

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
LUT Kemia
Membraniteknikan laboratorio
Kandidaatintyö

Tiina Saario

Membranin materiaalin ja rakenteen vaikutus adsorptiiviseen foulaantumiseen

21.11.2012

SYMBOLIT

A	Membranin pinta-ala, m^2
D_∞	Liuenneen aineen diffuusiokerroin liuoksessa, m^2/s
ΔE	Sähköinen potentiaali, V
FR	Vuon palautuminen (F lux R ecovery), %
f	Erotussuhde, -
J_a	Puhtaan veden vuo adsorption jälkeen, $L/(m^2 h)$
J_b	Puhtaan veden vuo ennen adsorptiota, $L/(m^2 h)$
J_f	Puhtaan veden vuo prosessiveden suodatuksen jälkeen, $L/(m^2 h)$
J_i	Uuden membranin puhtaan veden vuo, $L/(m^2 h)$
J_v	Uuden membranin prosessivesivuo, $L/(m^2 h)$
K_J	Puhtaan veden vuon alenema, %
l_a	Adsorboituneen kerroksen paksuus, m
n	Huokosten lukumäärä, -
Pe	Pecletin luku, -
PWP_f	Puhtaan veden permeabiliteetti adsorptiivisen foulaantumisen jälkeen, $L/(m^2 hbar)$
PWP_i	Uuden membranin puhtaan veden permeabiliteetti, $L/(m^2 hbar)$
Δp	Paine-ero, Pa
Δp_H	Paineen alenenema huokosessa, kPa
Q	Tilavuuden virtausnopeus, m^3/h
R_{cm}	Pestyn tai uuden membranin vastus, $1/m$
R_m	Foulaantuneen membranin vastus, $1/m$
RF	Suhteellinen vuo (R elative F lux), -
r	Huokosen säde, nm
r_i	Uuden membranin huokosen säde, nm
SD	Adsorboituneen aineen määrän keskijakauma (S tandard D eviation), mg/m^2
Δx	Membranin huokosen tehokas pituus, m
ε_0	Vakuumin permittiivisyys, F/m
ε_r	Liuoksen suhteellinen permittiivisyys, F/m
θ	Kontaktikulma, -
κ	Johtokyky, $1/(\Omega m)$

μ	Viskositeetti, Pas
ξ	Zeta-potentiaali, V
χ	Yleinen steerinen parametri, -
ω	Huokoseen rajoitetun diffuusion suhde vapaaseen diffuusion bulkkiliuoksessa, -

LYHENTEET

AFM	Atomivoimamikroskooppi (A tomic F orce M icroscope)
ATR	Vaimennettu kokonaisheijastus (A ttenuated T otal R eflection)
BSA	Naudan seerumialbumiini (B ovine S erum A lbumin)
CA	Asetyyliselluloosa (C ellulose A cetate)
CSLM	Konfokaalinen pyyhkäisylasermikroskopia (C onfocal S canning L aser M icroscopy)
CTA	Selluloosatriasetaatti (C ellulose T riacetate)
D	Dialyysi (D ialysis)
EM	Elektronimikroskooppi (E lectron M icroscope)
EPS	Solunulkoinen polymeerinen aine (E xtracellular P olymeric S ubstances)
FESEM	Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskopia (F ield E mission S canning E lectron M icroscopy),
FTIR	Fourier –muunnos infrapuna (F ourier T ransform I nfrared)
GS	Kaasuerotus (G as S eparation)
MBR	Membraanibioreaktori (M embrane B ioreactor)
MF	Mikrosuodatus (M icrofiltration)
MWCO	Katkaisukoko (M olecular W eight C ut- O ff)
NF	Nanosuodatus (N anofiltration)
NMWCO	Nimellinen katkaisukoko (N ominal M olecular W eight C ut- O ff)
PA	Polyamidi (P olyamide)
PAI	Polyamidi-imidi (P olyamideimide)
PAN	Polyakrylinitriili (P olyacrylonitrile)
PEG	Polyeteeniglykoli (P olyethylene G lycole)
PEI	Polyeetteri-imidi (P olyetherimide)
PES	Polyeetterisulfoni (P olyethersulfone)
PP	Polypropeeni (P olypropylene)
PS	Polysulfoni (P olysulfone)
PSFP	Sulkuruuvun syöttöliete (P lug S crew F eeder P ressate)
PTFE	Polytetrafluorieteeni (P olytetrafluoroethylene)
PVDF	Polyvinylideenifluoridi (P olyvinylidene fluoride)
PWF	Puhtaan veden vuo (P ure W ater F lux)
PWP	Puhtaan veden permeabiliteetti (P ure W ater P ermeability)

RC	Regeneroitu selluloosa (R egenerated C ellulose)
RO	Käänteisosmoosi (R everse O smosis)
SCMP	Puolikemiallinen mekaaninen massa (S emi- C hemical M echanical P ulp)
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (S canning E lectron M icroscope)
SIMS	Sekundääri-ionimassaspektroskopia (S econdary I on M ass Spectrometry)
TEM	Transmissioelektronimikroskooppi (T ransmission E lectron M icroscope)
TFC	Ohut-filmikomposiitti (T hin- f ilm C omposite)
TMP	Paine-ero membraanin yli (T rans m embrane P ressure)
UF	Ultrasuodatus (U ltra f iltration)
XPS	Fotoelektronispektroskopia (X -ray P hotoelectron Spectroscopy)

SISÄLLYS

1	Johdanto.....	2
2	Adsorptiivinen foulaantuminen	3
3	Adsorptiivisen foulaantumisen mittaaminen ja arviointi.....	4
3.1	Puhtaan veden permeaattivuo	4
3.2	Suodatus PEG tai Dextran -liuoksella	5
3.3	Kontaktikulma	7
3.4	FTIR -spektroskopia	8
3.5	Mikroskooppiset menetelmät.....	9
3.6	Zeta-potentiaali	11
4	Membraanimateriaalit ja niiden ominaisuudet	12
5	Membraanimateriaalin vaikutus adsorptiiviseen foulaantumiseen.....	14
5.1	Hydrofiilisyyden ja hydrofobisuuden vaikutus	14
5.2	Membraanimateriaalin vaikutus	16
5.3	Membraanien morfologian vaikutus.....	19
5.5	Membraanien modifioinnin vaikutus.....	27
6	Johtopäätökset.....	30
	Lähteet	32

1 JOHDANTO

Membraaniteknikalla on pystytty korvaamaan monia perinteisiä energiaa kuluttavia sekä saastuttavia prosesseja. Esimerkiksi yhdellä membraanisyksikköoperaatiolla voidaan jätevedenpuhdistuksessa korvata aikaisemmin usean yksikköoperaation vaatimia prosesseja. Membraanisovelluksia on käytössä eri teollisuuden aloilla, kuten vedenkäsittelyssä, elintarvike- ja paperiteollisuuden eri prosesseissa sekä lääke- ja biolääketieteessä muun muassa keinoelimissä. Suurin käyttöä rajoittava tekijä membraaniteknikan sovelluksissa on vuon heikkeneminen foulaantumisen takia. Foulaantumisen tarkoitetaan membraanin läpäisevän vuon vähenemistä, kun se tapahtuu kemiallisesti tai fysikaalisesti suodatettavan nesteen vaikutuksesta. [1-4]

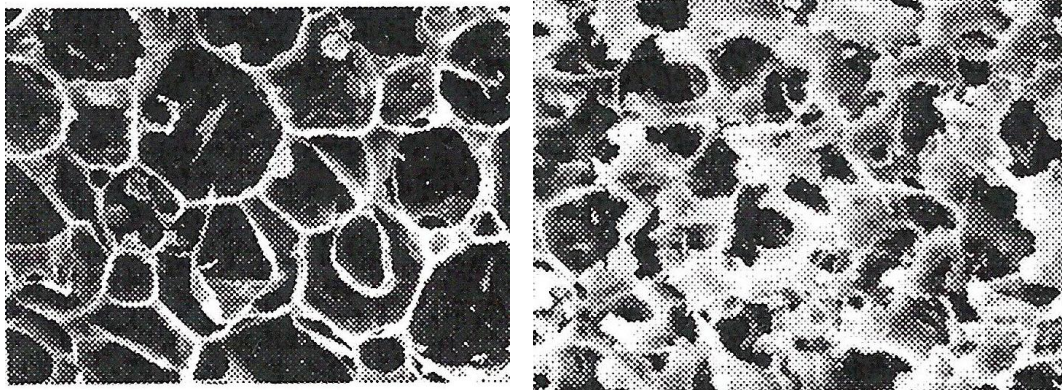
Foulaantuminen on monimutkainen prosessi ja siihen vaikuttavat käytettävä membraani, suodatettava liuos sekä prosessiparametrit. Foulaantuminen tapahtuukin usein monen eri mekanismin kumulatiivisesta vaikutuksesta. Erilaisia foulaantumismekanismia ovat esimerkiksi huokosten kaventuminen tai tukkeutuminen, suodatettavan liuoksen sisältämien molekyylien adsorptio membraaniin ja/tai geeli/kakkukerroksen muodostuminen. Mekanismien vaikutuksen voimakkuus riippuu foulaavien yhdisteiden ja liuoksen ominaisuuksista sekä membraanimateriaalista. Näiden foulaantumismekanismien ja niiden vaikutusten vuoksi foulaantumista voidaan pitää irreversiibelinä ilmiönä. Tästä syystä membraanin vuota ei pysty palauttamaan foulaantumisen jälkeen millään toimenpiteellä suodatuksen käydessä. Jotta suodatusprosessin tuotanto pysyy kannattavalla tasolla, membraani joudutaan puhdistamaan tai vaihtamaan kokonaan uuteen. [1,3-8]

Mulderin [9] mukaan rakenteeltaan huokoiset membraanit ovat erityisen alttiita foulaantumiselle, mistä syystä foulaantumisen ilmiö esiintyy mikro- ja ultrasuodatuksessa käytettävillä huokoisilla membraaneilla. Foulaantumista esiintyy kuitenkin myös vähemmän huokoisilla nanosuodatus- ja käänteisosmoosimembraaneilla. Kaasuerotuksessa ja pervaporaatiossa käytetään paljon tiheämpiä membraaneja, joilla foulaantumista ei käytännössä tapahdu. [9-10]

Jotta membraaniprosesseista saadaan taloudellisesti kilpailukykyisiä, tulee foulaantumisen saada minimoitua. On tärkeää oppia ymmärtämään foulaantumismekanismeja ja sitä kautta oppia muokkaamaan membraaneista vähemmän foulaantuvia. Tämän työn tarkoituksena on selvittää, miten membraanin materiaali, sen ominaisuudet ja rakenne vaikuttavat adsorptiiviseen foulaantumiseen. [3, 5-6]

