



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Energiatehnoloogia instituut

**MEMBRAANPROTSESSIDE KASUTAMINE
VEETEHNOLOOGIAS**

**APPLICATION OF MEMBRANE PROCESSES IN WATER
TECHNOLOGY**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Kallo Abner

Üliõpilaskood 164700KAKB

Juhendaja: Inna Kamenev, vanemlektor

Tallinn 2021

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"1" juuni 2021

Autor: Kallo Abner

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"1" juuni 2021

Juhendaja: Inna Kamenev

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."juuni 2021

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Trapido

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Kallo Abner

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Membraanprotsesside kasutamine veetehnoloogias, mille juhendaja on Inna Kamenev,
 - 1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
 2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.
-

1. juuni 2021 (kuupäev)

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

Taltech Energiatehnoloogia instituut
LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kallo Abner 164700KAKB

Õppekava, peeriala: KAKB02/14 - Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendaja(d): vanemlektor Inna Kamenev, 56692170

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Membraanprotsesside kasutamine veetehnoloogias

(inglise keeles) Application of Membrane Processes in Water Technology

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda membraanprotsesside kasutamise võimalustega veetehnoloogias
2. Koostada kirjandusülevaade enamkasutatavate membraanprotsesside mehhanismidest ja kasutamise võimalustest

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda membraanprotsesside kasutamise võimalustega veetehnoloogias kirjanduse põhjal	15.mai 2021
2.	Koostada ülevaade mikrofiltratsiooni, ultrafiltratsiooni ja pöördosmoosi mehhanismist ja kasutamise võimalustest	21.mai 2021
3.	Kirjutada bakalaureusetöö	1.juuni 2021

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: "1." juuni 2021.a

Üliõpilane: Kallo Abner ".....".....20.....a
/allkiri/

Juhendaja: Inna Kamenev ".....".....20.....a
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido ".....".....20.....a
/allkiri/

SISUKORD

SISSEJUHATUS	7
1.VEETEHNoloogias KASUTATAVAD MEMBRAANPROTSESSID	8
1.1. Membraanprotsesside üldiseloomustus	8
1.1.1. Mikrofiltratsioon	9
1.1.2. Ultrafiltratsioon	10
1.1.3. Pöördosmoos	11
1.1.4. Nanofiltratsioon	12
1.1.5. Elektrodialüüs	12
1.2. Membraanprotsesside mehhanismid ja põhimõtted	13
1.2.1. Lahustuvus-difusiooni mudel	14
1.2.2. Sõela mudel	15
1.3. Membraanide tüübid	17
1.3.1. Sümmeetrilised membraanid	19
1.3.2. Asümmeetrilised membraanid	19
1.3.3. Metallmembraanid	19
1.3.4. Keraamilised membraanid	20
1.4. Membraanmoodulid	20
1.4.1. Plaatraammodul	21
1.4.2. Torumoodul	22
1.4.3. Õõneskiudmoodul	22
1.4.4. Spiraalmoodul	23
2. PÖÖRDOSMOOS	25
2.1. Pöördosmoosi mehhanism	26
2.1.1. Lahuse osmootne rõhk ja selle arvutamine	26
2.1.2. Permeadi voog ja selle arvutamine	27
2.2. Pöördosmoosi membraanid ja membraanmoodulid	28
2.3. Pöördosmoosiga seotud probleemid	30
2.4. Pöördosmoosi rakendused	33
2.4.1. Riimvee magestamine	34
2.4.2. Merevee magestamine	35
2.4.3. Ülipuhta vee tootmine	36
2.4.4. Reovee töötlemine	37
2.5. Pöördosmoosi kasutamine veetehnoloogias Eestis	37
3. ULTRAFILTRATSIOON	40
3.1. Ultrafiltratsiooni membraanid ja membraanmoodulid	41
3.2. Membraani saastumine ultrafiltratsioonil	43

3.3.	Ultrafiltratsiooni rakendused	44
3.3.1.	Joogivee tootmine	44
3.3.2.	Merevee magestamine	45
3.3.3.	Reovee töötlus	46
4.	MIKROFILTRATSIOON	48
4.1.	Mikrofiltratsiooni protsessi mehhanism	48
4.2.	Mikrofiltratsiooni membraanid ja membraanmoodulid	49
4.3.	Membraani saastumine	52
4.4.	Mikrofiltratsiooni rakendused	53
4.4.1.	Vee magestamine	53
4.4.2.	Raskmetallide reovee töötlemine	53
4.4.3.	Radioaktiivse reovee töötlemine	54
4.4.4.	Õlise reovee töötlemine	54
5.	JÄRELDUSED	56
	KOKKUVÕTE	58
	SUMMARY	59
	KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	60

SISSEJUHATUS

Pideva elanikkonna kasvu, suureneva veevajaduse ning veekogude hulga ja kvaliteedi vähenemise tõttu on vesi üks väärtuslikumaid ressursse maailmas. Veepuuduse probleemi aitavad vähendada nii tehnoloogia arenemine, sobivate tehniliste lahenduste ja võtete kasutamine kui ka hariduse ja sotsiaalse ettevõtluse edendamine.

Vee- ja reoveepuhastuses kasutatakse järjest enam membraanlahutusprotsesse, millega eemaldatakse saasteained füüsiliselt membraanide abil, puhastades nii töötlemist vajavat vett. Membraanprotsesside eelised paljude alternatiivsete eraldusprotsesside ees on madalam energiatarbimine, suurem saasteainete eraldustõhusus, töötlemisetappide arvu vähenemine ja parema kvaliteediga vee tootmine. Membraanid on selektiivsed barjäärid, mis võimaldavad teatud komponentide läbimist ja teiste eraldamist ning protsesside liikumapanevaks jõuks on enamasti rõhkude vahe, aga ka keemilise ja elektrilise potentsiaali ning temperatuuri gradiendid.

Membraanide väljatöötamine algas 1960. aastatel, kui valmistati esimesed suuremad pöördosmoosi tehnoloogial põhinevad vee magestamise tehased. Üha karmimate eeskirjade tulemusena järeldati, et membraantehnoloogia on kulutõhus meetod vee ja reovee puhastamiseks. Aastate jooksul on membraantehnoloogiat arendatud ja muudetud membraanide jõudlust üha paremaks ja nii on membraanprotsessid leidnud veepuhastustehnoloogias poolehoidu väga kiiresti üle kogu maailma.

Enamlevinud membraanprotsessideks on mikrofiltratsioon, ultrafiltratsioon, nanofiltratsioon, pöördosmoos ja elektrodialüüs. Neid protsesse kasutatakse merevee ja riimvee magestamiseks, joogivee tootmiseks ja erinevate tööstusvaldkondade reovee töötlemiseks. Membraanprotsesside käigus eraldatakse veest makromolekule, kolloidosakesi, orgaanilisi ja anorgaanilisi aineid, baktereid, seeni, katlakivi tekitajaid, raskmetalle, radioaktiivseid osakesi ja palju muud.

Bakalaureusetöö eesmärkideks on anda ülevaade membraantehnoloogia kohta lähemalt, samuti membraanprotsesside mehhanismidest, kasutatavate membraanide ja moodulite tüüpidest ning materjalidest, protsessi käigus tekkivatest probleemidest ja põhilistest rakenduste tendentsidest.

1.VEETEHNOLOOGIAS KASUTATAVAD MEMBRAANPROTSESSID

Käesolevas peatükis esitatakse veetehnoloogias kasutatavate membraanprotsesside – mikro-, ultra- ja nanofiltratsiooni, pöördosmoosi ning elektrodialüüsi – üldiseloostust, täpsemalt käsitletakse neid protsesse järgmistes peatükkides.

