Triton® XL-80N on muuttanut membraanipintaa hydrofiilisemmäksi.

11 Johtopäätökset

Työssä haluttiin selvittää kuinka erilaiset pinta-aktiiviset pesuaineet muokkaavat membraanipinnan ominaisuuksia eri pH:issa ja kuinka pitkäaikaisesta muutoksesta on kyse. Tuloksista nähdään, että membraanien huuhtelu-aika, joka oli yli 20 tuntia ei ole riittävän pitkä, jotta vuoarvot ehtisivät laskea samalle tasolle puristuksessa saatujen vuoarvojen kanssa. Ainoastaan anionisella pesuaineella pH:issa 7 ja 12, kationisella pesuaineella pH:ssa 2, amfoteerisella pesuaineella pH:ssa 7 lopulliset vuoarvot ehtivät huuhtelujen aikana laskea alle puristuksessa saatujen vuoarvojen, jolloin vain näiden neljän membraanipalan pinnat palautuivat pesuaineen aiheuttamista vaikutuksista. Tästä voidaan päätellä, että monissa mittauksessa pesuaineiden aiheuttamat muutokset membraanipinnoille ovat pitkäaikaisia.

Työssä tutkittiin lisäksi miten membraanipinnan pintaenergia muuttuu eri pesuaineiden vaikutuksesta. Tulosten mukaan anioninen, kationinen ja amfoteerinen pesuaine muokkaavat kalvopintaa hydrofobisemmaksi ja ei-ioninen

pesuaine hydrofiilisemmaksi tai sitten ioniset pinta-aktiiviset aineet eivät jää yhtä pysyvästi membraanin pinnalle kuin muut pesuaineet ja poistuvat membraanin pinnalta vähällä huuhtelulla.

Jatkotutkimuksissa olisi mielenkiintoista selvittää kuinka pitkäaikaisia membraanipintojen muutokset ovat, koska tässä tutkimuksessa Empigen®BB- ja Triton® XL-80N-pesuaineilla vuoarvot nousivat huuhtelujen aikana. Kokeet voisi suorittaa pidemmällä huuhtelulla, jotta saataisiin selville laskeeko vuoarvot missään vaiheessa puristuksen tasolle ja myös enemmän vertailukohteita tarvittaisiin. Myös vertailtaessa puristuksessa saatuja vuoarvoja keskenään, huomataan, että ne poikkeavat toisistaan aika paljon, vaikka puristusolosuhteet ovat kaikissa samat. Tämä voi tarkoittaa sitä, että laitteisto ei ole täysin puhdistunut edellisestä pesuaineliuoksesta, vaikka se silmämääräisesti näyttikin olevan puhdas. Triton® XL-80N:n ja Empigen®BB:n voisi korvata jollain toisella ei-ionisella ja amfoteerisella pesuaineella, jotka läpäisisivät helpommin membraanipinnan, niin nähtäisiin miten se muuttaa tuloksia. Myös voitaisiin kokeilla avoimempaa membraania nyt käytetyn polyeetterisulfonimembraanin sijasta.

Lähteet

1. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Second edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996
2. Al-Amoudi, A., Lovitt, R. W., Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *J. Membrane Sci.*, **303** (2007) 4-28
3. Schafer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., Nanofiltration- Principle And Applications, Elsevier Advanced Technology, United Kingdom, 2005 s. 1-543
4. Faller K. A., Reverse osmosis and nanofiltration, in *J. AWWA*, 1991, Denver
5. Al-Amoudi, A., Williams, P., Mandale, S., Lovitt, R. W., Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejection, *Applied Surface Science*, **254** (2008) 3983-3992
6. Kilduff, J. E., Mattaraj, S., Belfort, G., Flux decline during nanofiltration of naturally occurring dissolved organic matter: effect of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation, *J. Membrane Sci.*, **239** (2004) 39-53
7. Hallström, B., Surface properties of ultrafiltration membranes, Proc. of the 8th ESMST Summer School, Gargnano, Italy, September 1990
8. Sanchez, V., Gekas, V., Influence of membrane structure on transport properties in ultrafiltration, Paper presented at 5th Mediterranean Congress on Chemical Engineering, Barcelona,