2 ADSORPTIIVINEN FOULAANTUMINEN

Adsorptiivisella foulaantumisella tarkoitetaan suodatettavan liuoksen molekyylien adsorboitumista membraanin pinnalle ja/tai huokosiin. Adsorboituminen alkaa välittömästi, kun membraani pääsee kosketuksiin suodatettavan aineen kanssa, Tähän ei välttämättä vaadita edes painetta tai membraanin läpäisevää vuotoa. Adsorption voimakkuus riippuu mm. membraanimateriaalin ominaisuuksista, adsorboituvasta aineesta ja sen konsentraatiosta sekä pH:sta. Helposti adsorboituvia aineita ovat polysakkaridit, polyfenolit, humushapot ja erityisesti proteiinit. Kuvassa 1 on esitetty adsorptiivisen foulaantumisen vaikutus membraanin huokosiin. [6, 11-14]



Kuva 1 Uuden, puhtaan membraanin (vas.) ja foulaantuneen membraanin (oik.) huokokset. [15]

Päänsääntöisesti adsorptiivista foulaantumista pidetään negatiivisena ilmiönä, mutta Bolton *et al.* [16] ovat kehittäneet mallia, jossa hyödynnetään membraanin adsorptiivista foulaantumista olettamalla adsorption tapahtuvan huokosten seinämissä nollas-kertaluvun kinetiikalla. Tämä kaventaa membraanin huokosia

tekee siitä näin vähemmän herkästi foulaantuvan kasvattamalla membraanin vastusta. [4, 16]

3 ADSORPTIIVISEN FOULAANTUMISEN MITTAAMINEN JA ARVIOINTI

Adsorptiivisen foulaantumisen mittaamiseksi ja arvioimiseksi on kehitetty useita eri menetelmiä. Yleinen ja yksinkertainen menetelmä on arvioida adsorptiivista foulaantumista vuomuutoksen perusteella. Toiset menetelmät analysoivat membraanin hydrofiilisyyden/hydrofobisuuden muuttumista. Lisäksi adsorptiivisen foulaantumisen vaikutusta tutkitaan arvioimalla membraanin pinnan, huokosten ja karheuden muutoksia. Seuraavaksi on esitelty joitain yleisimpiä tapoja mitata adsorptiivinen foulaantuminen ja sen vaikutus membraaniin.

3.1 Puhtaan veden permeaattivuo

Eräs yksinkertainen ja monessa tutkimuksessa, kuten Dal-Cin *et al.* [17], Dal-Cin *et al.* [6] ja Zhang *et al.* [18] käytetty menetelmä on määrittää adsorptiivinen foulaantuminen puhtaan veden permeaattivuon avulla. Ensimmäiseksi uudelle membraanille mitataan puhtaan veden permeaattivuo, jonka jälkeen membraani asetetaan määrätyksi ajaksi liuokseen, joka saattaa adsorboitua membraanin pinnalle ja huokosiin. Adsorboituva liuos voidaan myös suodattaa membraanin läpi, mutta tällöin tapahtuva foulaantuminen ei välttämättä tapahdu pelkästään adsorptiolla. Adsorptiovaiheen jälkeen membraani huuhdellaan perusteellisesti ja sille mitataan uusi puhtaan veden permeaattivuo. Mitatuista vuoarvoista lasketaan membraanille suhteellinen vuo, *RF* (Relative Flux) yhtälön (1) mukaisesti. [6, 11, 17-18]

$$RF = \frac{PWP_f}{PWP_i} \quad (1)$$

- RF suhteellinen vuo, %
- PWP_f puhtaan veden permeaatti adsorptiivisen foulaantumisen jälkeen, L/(m² hbar)
- PWP_i uuden membraanin puhtaan veden permeaatti, L/(m² hbar).

Suhteellista vuota paremmin adsorptiivista foulaantumista kuvaa vuon palautuminen FR (Flux Recovery). Tällä voidaan myös tarkastella membraanin huuhtelun ja puhdistuksen tehokkuutta. Vuon palautumisen laskeminen on kuvattu yhtälössä (2)

$$FR = \frac{R_m}{R_{cm}} \cdot 100\% \quad (2)$$

- FR vuon palautuminen, %
- R_m foulaantuneen membraanin vastus, 1/m
- R_{cm} puhdistetun tai uuden membraanin vastus, 1/m. [40]

Membraanin voi sanoa olevan puhdas, kun yhtälössä (3) annettu ehto täyttyy. [19]

$$\frac{R_{cm} - R_m}{R_m} < 0,067 \quad (3)$$

3.2 Suodatus PEG tai Dextran -liuoksella

Muuttunut huokoskokojakauma voi olla merkki adsorptiivisesta foulaumisesta. Dal-Cin *et al.* [17] käyttivät huokoskoon määrittämisessä 6000 g/mol moolimassaisen polyeteeniglykoli, PEG (Polyethylene Glycol) -liuoksen erotusta. Ensimmäiseksi Dal-Cin *et al.* [17] tekivät puhtailla membraaneilla PEG-suodatuksen. Tämän jälkeen membraanit käsiteltiin molemmiin puolin membraanin pintaan mahdollisesti adsorboituvalla liuoksella. Lopuksi toistettiin suodatus PEG -liuoksella. Muutokset huokoskoossa arviointiin käyttäen vain yhtä parametria, huokosen sädettä r Tremblayn mallin mukaisesti yhtälöllä (4). [17]

$$f = 1 - \frac{\chi}{1 - e^{-Pe} \chi} \quad (4)$$

- f Erotus, -
 χ Yleinen steerinen parametri, -
 Pe Pecletin luku, -. [17]

Huokosen Pecletin luku Pe kertoo liuoksen eteenpäin virtauksen ja diffuusiivisen kulkeutumisen suhteen huokosen läpi. Pecletin luku voidaan määrittää yhtälöllä (5). [17]

$$Pe = \frac{\chi}{\omega D_{\infty}} \left(\frac{r^2 \Delta p_H}{8\mu} \right) \quad (5)$$

- ω Huokoseen rajoitetun diffuusion suhde vapaaseen diffuusion bulkkiliuoksessa, -
 D_{∞} Liuenneen aineen diffuusiokerroin liuoksessa, m^2/s
 r Huokosen säde, nm
 Δp_H Paineen alenema huokosessa, kPa
 μ Viskositeetti, Pas. [17]

Kun huokosen säde r on määritetty PEG -liuoksella tehdyn suodatuskokeen avulla, voidaan määrittää puhtaan veden permeaattiaste. Tässä käytetään Hagen-Poiseuillen yhtälöä, joka on esitetty yhtälössä (6). [17]

$$Q = \frac{n\pi r^4 A}{8\mu A} \cdot \frac{\Delta p_H}{\Delta x} \quad (6)$$

- Q Tilavuuden virtausnopeus, m^3/h .
 n Huokosten lukumäärä, -
 A Membraanin pinta-ala, m^2
 Δx Membraanin huokosen tehokas pituus, m. [9]

Kun Hagen-Poiseuillen yhtälö järjestellään uudelleen, voidaan määrittää huokosten lukumäärän n suhde huokosen pituuteen Δx membraanin alalla A yhtälöllä (7). [17]

$$\frac{n}{\Delta x A} = \frac{8Q\mu}{\pi \Delta p_H r^4 A} \quad (7)$$

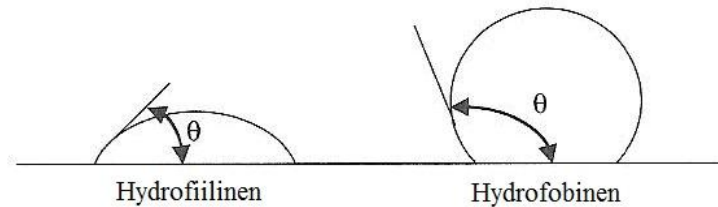
Yhtälön (7) suhteella voidaan kuvata membraanin suodatussuoritusta annetulla huokoskoolla. Voidaan olettaa, että $n/\Delta x A$ -suhteen alenemisen syynä on huokosten tukkeutuminen (n pienenee) tai membraanin huokosen tehokkaan pituuden kasvu adsorboivan kerroksen takia. $n/\Delta x A$ -suhteen kasvu ilmentää adsorboivan kerroksen ominaisuuksia. Käytettäessä sekä huokoskokoa että $n/\Delta x A$ -suhdetta saadaan enemmän tietoa membraanin pinnan muutoksista kuin käytettäessä puhtaan veden permeabiliteettia PWP (Pure Water Permeability) tai katkaisukokoa MWCO (Molecule Weight Cut-Off), jolla tarkoitetaan pienintä moolimassaa omaavaa ainetta, jonka membraani pidättää 90 %:n varmuudella. [17]

Muuttunut huokoskokojakauma voidaan määrittää myös Dextran -liuoksella. Lindau *et al.* [20] määrittivät tutkimuksessaan puhtaille membraaneille ensin Dextran -liuoksen retentio, jonka jälkeen tehtiin perusteellinen huuhtelu. Hydrofobiset pieni moolimassaiset liuokset adsorboituvat helposti membraanin pinnalle ja tässä tutkimuksessa adsorboituvana liuoksena käytettiin hydrofobista pieni moolimassaista oktaanihappoa, jonka moolimassa on 144 g/mol. Membraanin huuhtelun jälkeen suljetussa kierrossa kiertävään puhtaaseen veteen lisättiin 30 minuutin välein pieni määrä oktaanihappoa ja permeaattivuota seurattiin jatkuvasti. Kun permeaattivuo saavutti arvon nolla tai lähelle nollaa, oktaanihappo huuhdeltiin pois ja Dextranin retentio määritettiin uudelleen. [20]