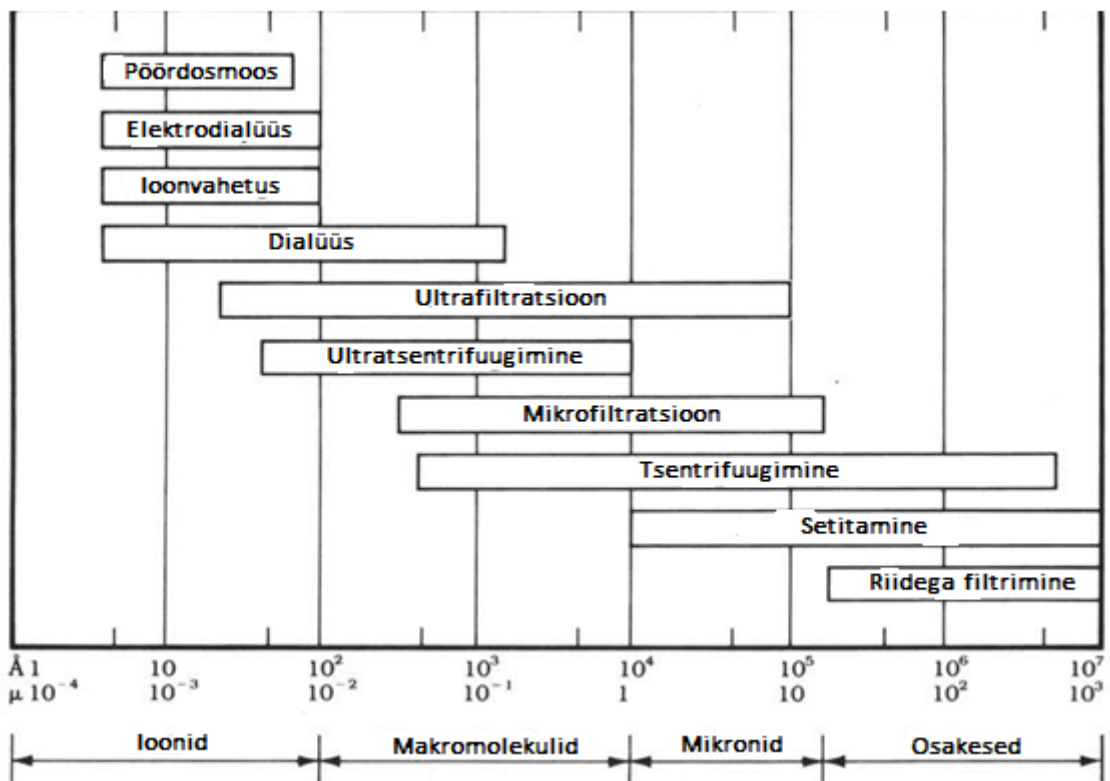
Samuti käsitletakse käesolevas peatükis membraanprotsesside mehhanisme kirjeldavaid mudeleid (lahustuvus difusiooni ja sõela mudelit) ja esitatakse ülevaade membraanidest ja membraanmoodulitest.

1.1. Membraanprotsesside üldiseloostust

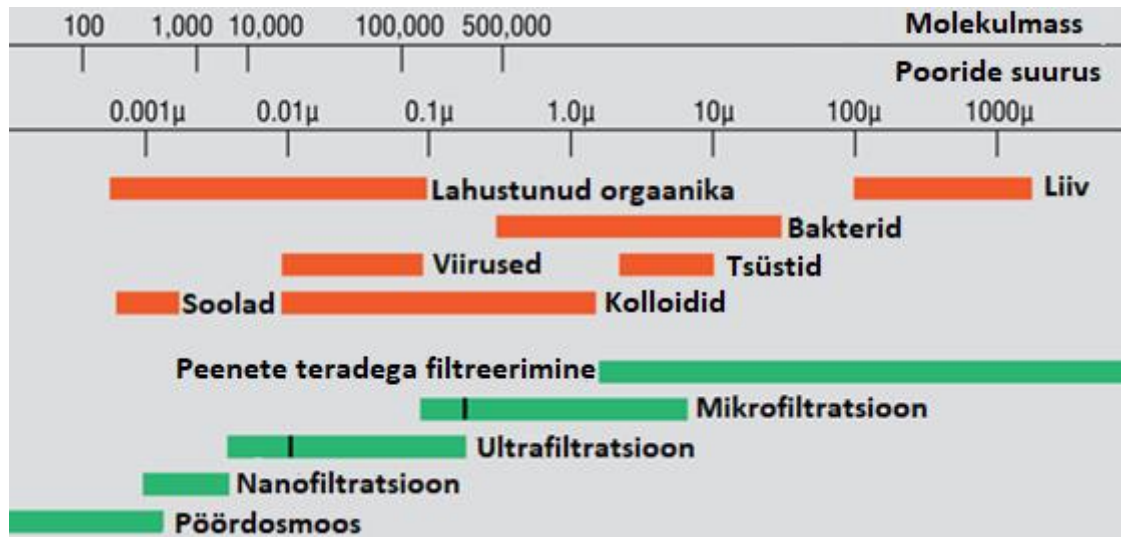
Membraaneraldusprotsessid on põhitoomingud segude lahutamiseks, mille puhul kasutatakse poolläbilaskvaid membraane, mis kontrollivad erinevate osakeste liikumise kiirust kahe faasi vahel. Membraane võib pidada selektiivseteks barjäärideks, mis eraldavad vedelikke ja mis lubavad teatud ainete läbimist ja teiste kinni pidamist. Membraanprotsesside liikumapanevaks jõuks on tavaliselt kas kontsentratsiooni, rõhu, temperatuuri või elektrilise potentsiaali vahed membraani erinevate poolte vahel. (Mai, 2013)

Üks membraanprotsesside eeliseid on see, et eraldusprotsess toimub füüsikaliste jõudude tulemusena. Enamasti toimub protsess ilma faasimuutusteta ja kemikaalide lisamiseta. Kuna membraanprotsesse on võimalik teostada ilma kütteta, vajavad protsessid tihtipeale vähem energiat kui teised separatsiooniprotsessid nagu destillatsioon, adsorptsioon, kristallisatsioon ja muud. Pidevate tehnoloogiliste uuendustega vähendatakse membraanprotsesside tekkivaid jäätmeid (kontsentreeritud jääke) ja energiakulu, samuti pikeneb ka seadmete eluiga, paraneb nende tootlikkus ning väheneb seadmete maksumus. See on toonud kaasa olulisi uuendusi erinevate tööstusharude protsessides ja toodetes. (Drioli & Fontananova, 2004)

Põhilised tööstuslikud membraanprotsessid, mida kasutatakse veetehnoloogias, on mikrofiltratsioon, ultrafiltratsioon, nanofiltratsioon, pöördosmoos ja elektrodialüüs. Kõik need protsessid on pidevalt arenemas ja leiavad laialdast kasutust. Joonisel 1.1 on välja toodud membraanprotsesside ja teiste eraldusprotsesside kasutuspiirkonnad. Joonisel 1.2 on näidatud eraldavate osakeste molekulmassid ja membraanide pooride suurus.



Joonis 1.1 Eraldusprotsesside kasutuspiirkonnad (Reynolds & Richards, 1996)



Joonis 1.2 Membraanprotsesside membraanide poride suurused ja eraldavate osakeste molekulmassid (Membrane Technology: A Break Through in Water Treatment)

1.1.1. Mikrofiltratsioon

Mikro- ja ultrafiltratsioon on oma protsesside poolest väga sarnased. Mõlema puhul eraldatakse molekule kasutades järjest peenemate poridega membraane.