Spain, 5-7 November 1990, to be published in *Ingenieria Quimica*, March 1992

9. Al-Amoudi, A., Williams, P., Mandale, S., Lovitt, R. W., Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability, *Sep. Purif. Technol.*, **54** (2) (2007) 234–240
10. Mavrov, V., Chmiel, H., Heitele, B., Rögener, F., Desalination of surface water to industrial water with lower impact on the environment, Part 2: improved feed water pretreatment, *Desalination*, **110** (1/2) (1997) 65–73
11. Roundman, A. R., DiGiano, F. A., Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling, *J. Membrane Sci.*, **175** (2000) 61-73
12. Zondervan, E., Roffel, B., Evaluation of Different Cleaning Agents used for Cleaning Ultra Filtration Membranes Fouled by Surface Water, *J. Membrane Sci.*, **304** (2007) 40-49
13. Potts, D.E., Ahlert, R. C., Wang, S. S., A critical review of fouling of reverse osmosis membrane, *Desalination*, **36** (3) (1981) 235-264
14. Van Houtte, E., Verbauwhede, J., Vanlerberghe, F., Demunter, S., Cabooter, J., Treating different types of raw water with micro- and ultrafiltration for further desalination using reverse osmosis, *Desalination*, **117** (1-3) (1998) 49-60
15. Tchobanoglous, G., Darby, J., Bourgeois, K., McArdle, J., Genest, P., Tylla, M., Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment

- process for municipal wastewater, *Desalination*, **119** (1-3) (1998) 315-321
16. Porter, J. J., Recovery of polyvinyl alcohol and hot water from the textile wastewater using thermally stable membranes, *J. Membrane Sci.*, **151** (1) (1998) 45-53
 17. Hagen, K., Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment, *Desalination*, **119** (1-3) (1998) 85-91
 18. Vera, L., Villarroel-Lopez, R., Delgado, S., Elmaleh, S., Cross-flow microfiltration of biologically treated wastewater, *Desalination*, **114** (1) (1997) 65-75
 19. Hong, S., Elimelech, M., Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *J. Membrane Sci.*, **132** (1997) 159-181
 20. Nilson, J. A., DiGiano, F. A., Influence of NOM composition on nanofiltration, *J. Am. Water Works Assoc.*, **88** (5) (1996) 53-66
 21. Bouchard, C. R., Jolicoeur, J., Kouadio, P., Study of humic acid adsorption on nanofiltration membranes by contact angle measurements, *Can. J. Chem. Eng.*, **75** (1997) 339
 22. Owen, D. M., Amy, G. L., Chowdhury, Z. R., Rajendra, P., McCoy, G., Viscosil, K., Nom characterization and treatability, *J. AWWA*, **87** (1) (1995) 46
 23. Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A. E., Hong, S., Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose

- acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes, *J. Membrane Sci.*, **127** (1997) 101-109
24. Ghosh, K., Schnitzer, M., Macromolecular structures of humic substances, *Soil Sci.*, **129** (1980) 266-276
25. Greenlee, L.F., Testa, F., Lawler, D.F., Freeman, B. D., Moulin, P., The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate, *Water Research*, **44** (2010) 2957-2969
26. Wiesner, M. R., et al., Committee Report: membrane processes in potable water, *J. AWWA*, (1992) 59-64
27. Hasson, D., Drak, A., Semiat, R., Inception of CaSO₄ scaling on RO membranes at various water recovery levels, *Desalination*, **139** (1-3) (2001) 73-81
28. Iappin-Scott, H. M., Costerton, J. W., Bacterial biofilms and surface fouling, *Biofouling*, **1** (1989) 323-342
29. Flemming, H. C., Schaule, G., Griebe, T., Schmitt, J., Tamachkiarowa, A., Biofouling- the Achilles heel of membrane processes, *Desalination*, **113** (2/3) (1997) 215-225
30. Vrouwenvelder, H. S., Van Paassen, J. A. M., Folmer, H. C., Hofman, J. A. M. H., Nederlof, M. M., Van der Kooij, D., Biofouling of membranes for drinking water production, *Desalination*, **118** (1998) 157-166
31. Ridgway, H. F., Flemming, H. C., Membrane Biofouling in Water Treatment Membrane Processes, McGraw Hill, New York, 1996

32. Väisänen, P., Bird, M. R., Nyström, M., Treatment of UF membranes with simple and formulated cleaning agents, *Food and Bioproducts Processing*, **80**, Part C (2002) 98-108
33. Majewska-Nowak, K., Kowalska, I., Kabsc-Korbuwicz, M., Ultrafiltration of SDS solutions using polymeric membranes, *Desalination*, **184** (2005) 415-422
34. Zhu, H., Nyström, M., Cleaning results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **138** (2/3) (1998) 309-321
35. Lee, H., Amy, G., Cho, J., Yoon, Y., Moon, S.-H., Kim, S., Cleaning strategies for flux recovery of an Ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter, *Pergamon*, **35** (2001) 3301-3308
36. Van der Bruggen, B., Hawrijk, I., Cornelissen, E., Vandecasteele, C., Direct nanofiltration of surface water using capillary membranes: comparison with flat sheet membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **31** (2) (2003) 193-201
37. Kim, K. J., Fane, A. G., Performance evaluation of surface hydrophilized novel ultrafiltration membranes using aqueous proteins, *J. Membrane Sci.*, **99** (1995) 149-162
38. Morel, G., Ouazzani, N., Graciaa, A., Lachaise, J., Surfactant modified ultrafiltration of nitrate ions removal, *J. Membrane Sci.*, **134** (1997) 47-57
39. Nyström, M., Lappeenrannan teknillinen yliopisto, *kirjallinen tiedonanto*, 2010