3.3 Kontaktikulma

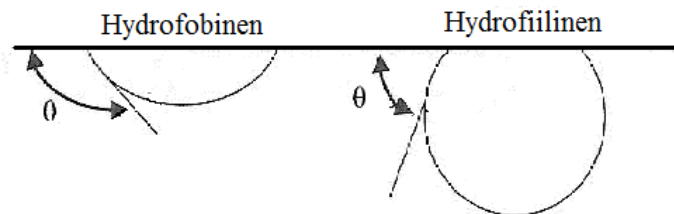
Kontaktikulman θ mittauksella voidaan selvittää muutokset membraanin hydrofiilisyydessä/hydrofobisuudessa. Hydrofobinen membraani on vettä hylkivä ja hydrofiilinen vettä imevä. Kontaktikulma voidaan määrittää vesipisaramenetelmällä (Sessile Drop Method, Water Droplet Method), joka pohjautuu vesipisaran ja membraanin pinnan välisen kontaktikulman mittaukseen goniometrillä. Siinä 1 μ L vettä tiputetaan pisarana membraanin pinnalle ja goniometri mittaa syntyneen pisaran kontaktikulman. Jos kulma on yli 90°,

kyseessä on hydrofobinen membraani. Kun kulma on alle 90° , kyseessä on hydrofiilinen membraani ja jos kulma on tasan 0° , ideaalinen hydrofiilinen membraani. Esimerkit kontaktikulmista on esitetty kuvassa 2. [10, 21-22]



Kuva 2 Kontaktikulmamittaus vesipisaralla [10]

Toinen tapa määrittää kontaktikulma, on käyttää ankkuroitua kuplamenetelmää (Static Captive Bubble Method). Siinä injektoidaan 5–10 μL ilmakupla ruiskulla membraanin pinnalle nesteessä. Kontaktikulman asteet mitataan tässä menetelmässä kuplan ulkopinnasta, kun vesipisaramenetyksessä ne mitattiin sisäpinnasta. Ilmakuplalla muodostetut esimerkkikulmat on esitetty kuvassa 3. [23-24]



Kuva 3 Kontaktikulmamittaus ilmakuplalla

3.4 FTIR -spektroskopia

Fourier -muunnos infrapuna FTIR (Fourier Transform Infrared) -spektroskopia on monikäyttöinen pinta-analyysitekniikka, jolla voidaan tutkia esimerkiksi vesipitoisia liuoksia, kiinteitä aineita sekä membraanin adsorptiokerrosta. Tämä pinta-analyysitekniikka mittaa membraanin adsorption samalta alueelta kuin tavallinen infrapuna ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), mutta määrittämisessä käytetään monokromaattorin sijaan interferometriä. [9, 25]

Analysoitaessa membraaneja FTIR -spektroskopiolla, membraanin ylin kerros kuoritaan pois ja tämän jälkeen membraanille tehdään läpäisy tutkimus. Näytteille, jotka eivät paksuutensa vuoksi sovellu läpäisy tutkimukseen, käytetään FTIR -spektroskooppiin yhdistettyä vaimennettua kokonaisheijastusta ATR (Attenuated Total Reflection). Tällöin näytteestä tutkitaan vain pintakerros. [5]

Usein käytetään eri pinta-analyysitekniikoiden yhdistelmiä, jotta voidaan määrittää membraanin pinnan ylimmän kerroksen koostumus. Tällaisia tekniikoita FTIR -spektroskopian lisäksi ovat muun muassa fotoelektronispektroskopia XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ja sekundaari-ionimassaspektroskopia SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). [9, 26]

3.5 Mikroskooppiset menetelmät

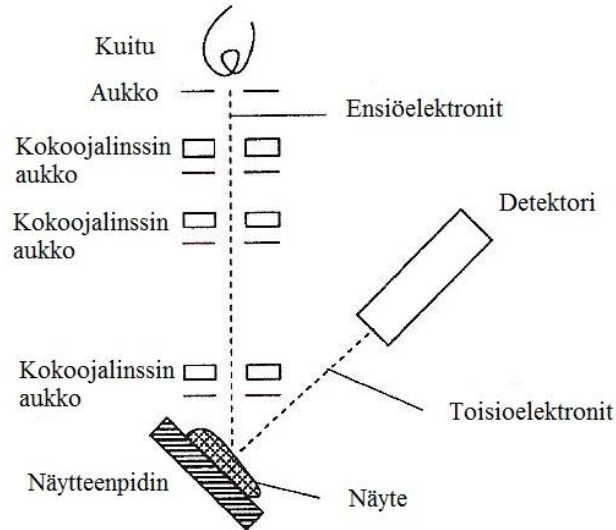
Erilaisilla mikroskooppisilla menetelmillä voidaan tutkia adsorptiivisen foulaantumisen aiheuttamia muutoksia membraanin morfologiassa. Näihin menetelmiin kuuluvat optinen mikroskopia, atomivoimamikroskopia AFM (Atomic Force Microscopy), konfokaalinen pyyhkäisylasermikroskopia CSLM (Confocal Scanning Laser Microscopy) sekä erilaiset elektronimikroskopiat. [26]

Optisessa mikroskopiassa valo kulkeutuu näytteen läpi tai heijastuu näytteen pinnasta muodostaen kuvan, joka tallennetaan linssijärjestelmällä. Optisen mikroskopian heikkoutena on sen huono resoluutio ja sen käyttö rajoittuu vain näytteen pinnan makrorakenteen analysointiin. [26]

Elektronimikroskopiasta EM (Electron Microscopy) on käytössä kaksi eri sovellusta: transmissioelektronimikroskopia TEM (Transmission Electron Microscopy) ja pyyhkäisyelektronimikroskopia SEM (Scanning Electron Microscopy). Transmissioelektronimikroskopia tuottaa kuvan huokosen koosta, josta on mahdollista määrittää huokoskoko jakauma. Lisäksi TEM pystyy osoittamaan poikkeukset näytteen kemikaalirakenteessa. TEM soveltuu nanosuodatus- ja käänteisosmoosimembraanien analysointiin. [26]

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa elektronisäde osuu näytteeseen, josta säde heijastuu detektorille. Tällä menetelmällä saadaan tarkka kuva membraanin morfologiasta, mutta näyte voi palaa tai tuhoutua riippuen polymeerityypistä ja

käytetystä volttimäärästä. SEM soveltuu mikro-suodatusmembraaneille, kun taas kenttäemissiopyyhkäisy-elektronimikroskopiaa, FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) soveltuu ultrasuodatusmembraaneille. Pyyhkäisy-elektronimikroskopian periaate on esitetty kuvassa 4. [9, 18, 26]



Kuva 4 Pyyhkäisy-elektronimikroskoopin periaate [9]

Atomivoimamikroskopiaa käytetään, kun tahdotaan tehdä tarkka analyysi membraanin pinnan ominaisuuksista, kuten huokoskokojakaumasta, huokosten muodosta ja pinnan karheudesta. AFM ei vaadi suuria voimia (alle 1nN), joten se soveltuu pehmeille pinnoille, kuten polymeerimembraaneille. Atomivoimamikroskoopissa terävä, alle 100 Å halkaisijaltaan oleva kärki skannaa membraanin pinnalla, jolloin se havaitsee atomien väliset London – van der Waals -vuorovaikutukset ja näytteen pinnan. Pinnan karheus saattaa vaikeuttaa huokoskokojakauman määrittämistä atomivoimamikroskopiolla, mutta yhdistettynä elektronimikroskooppiin, menetelmä saattaa olla käyttökelpoinen. [9, 22]

Konfokaalisessa pyyhkäisylasermikroskopiassa lasersäde kohdistetaan tiettyyn pisteeseen näytteessä. Detektori havaitsee valon, kun se heijastuu takaisin, takaisinsirontuu tai säteilee pisteestä, johon säde on kohdistettu. Tämän takia CSLM -menetelmällä pystytään analysoimaan näytteestä vain yksi piste kerrallaan. Jotta saadaan kokonaiskuva näytteestä, täytyy koko membraaninäyte käydä piste kerrallaan läpi. [26]

Taulukossa I on vertailtu eri mikroskooppisten menetelmien soveltumista erityyppisille membraaneilla sekä mikroskopioiden käyttökohteita membraanin pinnan ominaisuuksien analysoinnissa.

TAULUKKO I Mikroskooppisten menetelmien käyttö membraanin morfologian analysoinnissa [26]

	Optinen mikroskopia	SEM	TEM	AFM	CLSM
Huokoskoko, rakenne					
UF	X	X	X	X	X
MF		X	X	X	
NF		X	X	X	
RO			X	X	
Mahdollisuus syvyyskartoitukseen					X
Huokosrakenteen tutkiminen	X	X	X	X	X
Kemiallisen koostumuksen tutkiminen		X	X		X
Karheuden tutkiminen				X	
Pinnan voimien tutkiminen				X	
Membraanin vahinkojen visualisointi	X	X	X	X	X
Foulaantuneen / peittävän kerroksen visualisointi	X	X	X	X	X

3.6 Zeta-potentiaali

Zeta-potentiaalia ζ voidaan käyttää tutkittaessa adsorptiivisen foulaantumisen aiheuttamia muutoksia varauksellisessa membraanissa, joiden varaus sijaitsee membraanin pinnalla ja huokosissa. Huokosen seinämän varauksella on suuri merkitys, kun suodatetaan varauksellista liuosta. Huokosen pinnalla olevasta kokonaisvarauksesta ja sähkökemiallisen kaksoiskerroksen sisäpuolella olevasta varausjakaumasta voidaan saada tietoa mittaamalla zeta-potentiaali. Tämä kertoo jännitteen, joka sijaitsee leikkauspinnalla huokosseinään kiinnittyneen kiinteän seinän ja liikkuvan diffuusiokerroksen välillä. Zeta-potentiaali voidaan määrittää Helmholtz-Smoluchowskin yhtälöllä, joka on esitetty yhtälössä (8). [22-23]

$$\zeta = \frac{\mu\kappa\Delta E}{\varepsilon_0\varepsilon_r\Delta p} \quad (8)$$

ζ Zeta-potentiaali, V

κ Johtokyky, 1/(\Omega m)

ΔE	Sähköinen potentiaali, V
ϵ_0	Vakuumin permittiivisyys, F/m
ϵ_r	Liuoksen suhteellinen permittiivisyys, F/m
Δp	Paine-ero, Pa. [9, 22-23]

Helmholtz-Smoluchowskin yhtälö toimii vain ideaaleissa tapauksissa. Yhtälö osoittaa lineaarisen yhteyden membraanin painegradientin Δp ja sähköisen potentiaalin välillä ΔE . Olettaessa, että huokosen säteen r ja Debyen pituuden (johtokyvyn κ käänteisluku) suhde on erittäin suuri, yhtälön mukaan huokosen sisällä ei ole kaksoiskerroksen hystereesialuetta. [9, 22]

Zeta-potentiaali voidaan määrittää virtauspotentiaalin avulla, joka on herkkä membraanin pinnan ominaisuuksien muutoksille. Tässä mittauksessa käytetään hyväksi membraanin ylittävää paine-eroa elektrolyyttiliuoksessa. Nesteen virtaus katkaisee sähköisen kaksoiskerroksen ja sen diffuosoivan osan sähköiset varaukset vaihtavat paikkaa. Tämä muodostaa membraanin eri päiden välille potentiaalieron, joka riippuu pinnan varauksesta sekä käytetystä paineesta. Virtauspotentiaali saadaan sähköisen potentiaalin ja painegradientin suhteesta $\Delta E / \Delta p$ [23, 26]