Mikrofiltratsiooniga eraldatakse kolloidosakesi, baktereid ja õliemulsioone, mille suurus jääb vahemikku 0,1-10 μm . Liikumapanevaks jõuks on rõhkude vahe ning vood, mis läbivad membraane on enamasti suured. Mikrofiltratsiooni kasutatakse reovee töötlemisel raskmetallide ja radioaktiivsete osade eemaldamiseks, mürgiste komponentide eemaldamiseks joogiveest, ülipuhta vee tootmiseks elektroonikatööstuses ja teistes protsessides. (Mai, 2013)



Joonis 1.3 Mikrofiltratsiooniseade (Microfiltration System)

1.1.2. Ultrafiltratsioon

Ultrafiltratsiooni membraane kasutatakse makromolekulide, proteiinide, kolloidide ja emulsioonide eraldamiseks veest, mille suurus on vähem kui 100 nm. Ultrafiltratsiooni membraane käsitletakse rohkem selle järgi, mis molekulmassiga molekule membraanid eraldavad kui mis suurusega membraani poorid on. Liikumapanevaks jõuks on rõhkude vahe ja osakeste eraldamiseks, mille molaarmassid on vahemikus 1-1000 kg/mol, rakendatakse töö rõhku kuni 1 MPa. Lahustunud ained ja suspendeeritud tahked ained eraldatakse, samal ajal kui vesi ja madala molaarmassiga osakesed läbivad membraani. Ultrafiltratsiooni kasutatakse reovee töötlemiseks, raskmetallide eraldamiseks, joogivee tootmiseks ja väärtuslike saasteainete utiliseerimiseks reoveest. (Mai, 2013)



Joonis 1.4 Ultrafiltratsiooniseade (Ultrafiltration Membrane Systems)

1.1.3. Pöördosmoos

Pöördosmoosi protsessi mehhanism on üsna erinev. Mikro- ja ultrafiltratsiooni membraanidega võrreldes on pöördosmoosi membraanid tihedad membraanid, millel puuduvad eristatavad poorid. Poorid on küll olemas, aga need on nii väikesed, et nad on vahemikus 3-5 Å, mis tähendab, et nad jäävad membraani moodustavate polümeerahelate soojusliikumise vahemikku. Pöördosmoosi membraanide transpordimehhanismi kirjeldab lahuse difusioonimudel. Selle mudeli kohaselt imuvad membraani lahustunud ained, mis lahustuvad membraanimaterjalis ja difundeeruvad seejärel läbi membraani. Eraldamine toimub erinevate lahustuvate ainete lahustuvuse ja liikuvuse tõttu läbi membraani. Töörõhud jäävad enamasti 20-80 MPa vahemikku. Pöördosmoosiga eraldatakse lahustunud aineid ja tahkeid aineid nagu soolad ja orgaanika, samuti ühevalentsed ioonid. Osakeste molaarmass jääb alla 350 g/mol. (Baker, 2012; Malaeb & Ayoub, 2011)



Joonis 1.5 Pöördosmoosiseade (High-Flow Reverse Osmosis System)

Pöördosmoosi kasutatakse kõige rohkem joogivee tootmiseks mereveest või riimveest, eemaldades soolad ja muud lahustunud ained. Pöördosmoosi kasutatakse ka ülipuhta vee tootmisel elektroonikatööstuses ja reovee töötlemisel. Pöördosmoosi saab kombineerida ka ultrafiltratsiooni, aurustamise, destilleerimise ja muude eraldamismeetoditega, mille tulemusena saab väga tõhusaid ja selektiivseid eraldusprotsesse. Pöördosmoosi tehnoloogia on väga kasulik ja seda saab efektiivselt kasutada mitmetes tööstuslikes valdkondades osakeste eemaldamiseks. Pöördosmoosi membraanrakenduste laienemine erinevatesse valdkondadesse on edendanud sobiva membraanimaterjali kujundamist, võttes arvesse keemilist struktuuri ja stabiilsust, membraani konfiguratsiooni ja valmistamise lihtsust. (Mai, 2013; Li et al., 2008)

1.1.4. Nanofiltratsioon

Nanofiltratsioon on pöördosmoosist tulenev rõhul põhinev membraanprotsess, mille käigus eraldatakse osakesi, mille molaarmass on vahemikus 350-1000 g/mol. Kasutatavad rõhud on madalamad kui pöördosmoosi protsessis. Nanofiltratsiooni kasutatakse kõige rohkem vee magedamisel, pinna- ja magevee pehendamisel (polüvalentse katiooni eemaldamine) ning reovee töötlemisel, kus on vaja värvaineid vähendada ning looduslikku ja sünteetilist orgaanikat eraldada. (Arola et al., 2021; Mai, 2013)



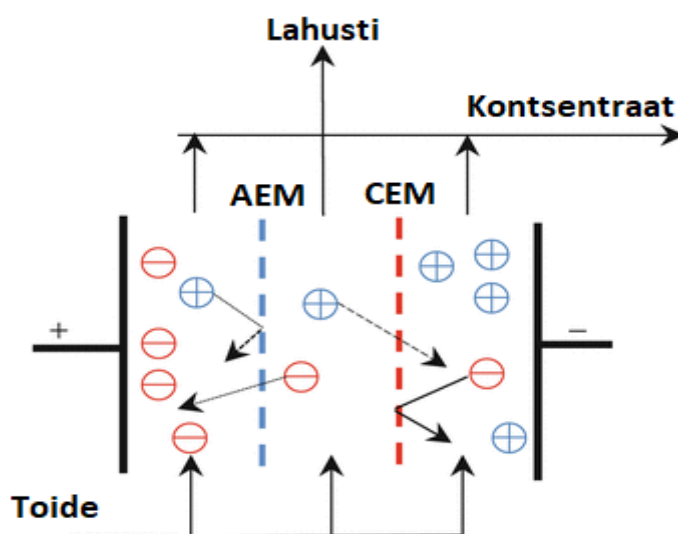
Joonis 1.6 Nanofiltratsiooniseade vee pehendamise jaoks (Nanofiltration System For Water Softening)

1.1.5. Elektrodialüüs

Elektrodialüüs on membraanprotsess, kus kasutatakse laetud membraane ionide eraldamiseks vesilahustest, kus liikumapanevaks jõuks on elektriliste potentsiaalide vahe. Elektrodialüüsi korral on võimalik kasutada mitmetest paralleelsetest membraanidest koosnevat paketti, kus üksteise peale on vaheldumisi asetatud sadu anioon- ja kationmembraanide paare.

Elektrodialüüsi puhul läbib vedelik kahe elektroodi vahel asuvat anioon- ja kationmembraanide paketti, katioonid liiguvad katoodi poole ja anioonid liiguvad anoodi poole, olenevalt membraanist toimub kas anioonide või kationide läbikanne ja selle tulemusena toimub kas ionide kontsentreerimine või lahjenemine. Elektrodialüüs võib olla kallis ning, kui toitevesi sisaldab metalle või kindlaid soolaid, tuleb vett ka eelnevalt töödelda. Membraanide saastumist põhjustavad orgaanika ja anorgaaniliste

ainete sadestumine, samuti tekitab probleemi kontsentratsioonipolarisatsioon. Kontsentratsioonipolarisatsiooni põhjustab ionide kontsentratsiooni suurenemine ühel pool membraani ja vähenemine teisel pool, kuid seda on võimalik vähendada voolu suurendamisega, takistite lisamisega ning voolutiheduste piiramisega. Peamiselt rakendatakse elektrodialüüsi madala mineraalainesisaldusega riimvee magestamiseks, vee pehmemdamiseks ja joogivee tootmiseks. Elektrodialüüsiga on võimalik magestada kolloidseid ja orgaanilisi lahuseid, mistõttu kasutatakse elektrodialüüsi vähemal määral ka toidutööstuses vadaku deioniseerimiseks ja reovee töötlemiseks. Suuremahulistest tehastest kulub energiat 5-7 kWh umbkaudu iga 3800 liitri vee magestamisele elektrodialüüsiga 1000 ppm lahustunud tahkete ainete eemaldamise kohta. (Degremont, 1991; Cheremisinoff, 2001)



Joonis 1.7 Elektrodialüüsi skeem (Mahmoudi, 2016):

AEM - anioonidele läbitav membraan, *CEM* - kationidele läbitav membraan

1.2. Membraanprotsesside mehhanismid ja põhimõtted

Membraanide kõige olulisem omadus on nende võime kontrollida vee ja lahustunud ainete läbilaskvust. Membraanprotsesside mehhanismi kirjeldamiseks kasutatakse kahte mudelit:

- nn sõela mudelit,
- lahustuvus-difusiooni mudelit.