40. Domingo, J.L, Developmental toxicity of metal chelating agents, *Reproductive Toxicology*, **12**, No. 5, (1998) 499–510
41. Jönsson, A.-S., Jönsson, B., Byhlin, H., A concentration polarization model for the ultrafiltration of nonionic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, **304** (2006) 191-199
42. Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., B. Kronberg, Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions, Wiley, Chichester, 1998
43. Tondre, C., and Hebrant, M., Micellar and microemulsion systems to perform heterogeneous reactions, biphasic extraction and solute transport, *J. Mol. Liq.*, **72** (1997) 279-294
44. Hebrant, M., Francois, N., and Tondre, C., Comparison of micellar ultrafiltration and solvent extraction for the removal of copper ions from aqueous solutions, *Colloids Surf. A.*, **143** (1998) 77-88
45. Hebrant, M., Provin, C., Brunette, J-P., and Tondre, C., Micellar extraction of europium (III) by a bolaform extractant and parent compounds derived from 5-pyrazolone *Colloids Surf. A.*, **181** (2001) 225-236
46. Urbanski, R., Goralska, E., Bart, H.-J., Szymanowski J., Ultrafiltration of surfactant solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2002) 419-426
47. Hassinen, A.,
http://www.pharmtech.helsinki.fi/kurssit/590016/phantom_wanha/phantom2000/misell.pdf , viitattu 11.5.2010

48. Vrouwenvelder, J., Kappelhof, J. W. N. M., Heijrnan S. G. J., Schippers, J. C., Van der Kooija D., Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water, *Desalination*, **157** (2003) 361-365
49. Bartlett, M., Bird, M. R., Howell, J. A., An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model, *J. Membrane Sci.*, **105** (1995) 147-158
50. Bird, M. R., Bartlett, M., CIP optimization for the food industry: Relationships between detergent concentration, temperature and cleaning time, *Food and Bioprod Proc*, **73** (C1) (1995) 63-70
51. Gan, Q., Field, R. W., Bird, M. R., England, R., Howell, J. A., McKechnie, M. T. and O'Shaughnessy, C. L., Beer clarification by crossflow microfiltration: Fouling mechanisms and flux enhancement, *Trans IChemE, Part A, Chem Eng Res Des*, **75** (A1) (1997) 3-8
52. Gan, Q., Howell, J. A., Field, R. W., England, R., Bird, M. R., McKechnie, M., Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration, *J. Membrane Sci.*, **155** (1999) 277-289
53. Geise, J. H., Sanitation: The key to food safety and public health, *Food Tech*, **45** (1991) 74-80
54. Nyström, M., Zhu, H., Characterization of cleaning result using combined flux and streaming potential methods, *Colloid Surfaces*, **131** (1997) 195-205

55. Parkin, M. F., Marshall, K. R., The cleaning of tubular cellulose acetate ultrafiltration membranes, *NZ J Dairy Sci Tech*, **11** (1976) 107-113
56. Arkhangelsky, E., Kuzmenko, D., Gitis V., Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes, *J. Membrane Sci.*, **305** (2007) 176-184
57. Tragard, G., Membrane cleaning, *Desalination*, **71** (1989) 325–335
58. Fontyn, M., van't Riet, K., Bijsterboch, B. H., Surface spectroscopic studies of pristane and fouled membranes. Part I. Method development and pristine membrane characterization, *Colloid Surfaces*, **54** (1991) 331-347
59. Oldani, M., Schock, G., Characterization of ultrafiltration membranes by infrared spectroscopy, ESCA and contact angle measurements, *J. Membrane Sci.*, **43** (1989) 243-258
60. Pihlajamäki, A., Väisänen, P., Nyström, M., Characterization of clean and fouled polymeric ultrafiltration membranes by Fourier transform IR spectroscopy-attenuated total reflection, *Colloids Surfaces*, **138** (2-3) (1998) 323-333
61. Nyström, M., Fouling of unmodified and modified polysulfone ultrafiltration membranes by ovalbumin, *J. Membrane Sci.*, **44** (1989) 183
62. Zhang, W., Hallström, B., Membrane characterization using the contact angle technique. Part I, *Desalination*, **79** (1990) 1-12