Toinen tapa määrittää zeta-potentiaali virtauspotentiaalin avulla, on käyttää painepulssia membraanin toisella puolella ja mittaamalla siitä suoraan potentiaaliero. Tätä menetelmää voidaan käyttää vain, kun sähköpotentiaaliero on lineaarisesti riippuva paine-erosta membraanin yli. [26]

4 MEMBRAANIMATERIAALIT JA NIIDEN OMINAISUUDET

Yleiset vaatimukset membraanimateriaaleille ovat: 1) Prosessoitavuus (valmistus), 2) Lämpötilakestävyys, 3) Kemikaalikestävyys (puhdistus- ja hapetuskemikaalit, hapot, alkalit ja liuottimet), 4) Bakteri- ja homekestävyys sekä 5) Mekaaninen kestävyys (hankaus-, paine ja iskukestävyys) [27]

Materiaalit voidaan karkeasti jaotella kahteen ryhmään: synteettiset materiaalit ja biologiset materiaalit. Synteettisistä materiaaleista valmistetut membraanit ovat joko epäorgaanisia (keraaminen, lasinen, metallinen) tai orgaanisia (kiinteä

polymeeri, nestemäinen). Keraamisia materiaaleja ovat alumiini-, zirkonium- ja titaanioksidit sekä silika, piikarbidi ja zeoliitit. Yleisimpiä käytössä olevia membraanipolymeerimateriaaleja on esitetty taulukossa II.[28]

TAULUKKO II Polymeeriset membraanimateriaalit ja niiden ominaisuudet. [29]

Polymeeri	Morfologia			Membraaniprosessi
	Rakenne	Poikkileikkaus	Rakenteen paksuus, (µm)	
Polyakrylinitriili PAN	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF
Polyeetteri-imidi PEI	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF
Polyeetterisulfoni PES	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF
	Isohuokoinen	Isotrooppinen	50-300	MF
Polytetrafluorieteeni PTFE, teflon	Isohuokoinen	Isotrooppinen	50-500	MF
	Ei-huokoinen	Isotrooppinen	~0,1	GS
Polyamidi (alifaattinen)	Isohuokoinen	Isotrooppinen	100-500	MF
Polyamidi (aromaattinen)	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF
Polykarbonaatit (aromaattinen)	Ei-huokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	GS
	Isohuokoinen	Isotrooppinen (track-etched)	6-35	MF
Polyeteeni	Isohuokoinen	Isotrooppinen	50-500	MF
Polyimidit	Ei-huokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	GS, NF
Polypropeeni PP	Isohuokoinen	Isotrooppinen	50-500	MF
Polysulfonit PS	Ei-huokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	GS
	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF
Polyvinylideenifluoridi PVDF	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF
	Isohuokoinen	Isotrooppinen	50-300	MF
Regeneroitu selluloosa RC	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF, D
Selluloosa-asetaatit	Ei-huokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	GS, RO
	Mesohuokoinen	Anisotrooppinen	~0,1	UF
	Isohuokoinen	Isotrooppinen	50-300	MF

Ultra- ja mikrosuodatuksessa käytettävät membraanit jaotellaan kahteen ryhmään: Hydrofiiliset materiaalit (esimerkiksi selluloosapohjaiset, polyakrylinitriili PAN, hydrofilisoitu polyeteeni, hydrofilisoitu polysulfoni) sekä vahvat ja kestävät materiaalit (esimerkiksi polyvinylideenifluoridi PVDF). Suodatusprosessin kannalta on toivottavaa, että membraani täyttäisi näiden molempien ryhmien vaatimukset, mutta monesti näistä täytyy valita toinen. [30]

5 MEMBRAANIMATERIAALIN VAIKUTUS ADSORPTIIVISEEN FOULAANTUMISEEN

Membraanimateriaaleilla ja sen ominaisuuksilla on merkittävä vaikutus adsorptiiviseen foulaantumiseen. Tähän vaikuttavat muun muassa itse materiaali sekä membraanin huokoskoko ja hydrofobisuus. Mahdollisen foulaantumisen lisäksi tulee käytettävän membraanin valinnassa miettiä, mikä prosessi on kyseessä, millaiset ovat prosessiolosuhteet, suodatettavan aineen ominaisuudet jne. [28, 31]

5.1 Hydrofiilisyyden ja hydrofobisuuden vaikutus

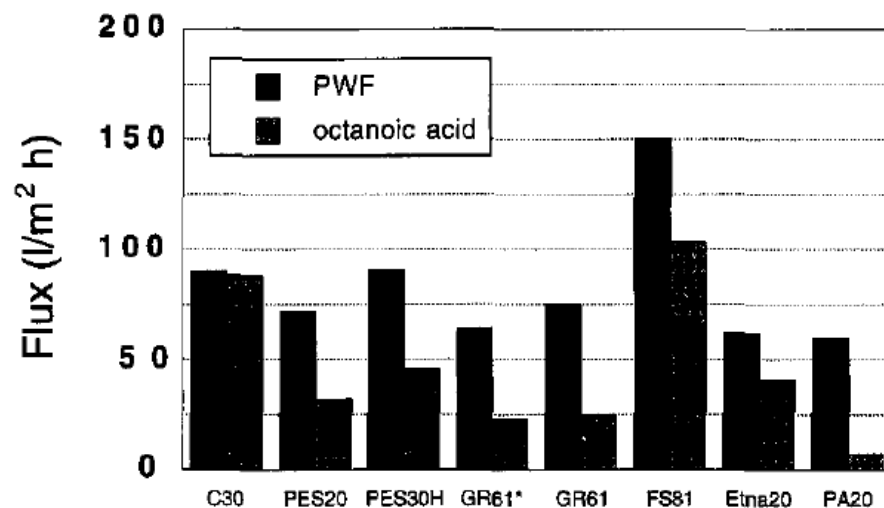
Membraanien hydrofiilisyydellä ja hydrofobisuudella on todettu olevan suuri merkitys adsorptiivisessa foulaantumisessa ja sitä on vuosien saatossa tutkittu hyvin paljon. Yleisesti on tiedossa, että hydrofobiset membraanit foulaantuvat enemmän kuin hydrofiiliset. Erityisesti proteiineilla on tapana sitoutua voimakkaasti hydrofobisiin materiaaleihin, kuten polyeteeniin, polypropyleeniin ja polytetrafluoroeteeniin. Tähän ovat syynä lähinnä hydrofobiset voimat. Hydrofiiliset materiaalit, kuten selluloosaesterit, polykarbonaatit ja alifaattiset polyamidit ovat vähemmän herkkiä adsorptiolle, mikro- ja ultrasuodatus käyttöön valmistettavat membraanit pyritään yleisesti hydrofilisoimaan. [9, 11, 31]

Membraanien hydrofiilisyydellä ja hydrofobisuudella on suuri merkitys silloin, kun suodatetaan hydrofobisia liuennetta aineita. Jönsson *et al.* [32] ovat tutkineet miten membraanin hydrofiilisyyden/hydrofobisuuden vaikuttaa suodatettaessa hydrofobista oktaanihappoa ($C_8H_{16}O_2$). Tutkimuksessa käytettiin kahdeksaa erilaista membraanimateriaalia, jotka on listattu taulukossa III. [32-33]

TAULUKKO III Tutkimuksessa käytetyt membraanit [32]

Membraani	Materiaali	NMWC0, (Da)
C30	Regeneroitu selluloosa	30000
PES20	PES	20000
PES30H	Modifioitu PES	30000
GR61*	PES	20000
GR61	PS	20000
FS81	PVDF	6000
Etna20	Modifioitu PVDF	20000
PA20	PA	20000

Tutkimuksessa mitatut puhtaan veden ja oktaanihappoliuoksen vuot on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7 Uuden, puhdistetun membraanin puhtaan veden vuo PWF (vas.) ja ultrasuodatetun 5,6 nM oktaanihappovuo (oik.). Paine-ero membraanin yli 100 kPa, lämpötila 25 °C. [32]

Kuvassa 7 esitetyistä tuloksista huomattiin, että adsorptiivinen foulaantuminen vaikutti vähiten C30 -membraaniin, joka on valmistettu hydrofiilisestä regeneroidusta selluloosasta. Sen suhteellinen vuo oktaanihapon ja puhtaan veden välillä oli 0,98, kun taas hydrofobisilla polysulfonista ja polyeetterisulfonista valmistetuilla membraaneilla suhteellinen vuo oli alle 0,50. Hydrofobisilla polyvinylideenifluoridimembraaneilla FS81 ja Etna20 suhteelliset vuot olivat hieman paremmat 0,69 ja 0,66. FS81 -membraanin kohdalla syyksi parempaan suhteelliseen vuohon epäiltiin membraanin suurempia huokosia. [32]

5.2 Membraanimateriaalin vaikutus

Eri materiaaleista valmistettujen membraanien taipumusta foulaantumiseen on tutkittu pitkään monella eri teollisuuden alalla. Dal-Cin *et al.* [17] ovat tutkineet membraanimateriaalin vaikutusta adsorptiiviseen foulaantumiseen paperi- ja selluteollisuudessa. Tutkimuksessa he käyttivät puolikemiallista mekaanista massaa (SCMP, Semi-Chemical Mechanical Pulp) valmistavan tehtaan sulkuruuvien syöttölietettä (PSFP, Plug Srew Feeder Pressate). PSFP sisältää sekoituksen hartsi- ja rasvahappoja, liuennutta ja liukenematonta ligniiniä, yksinkertaisia orgaanisia happoja, sokereita, hienoja puukuituja sekä polysakkarideja. Liuoksen tarkempi koostumus on esitetty taulukossa IV. [6, 17]

TAULUKKO IV Suodattamattoman PSFP -liuoksen koostumus [6, 17]

Komponentti	mg/L
Liuenneet kiintoaineet	12600
Suspendoituneet kiintoaineet	1700
Orgaaninen hiili	5670
Biologinen hapen kulutus	5250
Hartsi- ja rasvahapot	432
Liuennut ligniini	2400
Liukenematon ligniini	1900
Haihtuvat hapot	920
Sokerit	2680