Sõela mudelit kasutatakse kirjeldamiseks poorsetes membraanides toimuvat protsessi: nimelt liigub permeaat rõhu toimel läbi membraani väikeste pooride. Eraldamine toimub

vastavalt membraani pooride suurusele, nii et permeaat liigub läbi membraani pooride, aga retentaat mitte. Lahustuvus-difusiooni mudelit kasutatakse tihedates membraanides toimuva protsessi mehhanismi kirjeldamiseks, nimelt massiülekanne teel membraani pinnale kantud aine lahustub membraani pinnal, seejärel difundeerub läbi membraani ning siis desorbeerub teisel pool membraani. Eraldamine toimub ainete erinevate lahustuvuse ja difusiooni kiiruse tõttu. (Baker, 2012)

Kahe mudeli erinevus seisneb pooride suhtelises suuruses ja püsivuses. Lahustuvus-difusiooni mudeli membraanides on poorid polümeermolekulide vahelised väikesed alad, mis on põhjustatud polümeermolekulide soojusliikumisest. Need poorid ilmnevad siis, kui aine voog liigub läbi membraani. Sõela mudeli puhul on membraani poorid suhteliselt suured ja fikseeritud, nad ei muuda oma asendit ega mahtu, kui voog läbib membraani.

Keskmist pooride läbimõõtu membraanis on otseselt raske mõõta ja sageli tuleb läbimõõtu hinnata membraani läbivate molekulide suuruste põhjal või mõne teise tehnika järgi. Mikro- ja ultrafiltratsioon toimuvad sõela mudeli läbi, sest nendes protsessides kasutatavad membraanid on mikropoorsed ja pooride suurus on suurem kui 10-15 Å. Pöördosmoosi ja pervaporisatsiooni membraanidel on tihe selektiivne polümeerikiht. Vood läbi nende membraanide on palju väiksemad kui läbi mikropoorsete membraanide. Lahustuvus-difusioon mudeli membraanide pooride suurus on vahemikus 5-10 Å. (Baker, 2012)

1.2.1. Lahustuvus-difusiooni mudel

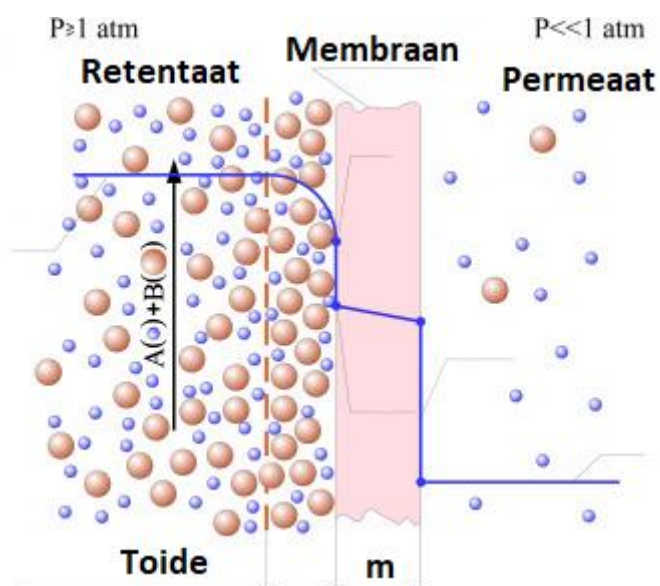
Lahustuvus-difusiooni mudeli puhul toimub transport difusiooni teel. Membraani läbiv osake peab kõigepealt lahustuma membraani materjalis. Mudeli puhul eeldatakse, et toite ja permeaadi keemilised potentsiaalid on tasakaalus membraani pindadel, et oleks võimalik arvutada õigete valemitega keemiline potentsiaal vedeliku ja membraani piiril. Selline põhimõte on tähtsam tihedate membraanide puhul, millel puuduvad loomupärased poorid. (Membrane technology, 2021)

Lahustuvus-difusiooni mudelit kasutatakse pöördosmoosi, pervaporisatsiooni ja gaaside permeatsiooni korral. Nende protsesside teostamisel kasutatakse tihedaid membraane. Pöördosmoosi korral kasutatakse vee eraldamiseks soola lahustest suurt rõhu erinevust kogu membraani ulatuses. Pervaporisatsiooni puhul eraldab membraan vedela toitalahuse permeaadi aurust. Rõhu vahe membraani ulatuses on väike, protsessi viib läbi aururõhu erinevus toitalahuse ja permeaadi auru madala osarõhu vahel. Rõhu,

temperatuuri ja koostiste erinevused mõlemal pool membraani määravad ära difundeeriva aine kontsentratsiooni membraani pinnal tasakaalus vedelikuga. (Baker, 2012)

Võimsate arvutitega on võimalik välja arvutada soojusliikumise poolt põhjustatud polümeerahelate vaheliste alade ehk pooride kõikumisi. Üksikute polümeerimolekulide asendi muutust on võimalik arvutada piisavalt lühikeste intervallidega, mis kujutaksid normaalset soojusliikumist. Kui asetada läbitungiv molekul vaba alaga polümeerahelate vahele, saab ka molekuli liikumist arvutada. Korrates neid arvutusi mitmeid kordi ja arvutades molekuli poolt läbitud vahemaa keskmise pikkuse, saab arvutada difusioonikoefitsendi. (Baker, 2012)

Molekulaardünaamika simulatsioonid võimaldavad näha ka üleminekut lahustuv-difusiooni mudelilt sõela mudelile. Kui mikroõõnsused suurenevad, muutub transpordi mehhanism difusioonilt sõela mudeli mehhanismile. Püsivad poorid tekivad, kui mikroaugud on suurema läbimõõduga kui 5-10 Å. (Baker, 2012)



Joonis 1.8 Lahustuvus-difusiooni mudel (Klinov et al., 2017):

P - rõhud, m - membraani paksus.