63. Zhang, W., Sivik, B., Wahlgren M., Membrane characterization using the contact angle technique. Part II, *Desalination*, **72** (1989) 263-273
64. Mohsen, M. S., Jaber, J. O., Afonso, M. D., Desalination of brackish water by nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, **157** (1-3) (2003) 167-1167
65. Lawrence, N. D., Perera, J. M., Iyer, M., Hickey, M. W., Stevens, G. W., The use of streaming potential measurements to study the fouling and cleaning of ultrafiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **48** (2) (2006) 106-112
66. tkk, https://noppa.tkk.fi/noppa/kurssi/ke-42.3000/harjoitustyot/KE42_3000_7_ultrasuodatin.pdf, 24.2.2010
67. Al-Amoudi, A. S., Farooque, A. M., Performance, restoration and autopsy of NF membranes used in seawater pretreatment, *Desalination*, **178** (2005) 261-271
68. Delaunay, D., Rabieller-Baudry, M., Paugam, L., Pihlajamäki, A. and Nyström, M., Physico-chemical characterisations of a UF membrane used in dairy application to estimate chemical efficiency of cleaning, *Desalination*, **200** (2006) 189-191
69. Campbell, D., White, J.R., Polymer characterization, First edition, Chapman & Hall, London, 1989
70. Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E., Polymer surfaces From physics to Technology, John Willey & Sons, New York, 1994

71. Spells, S.J, Characterization of Solid Polymers, New techniques and developments, First edition, Kluwer Academic Publisher, London, 1994
72. TOF Mass Spectrometry, http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/scat5_5.htm , viitattu 11.5.2010
73. Top Analytica Oy Ab, <http://www.topanalytica.com/index.phtml?l=fi&s=16> , viitattu 29.4.2010
74. Kaiser Optical Systems, <http://www.kosi.com/raman/resources/tutorial/> , viitattu 11.5.2010
75. Tomandl G., Mangler, M., Pippel, E., Woltersdorf, J., Evidence of nanopores in sol-gel based TiO₂ and TiN ultrafiltration membranes, *Materials Chemistry and Physics*, **63** (2000) 139-144
76. Wallheinke, K., Heckmann, W., Potschke, P., Stutz, H., Test Method: Localizing Compatibilizers in Immiscible Belnds by SEM, *Polymer Testing* **17** (1998) 247–255
77. Tarabara, V.V., Pierrisnard, F., Parron, C., Bottero, J.-Y., Wiesner, M.Y., Morphology of Deposits Formed from Chemically Heterogeneous Suspensions: Application to Membrane Filtration, *J. Colloid Interface Sci.*, **256** (2002) 367–377
78. Chan, R., Chen, V., Characterization of protein fouling on membranes: opportunities and challenges, *J. Membrane Sci.*, **242** (2004) 169–188

79. Dietz, P., Hansma, P.K., Inacker, O., Lehmann, H.-D., Herrmann K.-H., Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope, *J. Membrane Sci.*, **65** (1992) 101-111
80. Hayama, M., Kohori, F., Sakai, K., AFM observation of small surface pores of hollow-fiber dialysis membrane using highly sharpened probe, *J. Membrane Sci.*, **197**(2002) 243-249
81. Bowen, W.R., Mohammad, A.W., Hilal, N., Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membrane Sci.*, **126** (1997) 91-105
82. Vrijenhoek, E.M., Hong, S., Elimelech, M., Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membrane Sci.*, **188** (2001) 115-128
83. Bowen W.R., Hilal, N., Lowitt, R.W., Wright C.J., A new technique for membrane characterization: direct measurement of the force of adhesion of a single particle using an atomic force microscope, *J. Membrane Sci.*, **139** (1998) 269-274
84. Bowen, W. R., Teodora, A., Austin, G., The use of atomic force microscopy to quantify membrane surface electrical properties, *Colloids Surf.*, **201** (2002) 73-83
85. Warczok, J., Ferrando, M., Lopez, F. and Güell, C., Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures, *J. Food Eng.*, **63** (2004) 63-70

86. The pocket goniometer, <http://www.pocketgoniometer.com/main.php?cont=contactangle&lang=fi>, viitattu 29.4.2010
87. Nykänen, S., Tampereen teknillinen yliopisto, http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PSU_PES_FI.pdf, viitattu 29.4.2010
88. Microdyn-Nadir, <http://www.microdyn-nadir.de/cms/index.php?lang=en>, viitattu 29.4.2010
89. Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/finland.html>, viitattu 29.4.2010
90. Look Chem, <http://www.lookchem.com/ALCOHOLS-C8-10-ETHOXYLATED-PROPOXYLATED/>, viitattu 29.4.2010
91. Pihlajamäki, A., Electrochemical Characterisation of Filter Media Properties and Their Exploitation in Enhanced Filtration, Dissertation, Lappeenranta University of Technology (1998)