Membraanien adsorptiivinen foulaantuminen määritettiin mittaamalla vesivuo ennen ja jälkeen adsorption. Adsorptio suoritettiin asettamalla membraanit kolmeksi tunniksi 50 °C PSFP -liuokseen niin, että membraanin molemmat puolet olivat kosketuksissa liuoksen kanssa. Mitatuista puhtaan veden permeaattivuoarvoista laskettiin kullekin membraanille suhteellinen vuo, *RF*, yhtälön (1) mukaisesti. Tutkimuksen tulokset sekä käytetyt membraanit on esitetty taulukossa V. [17]

TAULUKKO V Tutkimuksessa käytettyjen membraanimateriaalien mitatut puhtaan veden suhteelliset vuot (keskiarvo) PSFP -liuoskontaktin jälkeen [17]

Materiaali	Näytteiden lukumäärä	Suhteellinen vuo, RF			
		Keskiarvo (%)	Keskihajonta (%)	Minimi (%)	Maksimi (%)
Teflon	1	274			
TFC	9	130	75	21	237
RC	11	99	11	82	113
Modifioitu PVDF	8	97	39	42	146
Olefiini	1	95			
CA	9	91	35	36	149
PS	1	39			
PVDF	8	78	28	38	119
PAN	6	70	23	43	106
PAI	9	58	29	12	93
CTA	7	53	31	12	88
Akryyli	2	49	22	33	64
PS	20	41	33	7	134
PEI	8	30	11	13	44
Modifioitu PS	8	29	24	6	68
PES	10	22	12	8	48
PA	4	21	15	9	41

Taulukon tuloksista voi päätellä, että suhteellisen vuon perusteella ideaalit ja näin ollen vähiten adsorptiivisesta foulaantumisesta kärsivät membraanimateriaalit olisivat hydrofiilinen regeneroitu selluloosa (RC) sekä useat hydrofiiliset ohut-filmikomposiitit (TFC). Näitä tuloksia vahvistaa myös Jönsson *et al.* [32] tutkimus, jossa todettiin, että hydrofiilisestä, regeneroidusta selluloosasta valmistetulla membraanilla adsorptiivinen foulaantuminen oli hyvin vähäistä. [17, 32]

Dal-Cin *et al.* [17] totesivat usean testatun materiaalin kohdalla, että tulokset eivät ole täysin luotettavia. Teflonmembraanin suhteellinen vuo kasvoi yllättäen 274 % PSFP -kontaktin jälkeen ja tämän syyksi epäiltiin säilöntäaineen vain osittaista huuhtoutumista membraanista. Modifioidun PVDF -membraanin kohdalla oletettiin, että pinnan modifiointiaine on saattanut irrota PSFP -liuoksen kanssa. Myöhemmät tutkimukset osoittivat, että membraanin väri muuttui käytön jälkeen, joka tukee oletusta pinnan modifiointiaineen tai pinnoituksen irtoamisesta. Useilla

hydrofobisista materiaaleista kuten polysulfonista (PS), polyamidi-imidista (PAI) ja polyeetteri-imidista (PEI) valmistetuilla membraaneilla osoittautui olevan voimakas taipumus adsorptiiviseen foulaantumiseen. [17]

Huolimatta koetuloksissa olevista virheistä, Dal-Cin *et al.* [17] totesivat, että materiaalien sijoitukset noudattavat kuitenkin odotettua järjestystä: kaikkein hydrofobisimmilla aineilla oli pienin suhteellinen vuo eli ne kestivät heikommin adsorptiivista foulaantumista kuin hydrofiilisistä materiaaleista valmistetut membraanit. [17]

Susanto ja Ulbricht [23] ovat tutkineet PES -membraanimateriaalin ominaisuuksien vaikutusta suodatettaessa polysakkarideja (Dextran) ja todenneet PES -membraanin foulaantuvan voimakkaasti. Dextran muuttaa merkittävästi PES -membraanin zeta-potentiaalia, joka aiheuttaa membraanin pinnan varauksen muuttumisen. Tämä johtuu uskottavasti neutraalin Dextranin ja elektrolyytin anionien välisestä adsorboitumiskilpailusta membraanin pinnalle. [23]

Ulbricht *et al.* [12] ovat tutkineet myöhemmin uudelleen tunnetusti voimakkaasti foulaantuvien polyfenolin ja polysakkaridien käyttäytymistä yhdellä polyeetterisulfonimembraanilla ja viidellä polypropyleenimembraanilla. Adsorptioliuoksena he käyttivät ”synteettistä viiniä”, johon lisättiin parkkihappoa kuvaamaan polyfenolia, arabinogalaktania kuvaamaan polysakkaridia ja Dextrania kuvaamaan bioinerttiä polysakkaridia. Adsorptiotesti tehtiin upottamalla membraanit adsorptioliuokseen 5 päiväksi ja määrittämällä testin alussa ja lopussa adsorptioliuoksen konsentraatio. Tutkimuksessa mitatut tulokset on esitetty taulukossa VI. [12]

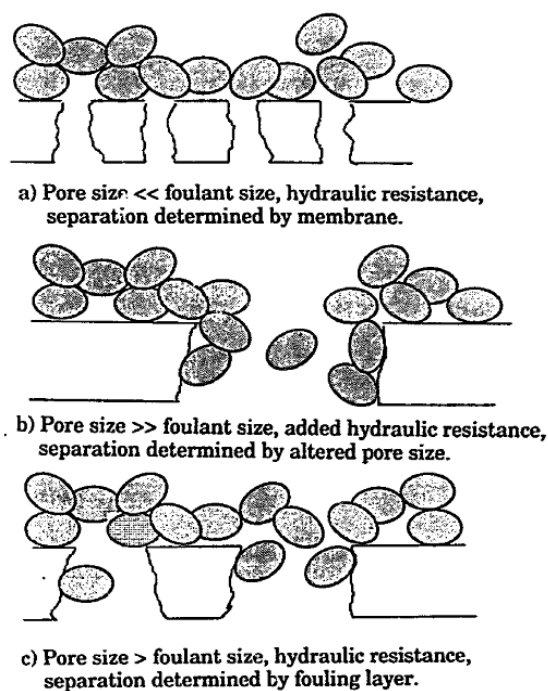
TAULUKKO VI Adsorboituneen polyfenolin ja polysakkaridin määrä yhdelle PES ja viidelle PP -membraanille [12]

Membraani	Polyfenoli		Polysakkaridi	
	Adsorboitunut määrä (keskiarvo)	SD	Adsorboitunut määrä (keskiarvo)	SD
	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)
PES	0.831	± 0.147	1.558	± 0.554
Accurel® PP 300/1200; A	0.055	± 0.018	0.566	± 0.233
Accurel® PP 300/1200; B	0.061	± 0.014	0.524	± 0.163
Celgard® X30	0.000	± 0.030	0.120	± 0.031
Celgard® 24 (flat-sheet)	0.042	± 0.020	0.250	± 0.060
Celgard® 25 (flat-sheet)	0.052	± 0.010	0.350	± 0.200

Taulukossa VI esitetyistä tuloksista näkee, että sekä polyfenoli että polysakkaridi adsorboituivat voimakkaammin PES -membraanille kuin PP -membraaneille. Yhtenä syynä tähän uskottiin olevan PES -membraanin voimakkaammat pooliset ominaisuudet. [12]

5.3 Membraanien morfologian vaikutus

Membraanin morfologia käsittää huokoskoon, huokoskokojakauman sekä huokosen geometrian ja membraanin karheuden. Adsorptio huokosissa ei vaikuta pelkästään permeabiliteettiin vaan myös membraanin selektiivisyyteen, koska se voi kaventaa tai jopa tukkia huokoset estäen tietyn kokoisten yhdisteiden suodattumisen membraanin läpi. Kuvassa 8 on esitetty huokosen ja suodatettavan liuoksen sisältämien yhdisteiden välisen kokoeron vaikutukset adsorptiiviseen foulaantumiseen. [11]



Kuva 8 Kaavioesitys adsorptiomekanismista membraanin pinnalle ja huokosten seinämiin. [17]

Kuvan 8 ylimmässä kaaviossa huokoskoko on huomattavasti pienempi kuin foulantin koko. Tällöin huokoskoko ei muutu suodatuksen aikana, mutta pinnalle mahdollisesti muodostuva adsorboitunut kerros aiheuttaa vuohäviön. Alimmassa kuvassa huokoskoko on jonkin verran suurempi kuin foulantin koko. Tällöin foulantit peittävät huukokset ja suodatusteho riippuu muodostuneesta kerroksesta ja sen ominaisuuksista. Keskimmaisessä kuvassa huokoskoko on huomattavasti suurempi kuin foulantin koko. Tällöin foulantit voivat kulkeutua huukoseen ja adsorboitua huukosten seinämille kaventaen huokoskoko. Tämä alentaa vuota pienentyneen virtausalueen takia. Kaventuneilla suurilla huukosilla selitettiin Jönsson *et al.* [32] tekemässä tutkimuksessa FS81 -membraanin muita hydrofobisia membraaneja parempi suhteellinen vuo. [17, 32]

Huukoskoon aiheuttamista suodatusrajoituksista tehtyä mallia on käytetty myös adsorptiivisen foulaantumisen mallintamiseen. Malli ennustaa membraanin pinnalle ja huukosiin adsorboituvan aineen vaikutuksen huukoskoon kaventumiseen. Yhtälöllä (9) voidaan tehdä arvio adsorboituneen kerroksen paksuudesta l_a huukoskoon r_i sekä uuden ja foulaantuneen membraanin suhteellisen vuon avulla. [17]

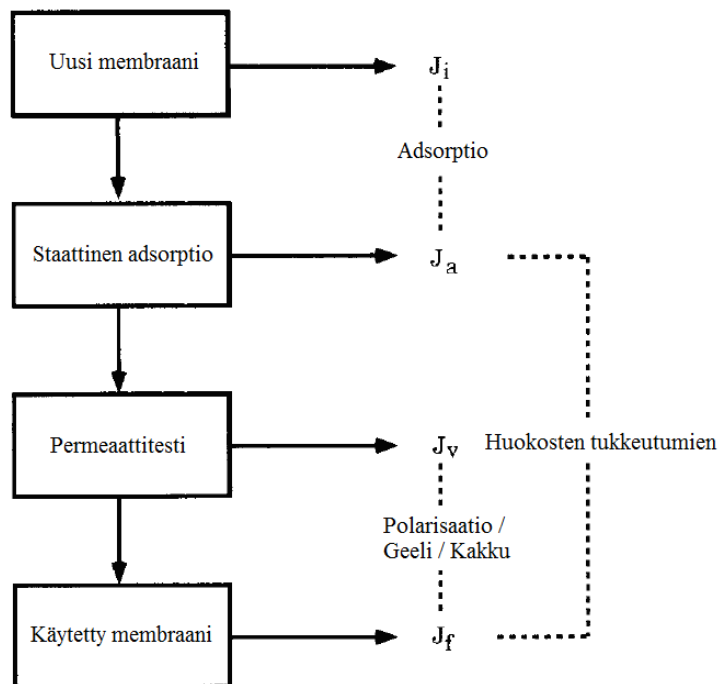
$$l_a = r_i \left(1 - \left(\frac{PWP_f}{PWP_i} \right)^{0.25} \right) = r_i \left(1 - RF^{0.25} \right) \quad (9)$$

l_a adsorboituneen kerroksen paksuus, m
 r_i uuden membraanin huokosen säde, nm. [17]