1.2.2. Sõela mudel

Transport läbi pooride toimub konvektiivselt, mis tähendab, et poorid peavad olema väiksemad kui kahe eraldi osakese läbimõõt. Selliseid membraane kasutatakse kolloidide, makromolekulide ja bakterite eraldamiseks mikro- ja ultrafiltratsiooni

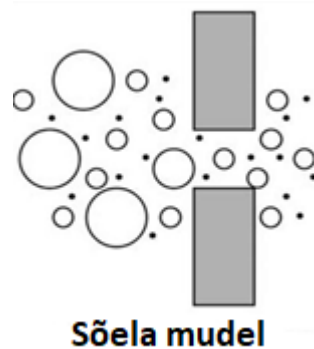
protsessides. Filtreerimise käigus tekib membraani pinnale eraldatud osakestest mass, mis ummistab membraani. Ummistust saab vähendada ristvoolu filtreerimisega, mille puhul tekib tangentsiaalpinge membraani pinnal, mis eemaldab tekkinud massi. (Membrane technology, 2021)

Massiläbikande kirjeldamiseks mikropoorsetes membraanides pole välja arendatud ühtegi kindlalt teooriat. Kuigi paljud mikropoorset membraanid erinevad pooride struktuuri ja eraldamismehhanismi poolest, on neil osakeste eraldusvõime lähedane. Osad membraanid eraldavad osakesi molekulaarsõelumise teel. Atsetaatselluloosi ja nitrotselluloosi membraan on mahtfilter, mis adsorptsiooni teel koondab osakesi membraani sisemusse. Laiendatud killega membraan püüab osakesi nii molekulaarsõelumise kui adsorptsiooni teel. Membraani materjalid võivad olla hüdrofoobsed ja madala pinnaenergiaga materjalid nagu polüetüleen ja polüsulfoon või hüdrofiilsed materjalid nagu tselluloosatsetaat, mille pinnal on tihti laenguga osakesi. (Baker, 2012)

Mikropoorsete membraanide keerukuse iseloomustamiseks kasutatavad parameetrid on samuti puudulikud. Membraani poorsus (ϵ) on membraani pooride mahu (vaba mahu) suhe membraani kogumahtu. Tüüpiliste mikropoorsete membraanide keskmine poorsus on vahemikus 0,3-0,7. Poorsust on võimalik leida kaaludes membraani enne ja pärast pooride täitmist inertse vedelikuga. Kuna membraani poorsus võib erineda membraani ulatuses, tuleb keskmist poorsust käsitleda ettevaatlikult. (Baker, 2012)

Membraani käänulisus (τ) peegeldab keskmise poori pikkust võrreldes membraani paksusega. Täisnurga all olevad membraani silindriliste pooride käänulisus on 1, mis tähendab, et pooride keskmine pikkus on membraani paksus. Tavaliselt on poorid pisut looklevad membraani sees, nii et nende käänulisus on vahemikus 1,5-2,5. (Baker, 2012)

Kõige tähtsam omadus, mis iseloomustab mikropoorseid membraane on pooride läbimõõt. Kuigi mikropoorseid membraane kirjeldatakse tavaliselt ühe poori läbimõõdu järgi, sisaldavad enamused membraane poore erinevates suurustes. Näiteks ultrafiltratsiooni puhul võetakse poori läbimõõt keskmisena, samal ajal kui mikrofiltratsiooni korral defineeritakse poori läbimõõtu suuruselt suurima osakese järgi, mis on suuteline läbima membraani. Nominaalne pooride läbimõõt võib seega olla 5-10 korda väiksem, kui näiline läbimõõt, mis põhineb otsesel membraani mikroskoopilisel läbivaatusel. (Baker, 2012)



Söela mudel

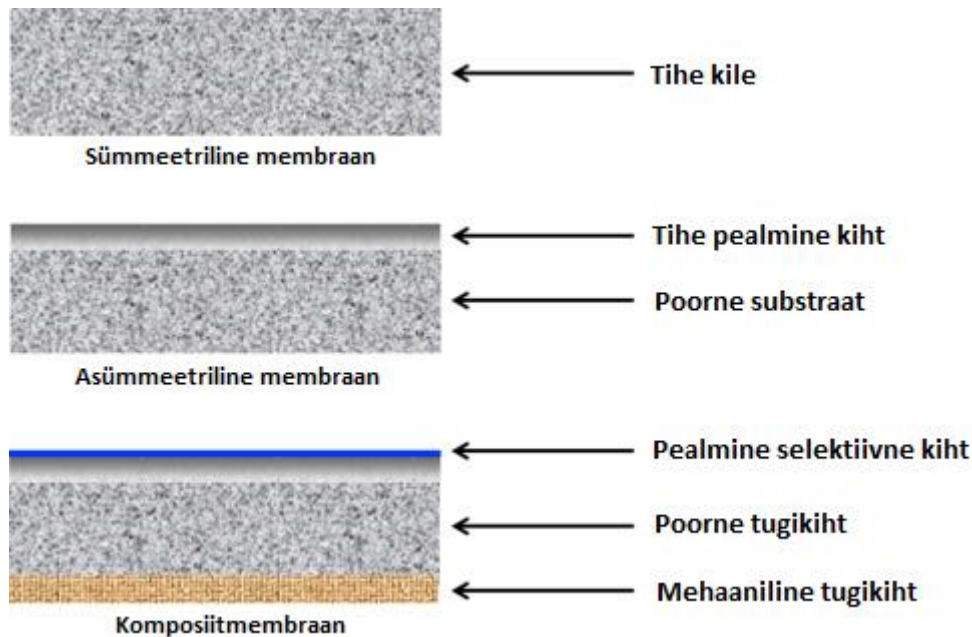
Joonis 1.9 Söela mudel (Baker, 2004)

1.3. Membraanide tüübid

Membraanid on tavaliselt kas sümmeetrilised ehk isotroopsed või asümmeetrilised ehk anisotroopsed. Sümmeetrilised membraanid on membraani ristlõikes ühtlase koostise ja füüsikalise iseloomuga, asümmeetriliste membraanide nagu komposiitmembraanide kihid erinevad struktuuri või keemilise koostise poolest. (Sagle & Freeman, 2004) Tabelis 1.1 on toodud erinevates membraanprotsessides kasutatavad membraanide tüübid.

Tabel 1.1 Membraanide tüübid (Cheremisinoff, 2001)

Membranprotsess	Membraani tüüp	Liikumapanev jõud	Mehhanism
Mikrofiltratsioon	Sümmeetriline mikropoorne membraan (0,02-10 μm)	Rõhk (1-5 atm)	Söelumine
Ultrafiltratsioon	Asümmeetriline mikropoorne membraan (1-20 nm)	Rõhk (2-10 atm)	Söelumine
Nanofiltratsioon	Asümmeetriline mikropoorne membraan (0,01-5 nm)	Rõhk (5-50 atm)	Söelumine
Pöördosmoos	Asümmeetriline membraan, millel on homogeenne pealmine kiht ja mikropoorne tugi	Rõhk, (10-100 atm)	Lahustuvus-difusioon
Elektrodialüüs	Elektrostaatiliselt laetud membraan	Elektriline potentsiaal	Elektrostaatiline difusioon



Joonis 1.10 Membraantüüpide struktuurid. (Sarp & Hilal, 2018)

Enamik pöördosmoosi ning mikro-, ultra-, ja nanofiltratsiooni membraanid on valmistatud sünteetilisest orgaanilistest polümeeridest. Membraanid võivad olla valmistatud ka anorgaanilistest materjalidest nagu keraamika või metallid. Keraamilised membraanid on mikropoorsed, termiliselt stabiilsed ja keemiliselt vastupidavad, kuid nad on mehaaniliselt haprad ja maksavad palju. Neid kasutatakse rohkesti mikrofiltratsiooni puhul. Metallmembraanid on sageli valmistatud roostevabast terasest ja võivad olla väga peene poorsusega. Neid kasutatakse põhiliselt gaaside eraldamisel, aga neid võidakse kasutada ka vee filtreerimiseks kõrgetel temperatuuridel. (Li et al., 2008) Tabelis 1.2 on näidatud membraanprotsessides kasutusel olevad põhilised membraanide materjalid.