Yhtälöstä (9) voidaan muodostaa yhtälö (10), joka ennustaa suoran linjan adsorboituneen kerroksen paksuuden tekemällä kaarevuudella. Tätä mallia ei kuitenkaan voi käyttää kaikissa adsorptiivisen foulaantumisen tapauksissa Mallin toimivuus riippuu liuenteen aineen partikkelin ja huokosen välisestä suhteellisesta koosta. [17]

$$1 - RF^{0.25} = \frac{l_a}{r_i} \quad (10)$$

Dal-Cin *et al.* [6] ovat pyrkineet osoittamaan yhteyden membraanimateriaalin ja huokoskoon sekä eri foulaantumismekanismien välillä. Tutkimuksessa käytetyt membraanimateriaalit olivat: PVDF, PAN, PS, PEI, PAI, PES, selluloosa ja TFC. Mittauksissa he käyttivät PSPF -liuosta, jonka koostumus on esitelty taulukossa IV. Tutkimuksen koejärjestely on esitetty kuvassa 9. [6]



Kuva 9 Testausjärjestys neljän vuoden määrittämiseksi [6]

Kuvan 9 ensimmäisessä vaiheessa membraaneille mitattiin puhtaan veden vuo J_i . Toisessa vaiheessa tehtiin adsorptiotesti, jossa membraanit asetettiin PSFP-liuokseen, jonka jälkeen mitattiin uudestaan puhtaan veden vuo J_a . Kolmannessa vaiheessa PSFP-liuos ultrasuodatettiin membraanien läpi ja mitattiin PSFP-liuoksen vuo J_v . Lopuksi mitattiin puhtaan veden vuo J_f . [6]

Tuloksista voitiin huomata, että PAN, PS, PES, PAI ja PEI -membraaneilla oli nähtävissä voimakasta adsorptiivista foulaantumista. Näillä puhtaan veden vuon heikkeneminen oli 60–80 % luokkaa. Dal-Cin *et al.* [6] totesivat, että sopiva membraanimateriaali vähentää adsorptiivista foulaantumista, kun kontrolloidaan huokosten tukkeutumista käyttämällä sopivan katkaisukoon omaavia membraaneja. [6]

Aikaisemmassa tutkimuksessaan Dal-Cin *et al.* [17] vertailivat PSFP-liuuskontaktin aiheuttamia muutoksia eri PAI, PES ja PEI -membraanien huokosissa suodattamalla PEG-liuosta ja määrittämällä tämän jälkeen membraaneille $n/\Delta x_A$ -suhteen. Taulukossa VII on esitelty määrittämissä käytettyjen membraanien ominaisuuksia ja taulukossa VIII adsorptiivisen foulaantumisen aiheuttamat muutokset membraanien huokoisuudessa. [17]

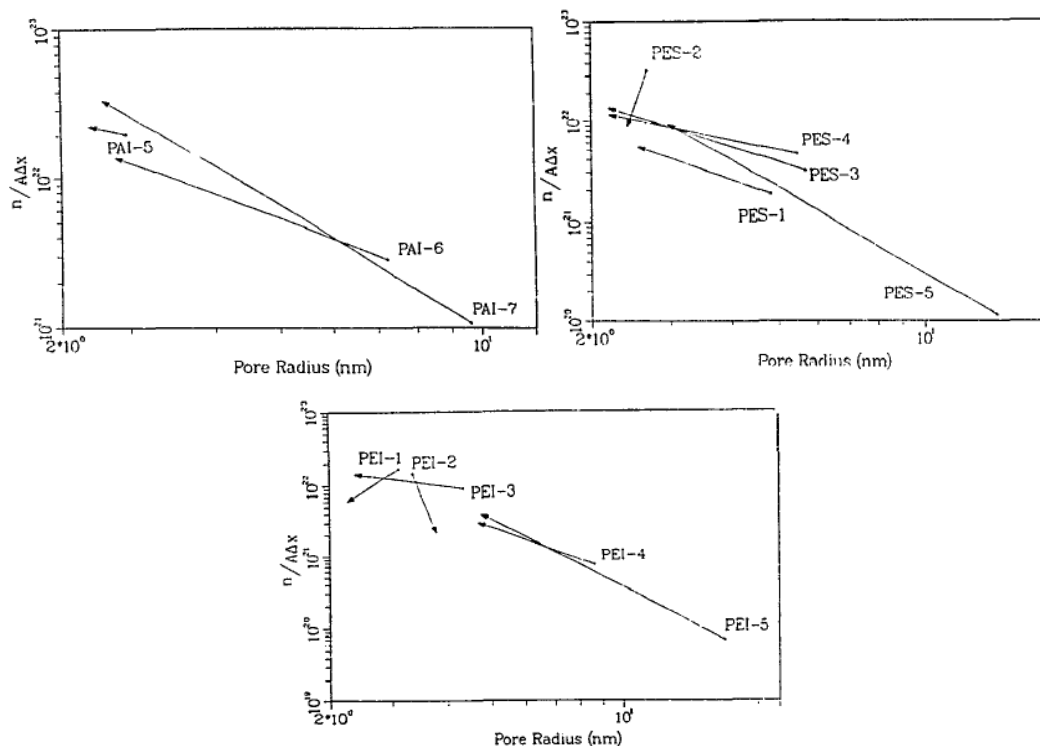
TAULUKKO VII PAI, PES ja PEI –membraanien suodatustulokset [17]

Materiaali	PWP _i (l/m ² h)	PWP _f (l/m ² h)	RF (%)	6000 g/mol PEG -liuoksen erotus (%)	
				Ennen	Jälkeen
PAI					
5.	125	86	68	81	90
6.	615	73	12	23	84
7.	729	157	22	14	87
PES					
1.	78	19	24	44	91
2.	140	25	18	88	94
5.	364	57	16	7	81
PEI					
2.	147	35	24	71	61
3.	157	44	17	51	93
4.	322	114	35	17	46

TAULUKKO VIII Muutokset PAI, PES ja PEI -membraanien huokosissa pohjautuen PEG -liuoksen erotukseen $\pm 5\%$ virheellä. [17]

Membraani	$\frac{n}{\Delta x A}$ -suhde		Huokosen säde	
	(10 ²¹ m ³)		(nm)	
	Puhdas	Foulaantunut	Puhdas	Foulaantunut
PAI				
5.	15,9–26,7	17,4–32,6	3,16–2,77	2,81–2,40
6.	1,62–4,55	10,8–18,5	8,31–6,42	3,04–2,66
7.	0,4–2,15	27–48	12,3–8,08	2,92–2,53
PES				
1.	1,33–2,46	4,06–7,82	5,21–4,47	2,7–2,35
2.	25,6–45,8	6,3–14,4	2,88–2,49	2,66–2,16
5.	0,01–0,38	7,24–12,2	27,3–10,5	3,16–2,77
PEI				
2.	0,11–0,19	1,62–2,71	3,57–3,16	4,06–3,57
3.	0,07–0,12	10,5–22,1	4,67–4,06	2,69–2,24
4.	0,34–1,34	2,22–4,03	10,5–7,41	5,05–4,35

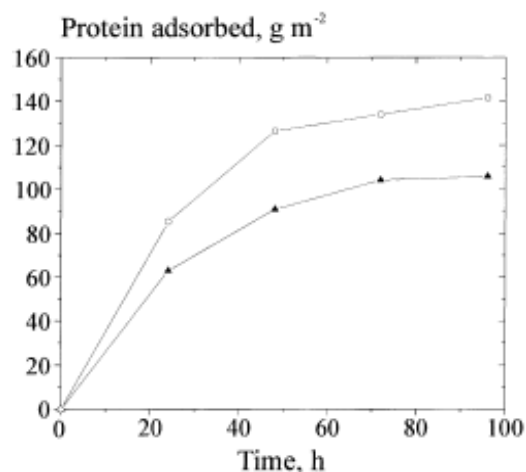
Kuvassa 10 on esitetty PSFP -liuoksen adsorptiivisen foulaantumisen aiheuttamat muutokset membraaneilla. Kuvassa käytetty membraanien numerointi vastaa taulukoissa VII ja VIII esitettyjen membraanien numeroita. [17]



Kuva 10 PSFP -liuoksen aiheuttamat muutokset PAI (ylävasen), PES (yläoikea) ja PEI (alinen) -membraaneilla [17]

Kuvan 10 kuvaajista näkee, että PAI ja PES -membraaneilla tulokset olivat samankaltaisia ja PEI -membraanilla tulokset eivät olleet täysin yhteneviä. Tulosten pohjalta kaikilla PES ja PAI -membraaneilla huokokset kaventuivat ja foulaantumista esiintyi erityisesti 2,5–3 nm säteisillä huokosilla. Kahdella PEI -membraanilla $n/(A\Delta x)$ -suhte aleni, mikä viittaa erilaiseen foulaantumismekanismiin kuin PES ja PAI -membraaneilla. Tämä oli Dal-Cin *et al.* [17] mukaan odottamatonta, koska kaikkien tutkittujen membraanien huokoskoot ovat samalta alueelta ja kaikilla ilmenee tavallisesti voimakasta foulaantumista. Tuloksista pääteltiin, että huokosten säteen olleessa alle 5 nm, membraanin pinnalla tapahtuu adsorptiivista foulaantumista. [17]

Carić *et al.* [9] ovat tutkineet epäorgaanisten membraanien huokoskoon vaikutusta adsorptiiviseen foulaantumiseen heraproteiinien ultra- ja mikro-suodatuksessa. Työssä tutkituissa epäorgaanisissa membraaneissa ultrasuodatuksessa käytettiin materiaalina 50 nm huokoskoon zirkoniumoksidikerrosta (ZrO_2) ja mikro-suodatuksessa 200 nm huokoskoon α -alumiinioksidikerrosta (Al_2O_3). Molemmassa membraaneissa tukimateriaalina oli α -alumiinioksidi. Saadut tulokset on esitetty ajan suhteen kuvassa 11. [34]