Tabel 1.2 Membraanide materjalid (Cheremisinoff, 2001)

Membraanprotsess	Membraanide materjalid	Polaarsus
Mikrofiltratsioon	Polüpropüleen Polüetüleen Polükarbonaat Keraamiline	- Mittepolaarne Mittepolaarne Mittepolaarne
Ultrafiltratsioon	Polüsulfoon Dünell Tselluloosatsetaat	Mittepolaarne Mittepolaarne Mittepolaarne
Nanofiltratsioon	Polüvinülideenfluoriid	Polaarne
Pöördosmoos	Tselluloosatsetaat Polüamiid Nailon	Polaarne Polaarne Polaarne
Elektrodialüüs	Stüreen/vinüülpüridiin Divinüülbenseen	- -

1.3.1. Sümmeetrilised membraanid

Membraane, mille füüsikaline või keemiline struktuur on kogu membraanis ühesugune, nimetatakse sümmeetrilisteks membraanideks. Sümmeetrilised või isotroopsed membraanid võivad olla kas poorsed või mittepoorsed. Kui membraani pooride suurus on äärmiselt suur võrreldes permeaadi osakestega ning kui membraani ja permeaadi vastastikmõjud on tühised, kutsutakse sellist membraani poorseks membraaniks. Selliseid membraane kasutatakse tavaliselt ultra- ja mikrofiltratsiooni korral, sest neid membraane läbiv voog on palju suurem kui mittepoorseid membraane läbiv voog. Läbilaskvuse ja eraldumise omadusi reguleerib füüsikaline struktuur. Membraane, millel on väga väikesed poorid nagu näiteks polümeermembraanide ahelate vahelised molekulaarsed vahed, kutsutakse mittepoorseteks membraanideks. Selliseid membraane kasutatakse laboratoorsetes töodes membraani omaduste kirjeldamiseks. (Uragami, 2017)

1.3.2. Asümmeetrilised membraanid

Membraane, milles füüsikaline või keemiline struktuur on erinev membraani paksuse suunas, nimetatakse asümmeetrilisteks membraanideks. Asümmeetrilistel või anisotroopsetel membraanidel on tihe selektiivne kiht, mille paksus on 100-150 µm ja mis toetub palju paksemale, hästi läbilaskvale mikropoorsele substraadile ning kihid koosnevad samast polümeerist. Membraane, mille kihid on valmistatud erinevatest polümeeridest, nimetatakse komposiitmembraanideks. Õhukese selektiivse kihi tõttu on membraani läbivad vood suured. Tihe pealne kiht teostab eraldamise, mikropoorne substraat käitub toena ja tagab vajaliku tugevuse. Komposiitmembraanide paindlikkus on parem, sest kihid on moodustunud erinevatest polümeeridest. Tihe aktiivne kiht valmistatakse polümeerisatsiooni või katmise teel. (Uragami, 2017)

1.3.3. Metallmembraanid

Metallmembraane, eriti pallaadiumi põhiseid, kasutatakse vesiniku eraldamiseks. Põhilisteks probleemideks on aga membraanide suur maksumus ja kõrgete töötemperatuuride kasutamine. Läbimurdena avastati, et pallaadiumi ja hõbe sulamist membraanid ei näidanud vesiniku murenemist isegi kui neid kasutati toatemperatuuril. Hiljem on hakatud kasutama pallaadium-vask ning pallaadium-kuld sulameid, mis on rohkem vastupidavad vesiniksulfiidi vastu. (Baker, 2012)

1.3.4. Keraamilised membraanid

Ultrafiltratsiooni ja mikrofiltratsiooni jaoks on välja töötatud anorgaanilised keraamilised membraanid, mis on valmistatud alumiiniumist, titaanist või ränioksiididest. Keraamiliste membraanide eelisteks polümeermembraanide ees on keemiline inertsus ja stabiilsus kõrgetel temperatuuridel. See stabiilsus muudab keraamilised mikrofiltratsiooni ja ultrafiltratsiooni membraanid eriti sobivaks toiduainete-, biotehnoloogia- ja farmaatsiatööstuste jaoks, kus membraanid vajavad korduvat aursteriliseerimist ja puhastamist agressiivsete lahustega. Mikro- ja ultrafiltratsiooni keraamiliste membraanide pooride läbimõõdud on vahemikus 0,01 kuni 10 µm, sellised membraanid valmistatakse tavaliselt paagutamiseega. Teisi tehnikaid, eriti sool-geel-meetodit, kasutatakse membraanide valmistamiseks, mille poorid on vahemikus 10-100 A. (Baker, 2012)

1.4. Membraanmoodulid

Membraaneraldusprotsessid vajavad töötamiseks väga membraanide pindala. Maksumuse ja membraanide mahu vähendamiseks, moodustati niinimetatud membraanmoodulid, mis hoiavad endas membraane suure pindalana antud ruumala kohta. Membraanmoodulite ülesanneteks peamiselt ongi membraani endas hoidmine, toetamine ning toite, permeaadi ja retentaadi voogude juhtimine.

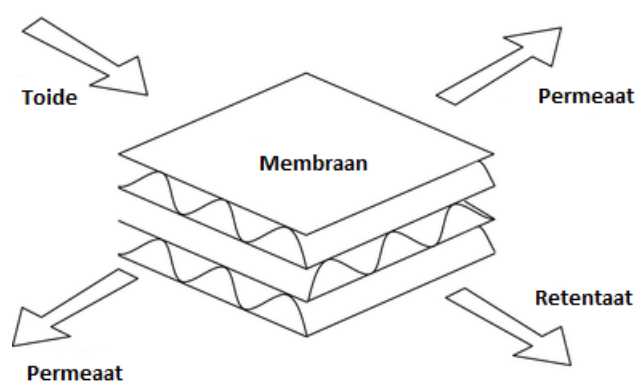
Esimesed membraanmoodulid olid plaatraammoodulid. Samal ajal arendati välja ka torumoodulid, kus 1-3 cm läbimõõduga torukujulised membraanid paigutati poorsesse torust kesta. Kuigi mõlemaid disaine kasutatakse senini, on need suures osas asendatud õõneskiud- ja spiraalmoodulitega. Tavalises membraaniseadmes võib olla nii üks moodul kui ka mitu moodulit, mida saab ühendada järjestikku või paralleelselt. Erinevaid moodultüpe kasutatakse erinevate membraanprotsesside jaoks. Olulisteks teguriteks mooduli valikul on töökindlus, stabiilsus, membraanide eluiga ja saastumine, mehaaniline tugevus ning kindlasti ka maksumus. (Baker, 2012) Tabelis 1.3 on toodud välja rohkem kasutatavate moodultüüpide võrdlused.

Tabel 1.3 Membraanmoodulite võrdlus (Cheremisinoff, 2001)

Parameetrid	Moodul		
	Torukujuline	Spiraal	Õõneskiud
Eripind, m ² /m ³	300	1000	15000
Sisemine läbimõõt, mm	20-50	4-20	0,5-2
Toite vooluhulk, l/m ² -päevas	300-1000	300-1000	30-100
Tootlus, m ³ /m ³ membraani kohta päevas	100-1000	300-1000	450-1500
Eeltöötuse vajadus	Väike	Keskmine	Suur
Ummistumise ulatus	Väike	Keskmine	Suur
Mehaaniline puhastus	Võimalik	Ei ole võimalik	Ei ole võimalik
Keemiline puhastus	Võimalik	Võimalik	Võimalik