Kuva 11 Heraproteiiniliuoksen (40 g/L) adsorptio membraanin pinnalle (25 °C, TMP 40–200 kPa) ajan funktiona. Membraanityyppi: (▲) ZrO₂ (50 nm); (O) Al₂O₃ (200 nm) [34]

Kummallakin membraanilla tulokset olivat samansuuntaiset: Ajan suhteen tutkittaessa alun nopean adsorboitumisen jälkeen tilanne tasaantui. Alumiinioksidimembraanilla adsorboituminen oli kuitenkin voimakkaampaa kuin zirkoniumoksidimembraanilla. Ero voidaan selittää membraanien materiaaleilla sekä erityisesti alumiinioksidimembraanin huomattavasti suuremmilla huokosilla. [34]

Membranibioreaktoreissa (MBR, Membrane Bioreactor) käytetään pääasiallisesti polymeeripohjaisia ultrasuodatusmembraaneja, joiden yleisimpiä materiaaleja ovat PVDF, PAN ja PES. Näillä membraaneilla on taipumus foulaantua suodatettaessa solunulkoista polymeeristä ainetta, EPS -liuosta (Extracellular Polymeric Substances). Zhang *et al.* [18] tutkivat kolmen eri membraanin adsorptiivista foulaantumista EPS:llä membraanin karheuden perusteella. Käytetyt materiaalit olivat sileimmästä karheimpaan PAN, PES ja PVDF. Käytetyistä materiaaleista PAN oli luonteeltaan hydrofiilinen ja PES sekä PVDF hydrofobisia. Mittausprosessina käytettiin aiemmin mainittua puhtaan veden permeaattivuon määritykseen pohjautuvaa menetelmää adsorptiivisen foulaantumisen määrittämiseksi. Tässä mittauksessa EPS -liuos pääsi kosketuksiin vain membraanin yläpinnan kanssa. Tuloksien pohjalta laskettiin puhtaan veden vuon alenema K_f yhtälön (11) avulla. [18]

$$K_J = \frac{J_b - J_a}{J_b} \cdot 100 \quad (11)$$

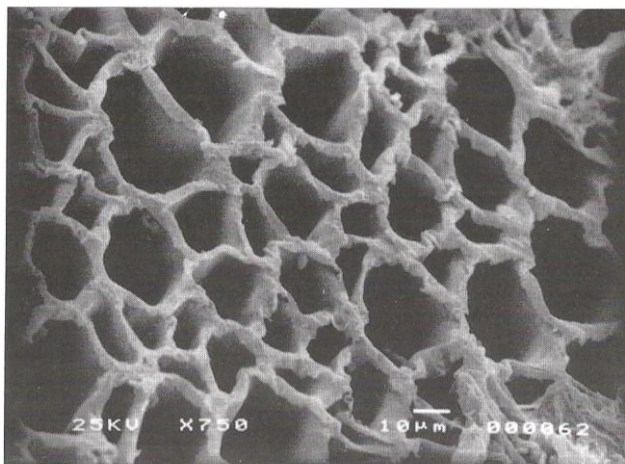
K_J	Puhtaan veden vuon alenema
J_a	Puhtaan veden vuo adsorption jälkeen
J_b	Puhtaan veden vuo ennen adsorptiota. [18]

Kaikilla membraaneilla tapahtui adsorptiivista foulaantumista, joka tasoittui 3-4 tunnin adsorptiokokeen kohdalla. Vähiten testissä käytetyistä membraaneista foulaantui hydrofiilisin ja silein membraani PAN, kun taas PES -membraani foulaantui eniten. Puhdas PVDF -membraani on karheampi kuin PES, mutta adsorption jälkeen tutkittaessa PVDF oli huomattavasti sileämpi kuin PES. Tutkimus osoittaa, että membraanien karheus saattaa merkitä paljon EPS -liuoksen adsorptiossa, aiheuttaen lopulta erilaiset adsorptiokapasiteetit. Zhang *et al.* [18] tekemää johtopäätöstä ei kuitenkaan voida pitää täysin luotettavana, sillä tutkimuksessa vertailtiin kolmen eri materiaalista valmistetun membraanin suodatustuloksia. Luotettavampia tuloksia saavutettaisiin vertailtaessa yhdestä materiaalista valmistetun, eri karheusasteisten membraanien suodatustuloksia. [18]

5.5 Membraanien modifioinnin vaikutus

Kehiteltäessä uutta membraanimateriaalia tai modifioitaessa vanhaa, päätavoitteena on pienentää membraanimoduuleiden korkeita investointikuluja ja vähentää haittavaikutuksia, kuten foulaantumista säilyttäen kuitenkin membraanin vuo. Olemassa olevia membraaneja pyritään modifioimaan eri tavoin tehdyistä tutkimuksista saavutettujen tietojen pohjalta. Eryityistä huomiota on kohdistettu hydrofobisten membraanien modifiointiin hydrofiilisemmiksi. Membraanin pinnan modifiointia on käytetty paljon tähän tarkoitukseen ja sen on todettu parantavan vuota. Toinen modifiointitapa on sekoittaa varsinaisen materiaalin joukkoon esimerkiksi toista polymeeriä lisäämään hydrofiilisyyttä tai epäorgaanisia mikropartikkeleita kuten zirkoniumoksidia. Eräs membraanivalmistaja kehitti kemikaalisesti modifioidun polysulfonimembraanin lisäämättä siihen heikosti foulaantuvaa apuainetta, selluloosa-asetaatia. Tämä korkean vuon omaava membraani on käyttökelpoinen sekä onttokuitu- että

spiraalikierreremallissa useissa eri käyttökohteissa. Membraanin poikkileikkaus on esitetty kuvassa 12. [5, 31, 35-37]



Kuva 12 Heikosti foulaantunut modifioitu polysulfonimembraani [37]

Perinteisesti ultrasuodatuksessa käytettyjä polymeerimembraaneja voidaan muuttaa hydrofiilisemmiksi mm. rajapintapolymeroinnilla, pinnan plasmakäsittelyllä tai polymeroinnilla, oksastuksella ultraviolettisäteilyllä, lämmöllä tai kemikaaleilla. Tämän lisäksi hydrofobisuuteen voidaan vaikuttaa polaarilla (-OR, -F) tai ioniryhmillä (-SO₃H), kun membraani reagoi reaktiivisen aineen, kuten vahvan emäksen, bromin tai vahvan hapon kanssa. [11]

Erilaisia polymeeripinnoitteita on tutkittu paljon. Hydrofiilisen kopolymeerin tai esiadsorboidun polymeerin lisäys membraanin pinnalle saattaa vähentää tai jopa ehkäistä kokonaan adsorptiivista foulaantumista. Lindau *et al.* [5] tutkivat miten modifioidut ja modifioimattomat PVDF ja PA -membraanit käyttäytyvät suodatettaessa nestettä, joka sisälsi hieman hydrofobista oktaanihappoa. PVDF -membraani modifioitiin pinnaltaan päällystämällä se kemiallisesti selluloosapolymerilla ja PA -membraanista pyrittiin tekemään hydrofiilisempi modifioimalla sen sisäistä rakennetta sekoittamalla polyamidipolymeriliuokseen hydrofiilistä kopolymeeriä ennen PA -membraanin valua. [5]

Tuloksista voitiin nähdä, että pintakäsittely ei riittänyt muuttamaan PVDF -membraanin foulaantumiskestävyyttä. Modifioitu PA -membraani ei foulaantunut yhtä helposti kuin alkuperäinen PA -membraani käsiteltäessä

laimeita karpyylihapoliuoksia. Yli 60 % hapon kyllästyspitoisuudessa vuo heikkenee voimakkaasti tyrehtyen lähes kokonaan. [5]

Combe *et al.* [22] ovat tutkineet asetyyliselluloosamembraanin pinnan varauksen modifiointia polymeerikäsittelyn avulla. Tutkimuksessa lämpökäsitellyn membraanin pinnalle adsorboitiin vinyyliasetaatti/akryylihapokopolymeeri, joka lisää membraanin hydrofiilisyyttä ja negatiivista varausta. Mittauksissa käytettiin humushappoa ja lähes kaikissa tapauksissa pintakäsitelty membraani adsorboitui hapon vaikutuksesta vähemmän kuin käsittelemätön. [22]

Samassa tutkimuksessa Combe *et al.* [22] käsitelivät myös asetyyliselluloosamembraanin hydrolyysin ja pinnan hapetuksen vaikutusta membraanin hydrofobisuuteen suodatettaessa humushappoa. Asetyyliselluloosamembraani on hydrofobinen sen sisältämän asetyylin takia ja tämä lisää humushapon adsorboitumista membraanin pinnalle. Hydrofobisuutta voidaan vähentää hydrolyysillä katkaisemalla esterisidos asetyyli- ja selluloosaryhmien välillä tai pinnan hapetuksella lisäten karboksyylin määrää. Tämän lisäksi Combe *et al.* [22] tutkivat myös lämpökäsittelyn vaikutusta membraanin huokoisuuteen ja huokoskokoon kolmella eri lämpötilalla 40, 60 ja 80 °C. [22]

Membraanin hydrolysointi tehtiin käsittelemällä asetyyliselluloosamembraani 0,1 M natriumhydroksidiliuoksella, jossa oli 1 % metanolia 1, 5 ja 10 minuutin ajan. Membraanin pinnan hapetuksessa käytettiin 35 % vetyperoksidia ja hapetusajat olivat 30, 60 ja 120 minuuttia. Saavutetuista tuloksista todettiin, että lämpökäsittelyllä on merkittävä vaikutus membraanin permeabiliteettiin ilman, että se muuttaa huokosten varausta tai hydrofobisuutta. Membraanin hydrolyysi kasvattaa membraanin huokoisuutta ja hydrofiilisyyttä sekä alentaa varausta, mutta se ei vaikuta humushapon adsorboitumiseen. Membraanin pinnan hapetus ei vaikuttanut merkittävästi huokoisuuteen, mutta kasvatti voimakkaasti membraanin hydrofiilisyyttä, negatiivista varausta sekä humushapon adsorboitumista. Näin ollen hapetus, hydrolyysi eikä lämpökäsittely toiminut adsorptiivisen foulaantumisen vähentämisessä. [22]

Xiao *et al.* [7] ovat tutkineet foulantin hydrofobisuuden sekä pinnan varauksen vaikutusta adsorptiiviseen foulaantumiseen mikro-suodatuksen aikana.