1.4.1. Plaatraammoodul

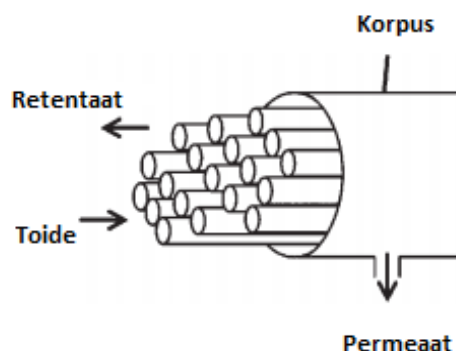
Plaatraammooduleid kasutatakse enamasti elektrodialüüsi ja pervaporisatsiooni jaoks, vähemal määral ka pöördosmoosi ja ultrafiltratsiooni jaoks, kus toitelahus on väga saastunud. Plaatraammoodul on mitmeosaline, ta koosneb survestatud etteande- ja permeaadikambritest. Kahe tugiplaadi vahel on õhukesed membraanid. Toide surutakse rõhu all üle membraani pinna, lahusti läbib membraani, siseneb kanalisse, voolab väljumisavani ja jõuab kogumiskollektorisse. Plaatraammoodulit saab rakendada kahte moodi: järjestikku ja virnana. Järjestikku paikneval moodulil ei ole küll suurt membraankihi tihedust, aga seda saab hõlpsasti rakendada rohkelt suspendeeritud osakestega toitevee jaoks. Virna laotud moodulil saab olla kõrge membraankihi tihedus, sest plaadid on horisontaalselt kuhjatud üksteise peale. Virna kuju kasutatakse üldiselt ristvoolude puhul. (Uragami, 2017)



Joonis 1.11 Plaatraammoodul (Balster, 2016)

1.4.2. Torumoodul

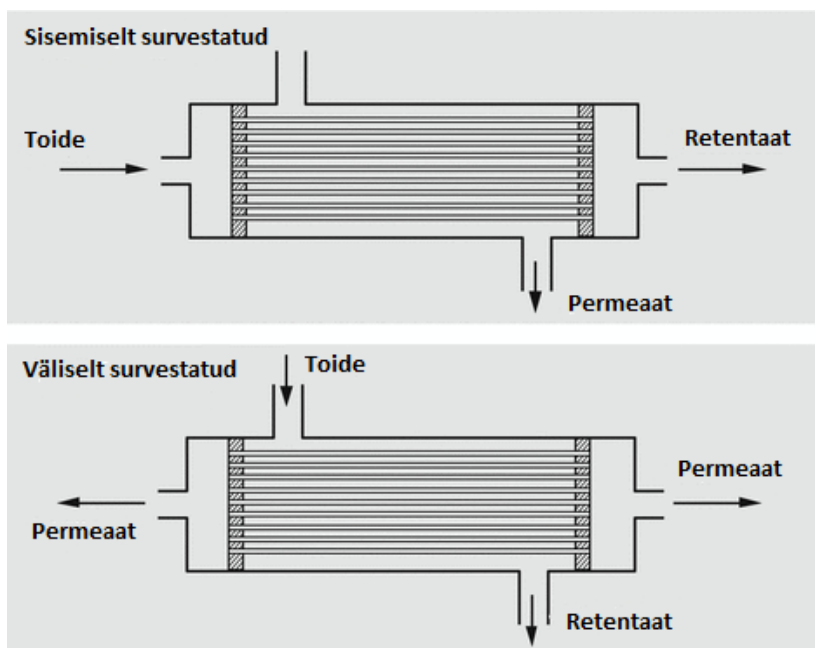
Torumoduleid kasutatakse enamasti ultrafiltratsiooni jaoks, sest hea vedeliku hüdrodünaamika tõttu on membraani saastumus väike. Torukujulisi mooduleid valmistatakse tavaliselt keraamiliste või roostevabast terasest torumembraanidega. Tüüpilises torukujulises membraansüsteemis on mitu torumoodulit paigutatud järjestikku, iga moodul sisaldab mitmeid väiksemaid torusid. Igast torust eemaldatakse permeaat, mis suunatakse kollektorisse. Väiksema toru sisemine läbimõõt on 3-5 mm. Pealne kiht on kaetud keraamilise või roostevabast terasest toe peale. (Uragami, 2017)



Joonis 1.12 Torumoodul (Uragami, 2017)

1.4.3. Õõneskiudmoodul

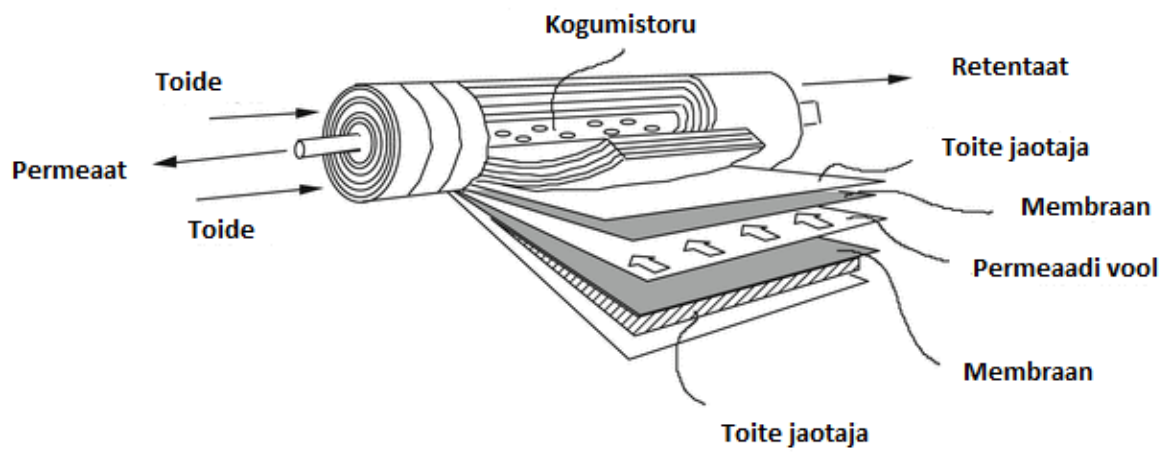
Õõneskiudmoodulid on eraldamisprotsessides laialdaselt kasutuses. Moodul on valmistatud torukujulises korpuses, mille sees on kimbuna sadu kuni tuhandeid kiude, mille sisemine läbimõõt on vähem kui 1 mm. Mooduli mõlemas otsas võib paikneda membraanielement. Sisemiselt survestatud mooduli puhul tarnitakse toitelahus õõnsate kiudude sisemusse ja filtreeritakse membraani sisemusest välja. Kontsentratsioonipolarisatsiooni saab hoida madalana, aga on vaja korralike töötingimusi, muidu võib esineda ummistumist ja suurt rõhukadu. Väliselt survestatud mooduli korral tarnitakse toitevesi õõnsate kiudude välisküljele ja filtreeritakse membraani välisküljelt membraani sisemusse. Väliselt survestatud tüübi korral on raske hoida membraani pinnal suurt voolu. Kuna mikro- ja ultrafiltratsiooni puhul on võimalik kasutada tagasi- ja õhupesu, sobib selline variant toite jaoks, milles on palju suspendeeritud osakesi. Väliselt survestatud moodulit kasutatakse vertikaalsete konfiguratsioonide puhul. (Uragami, 2017)



Joonis 1.13 Sisemiselt ja väliselt survestatud õõneskiudmoodulid (Balster, 2016)

1.4.4. Spiraalmoodul

Spiraalselt keeratud membraanid on tihedalt kokku pakitud filterkeskkonnaks, kus lamedakujuline läbilaskev membraan on mähitud spiraalselt ümber keskse südramiku. Membraan suletakse servadest. Vesi siseneb membraanmoodulisse ühest otsast ja filtreerimine toimub mooduli sisemuses. Olenevalt konfiguratsioonist, võidakse permeaati koguda kas mooduli teisest otsast või samast otsast, kuhu sisenes toide. Selliseid mooduleid on võimalik kasutada paralleelselt ja järjestikku ning need on paigutatud korpuste sisse. Voolu tekitamiseks kasutatakse enne süsteemi pumpa. Retentaadi ja moodulis tekkiva rõhu jaoks kasutatakse vasturõhuklappi. Selliseid mooduleid kasutatakse nii mikro-, ultra- ja nanofiltratsiooni kui ka pöördosmoosi puhul. (Uragami, 2017)