Tutkimuksessa tutkittiin PVDF -membraanien ja hydrofobisten foulanttien, polysakkaridin (Dextran), proteiinin (Naudan seerumialbumiini BSA, Bovine Serum Albumin) ja humusaineen (humushappo) vuorovaikutusta. Membraaneista yksi oli modifioimaton hydrofobinen PVDF -membraani ja kolme oli modifioitu pintakäsittelyllä muuttamalla näiden pintavarausta sekä hydrofobisuutta. Tuloksien pohjalta selvisi, että hydrofobisuus ja pinnan varaus vaikuttavat kriittisesti adsorptiiviseen foulaantumiseen. He totesivat, että adsorptiivisen foulaantumisen ehkäisemiseksi on tärkeää vähentää hydrofobista kontaktia vähentämällä membraanin ja/tai foulantin vetysidospaikkoja. [7]

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tarkoituksena oli selvittää, miten membraanin materiaali ja rakenne vaikuttavat adsorptiiviseen foulaantumiseen. Selvitys pohjautui kirjallisuudessa esitettyihin tietoihin sekä tutkimuksiin. Tämän lisäksi tarkisteltiin erilaisia tapoja määrittää adsorptiivinen foulaantuminen membraanista.

Membraanin foulaantuminen on yksinkertaista määrittää suodatuksen aikana tehtävän vesivuotestien pohjalta. Tällä ei voida suoraan määrittää vuon heikkenemisen syytä, mutta voidaan todeta muutokset vuoarvoissa. Tämän pohjalta voidaan tehdä tarkempia tutkimuksia esimerkiksi jollain mikroskooppisella menetelmällä. Jos oletetaan, että adsorptiivista foulaantumista voi esiintyä suodatuksen aikana, on suotavaa tehdä membraanista sopivat analyysit ennen suodatusta. Tällöin saavutettuja tuloksia voidaan verrata adsorptiivisesti foulaantuneen membraanin tuloksiin.

Membraanin hydrofiilisyydellä/hydrofobisuudella vaikuttaa olevan erittäin merkittävä vaikutus adsorptiiviseen foulaantumiseen. Hydrofiilinen regeneroitu selluloosa on noussut monissa tutkimuksissa hyvin adsorptiivista foulaantumista kestäväksi materiaaliksi. Hydrofiiliset membraanit kestävät tutkitusti huomattavasti paremmin adsorptiivista foulaantumista kuin hydrofobiset membraanit, mutta hydrofiilisestä materiaalista valmistettujen membraanien kestävyys ei ole kuitenkaan yhtä hyvä kuin esimerkiksi hydrofobisesta polyvinylideenifluoridista valmistetuilla membraaneilla.

Huokoskoolla on selkeä merkitys adsorptiiviseen foulaantumiseen. Merkittävästi foulantteja pienemmät huokokset eivät välttämättä tukkeudu, mutta foulantit voivat adsorboitua membraanin pinnalle muodostaen vuota heikentävän kerroksen. Foulantteja suuremmat huokokset eivät myöskään välttämättä tukkeudu, mutta huokosten seinämille adsorboituvat foulantit voivat kaventaa huokosia ja aiheuttaa vuon heikkenemisen.

Membraanien ja niiden materiaalien modifiointi voi vaikuttaa merkittävästi tulevaisuuden suodatusprosesseihin. Jo nyt tutkimuksissa on saavutettu hyviä tuloksia erilaisilla modifiointimenetelmillä kuten lämpökäsittelyllä ja pintakäsittelyllä. Näiden pohjalta voidaan tulevaisuudessa valmistaa membraaneja, jotka kestävät yhtä hyvin adsorptiivista foulaantumista kuin hydrofiiliset materiaalit ja ovat yhtä vahvoja ja kestäviä kuin hydrofobisesta materiaalista valmistetut membraanit.

LÄHTEET

1. Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H., Adsorptive fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils, *The European Journal of Lipid Science and Technology* **105** (2003), 138-148.
2. CDM Smith, <http://cdmsmith.com/en-US/Insights/Viewpoints/Membrane-Technology-Advances-Wastewater-Treatment-and-Water-Reuse.aspx>
6.9.2012
3. Srebnik, S., Polymer adsorption on multicomponent surfaces with relevance to membrane fouling, *Chemical Engineering Science* **58** (2003), 5291-5298.
4. Eykamp, W., Microfiltration and ultrafiltration, in Noble, R.D., Stern, S.A., eds., *Membrane Separations Technology - Principles and Applications*, Elsevier Science B.V., The Netherlands, 1995, 1-43.
5. Lindau, J., Jönsson, A.-S., Adsorptive fouling of modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **160** (1999), 65-76.
6. Dal-Cin, M.M., McLellan, F., Striez, C.N., Tam, C.M., Tweddle, T.A., Kumar, A., Membrane performance with pulp mill effluent: Relative contributions of fouling membranes, *Journal of Membrane Science* **120** (1996), 273-285.
7. Xiao, K., Wang, X., Huang, X., Waite, T. D., Wen, X., Combined effect of membrane and foulant hydrophilicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration, *Journal of Membrane Science* **373** (2011), 140-151.
8. Mänttari, M., *Membraniteknikka - Fouling, concentration polarisation and cleaning*, Luentomoniste, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2010.
9. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1996.

10. Kennedy, M.D., Kamanyi, J., Salinas Rodriguez, S.G., Lee, N.H., Schippers, J.C., Amy, G., Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration, in Li, Norman N., Fane, Anthony G., Ho, W.S. Winston, Matsuura, Takeshi, eds., *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Inc., United States of America, 2008, 131-170.
11. Mulder, M. H. V., Polarization Phenomena and Membrane Fouling, in Noble, R.D., Stern, S.A., eds., *Membrane Separations Technology - Principles and Applications*, Elsevier Science B.V., The Netherlands, 1995, 44-84.
12. Ulbricht, M., Ansorge, W., Danielzik, I., König, M., Schuster, O., Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides, *Separation and Purification Technology* **68** (2009), 335-342.
13. Jung, C.-W., Son, H.-J., Kang, L.-S., Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: fouling mechanism and NOM removal, *Desalination* **197** (2006), 154-164.
14. Wu, B., An, Y., Li, Y., Wong, F. S., Effect of adsorption/coagulation on membrane fouling in microfiltration process post-treating anaerobic digestion effluent, *Desalination* **242** (2009), 183-192.
15. Tarleton, S., Wakeman, R., *Dictionary of Filtration and Separation*, 1st ed., Filtration Solutions, Exeter, United Kingdom, 2008.
16. Bolton, G. R., Boesch, A. W., Lazzara, M. J., The effects of flow rate on membrane capacity: Development and application of adsorptive membrane fouling models, *Journal of Membrane Science* **279** (2006), 625-634.
17. Dal-Cin, M.M., Striez, C.N., Tweddle, T.A., Capes, C.E., McLellan, F., Buisson, H., Effect of adsorptive fouling on membrane performance: Case study with pulp mill effluent, *Desalination* **101** (1995), 155-167.

18. Zhang, G., Ji, S., Liu, Z., Adsorptive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **309** (2008), 28-35.
19. Popović, S. S., Milanović, S. D., Iličić, M. D., Lukić, N. Lj., Šijački, I. M., Flux recovery of ceramic tubular membranes fouled with whey proteins: some aspects of membrane cleaning, University of Novi Sad - Faculty of Technology, Serbia, 2008.
20. Lindau, J., Jönsson, A.-S., Bottino, A., Flux reduction of ultrafiltration membranes with different cut-off due to adsorption of a low-molecular-weight hydrophobic solute-correlation between flux decline and pore size, *Journal of Membrane Science* **149** (1998), 11-20.
21. Kim, K. J., Fane, A. G., Performance evaluation of surface hydrophilized novel ultrafiltration membranes using aqueous proteins, *Journal of Membrane Science* **99** (1995), 149-162.
22. Combe, C., Molis, E., Lucas, P., Riley, R., Clark M.M., The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid, *Journal of Membrane Science* **154** (1999), 73-87.
23. Susanto, H., Ulbricht, M., Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans, *Journal of Membrane Science* **266** (2005), 132-142.
24. Sedeva, I.G., Fetzer, R., Fornasiero, D., Ralston, J., Beattie, D.A., Adsorption of modified dextrans to a hydrophobic surface: QCM-D studies, AFM imaging, and dynamic contact angle measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* **345** (2010), 417-426.
25. Maruyama, T., Katoh, S., Nakajima, M., Nabetani, H., Abbott, T. P., Shono, A., Satoh, K., FT-IR analysis of BSA fouled on ultrafiltration and microfiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **192** (2001), 201-207.

26. Kallioinen, M., Nyström, M., Membrane Surface Characterization, in Li, Norman N., Fane, Anthony G., Ho, W.S. Winston, Matsuura, Takeshi, eds., *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Inc., USA, 2008, 841-877.
27. Membrane – Deliverable from NanoMempro WP 15.2 and LUT-MemPO, http://www.mempro.net/basics/Materials_for_membrane_preparation.pfd, 6.9.2012.
28. Pihlajamäki, A., Membraaniteknikka - Membraanien materiaalit ja valmistus, Luentomoniste, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2010.
29. Ulbricht M., Advanced functional polymer membranes, *Polymer* **47** (2006), 2217-2262.
30. Kubota, N., Hashimoto, T., Mori, Y., Microfiltration and Ultrafiltration, in Li, Norman N., Fane, Anthony G., Ho, W.S. Winston, Matsuura, Takeshi, eds., *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Inc., USA, 2008, 101-129.
31. Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S., Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research* **43** (2009), 1489-1512.
32. Jönsson, C., Jönsson, A.-S., Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **108** (1995), 79-87.
33. ChemBlink – Online Database of Chemicals from Around the World, <http://www.chemblink.com/products/1984-06-1.htm>, 6.9.2012.
34. Carić, M. D., Milanović, S. D., Krstić, D. M., Tekić, M. N., Fouling of inorganic membranes by adsorption of whey proteins, *Journal of Membrane Science* **165** (2000), 83-88.

35. Hamza, A., Pham, V. A., Matsuura, T., Santerre, J. P., Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications, *Journal of Membrane Science* **131** (1997), 212-227.
36. Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., Fabrication of cellulose acetate-zirconia hybrid membranes for ultrafiltration applications: Performance, structure and fouling analysis, *Separation and Purification Technology* **74** (2010), 230-235.
37. Dickenson, T. C., *Filters and Filtration Handbook*, 4th ed., Elsevier Advanced Technology, Oxford, United Kingdom, 1997, s. 133-163.