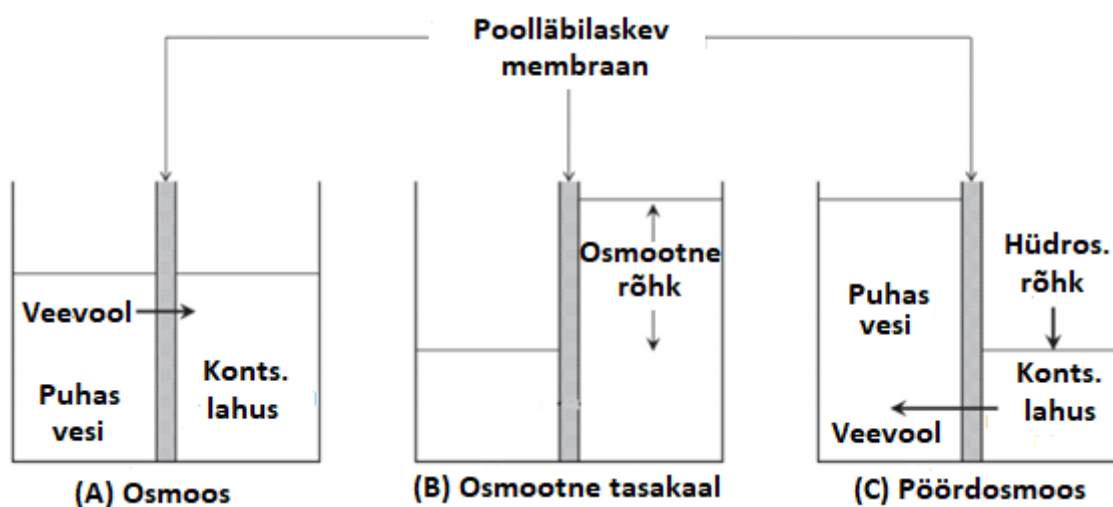
Joonis 1.14 Spiraalmoodul (Balster, 2016)

2. PÖÖRDOSMOOS

Pöördosmoosi protsessi aluseks on osmoos. Osmoosi korral on tegemist lahusti voolamisega läbi poolläbilaskva membraani puhtast lahustist kontsentreeritud lahusesse, et kontsentratsioonid membraani mõlemal pool võrdsustuksid. Puhas lahusti on madala molaarmassiga ja difundeerub läbi membraani lahustunud aine kontsentreeritud lahusesse. Kuna lahusti ja lahustunud aine kontsentratsioonid on erinevad, siis tekib mõlemal pool membraani niinimetatud osmootne rõhk, et ainete kontsentratsioone võrdsustada ehk tekib tasakaal ja lahusti ei voola enam läbi membraani. Osmootset rõhku mõjutavad lahuse omadused. Mida suurem on rõhk kontsentreeritud lahuse poolel, seda aeglasem on lahusti vool lahusesse.

Pöördosmoos on vastupidine protsess osmoosile, see tekib, kui rõhkude vahe on vastupidine ehk rõhk kontsentreeritud lahuse poolel on suurem osmootsest rõhust. Sel juhul liigub lahusti kontsentreeritud lahusest läbi membraani puhtasse lahustisse, samal ajal kui soolad kontsentreeruvad membraani pinnale. (Basile et al., 2015)

Pöördosmoosi protsess muutus tööstuslikult võimalikuks ja praktiliseks 1960ndatel, kui hakati tootma kõrge veevoolu ja eraldusega asümmeetrilisi tselluloosatsetaatmembraane. Sellest ajast on hakatud tootma uusi erinevaid tehnoloogilisi membraane, mida kasutatakse paljudes pöördosmoosi protsessides. Pöördosmoosi kasutatakse merevee ja riimvee magestamisel joogiveeks, reovee puhastamisel, ülipuhta vee tootmisel, vee pehendamisel, toiduainetööstustes ainete kontsenteerimiseks ja ka muudes protsessides. (Greenlee et al., 2009) Joonisel 2.1 on näidatud osmoosi ja pöördosmoosi protsessid.



Joonis 2.1 Osmoosi ja pöördosmoosi protsessid (Uragami, 2017)

2.1. Pöördosmoosi mehhanism

Pöördosmoosi protsess koosneb enamasti toitevee allikast, vee eeltöötlustest, kõrgsurvepumbast, pöördosmoosi membraanmoodulitest ning vajadusel ka järeltöötlustetappidest. Kui toitevee rõhk on suurem kui osmootne rõhk, hakkab vesi teistpidi läbi membraani difundeerima kõrgema kontsentratsiooni alalt madalama kontsentratsiooni alale. Protsessi käigus saadav puhas vesi eemaldatakse ning kontsentraat suunatakse toitevee paaki, mille tulemusena suureneb kontsentratsioon toites. Süsteemis tarnitakse pidevalt toitevett juurde, vahel muudetakse veevoogu toite või permeaadi suhtes.

Vee liikumist läbi membraani võib jagada kolme etappi: kõigepealt imendub vesi membraani pinnale, seejärel toimub difusioon läbi membraani paksuse ja viimaseks desorptsioon membraani permeaadist. Vee difundeerimise läbi membraani põhjustab veekontsentratsiooni gradient. Lahustunud tahked ained, kolloidosakesed, bakterid ja vetikad, mis on suuremad kui 0,5 µm, eemaldatakse lahustest sajaprotsendiliselt, sest nad ei suuda läbida membraani. Orgaanika ja silikaatide eraldusvõime on umbes 90%. Eraldumist mõjutavad veel osakeste molekulmass, vee pH tase ja süsteemile rakendatud rõhk. (Paul, 2004; Mai, 2013; Cheremisinoff, 2001)

2.1.1. Lahuse osmootne rõhk ja selle arvutamine

Ideaalse lahuse jaoks, kus toimub soolaioonide täielik dissotsiatsioon, määratletakse osmootne rõhk järgmiselt (Osmotic pressure, 2021):

$$\pi = CRT \quad (2.1)$$

kus π - osmootne rõhk, atm,
 C - soolaioonide kontsentratsioon,
 R - universaalne gaasikonstant, $82,057 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{atm}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$,
 T - lahuse temperatuur, K.

Van't Hoffi võrrand lahjendatud vesilahuste korral (Geankoplis, 2003):

$$\pi = \frac{n}{V_m} RT \quad (2.2)$$

kus n - lahustunud aine moolide arv, kmol,
 V_m - puhta lahusti maht, milles on n mooli ainet, m^3 .

Lahuse omadustest sõltuvalt kasutatakse osmootse rõhu arvutamiseks lahjade lahuste korral (Geankoplis, 2003):

$$\pi = \phi v \frac{n}{V} RT \quad (2.3)$$

kus ϕ - koefitsient, mis sõltub ainest ja tema kontsentratsioonist,
 v - ühest molekulist tekkinud moolide arv.

Soolade segu lahuse jaoks kasutatakse empiirilist valemit (Geankoplis, 2003):

$$\pi = 0076T \sum m_i \quad (2.4)$$

kus $\sum m_i$ - kõigi lahustunud ionide ja mitteioonsete ainete molaalsuste summa.

2.1.2. Permeaadi voog ja selle arvutamine

Permeaadi voogu ehk produkti kulu membraani pindalaühiku kohta mõjutavad kõige enam membraani omadused ja süsteemi parameetrid. Permeaadivoog pöördosmoosi ajal väheneb pöörduvuse ja membraani saastumise tõttu kiiresti, mis mõjutab oluliselt protsessi efektiivsust. Peamised permeaadi voo mõjutajad on kontsentratsioonipolariseerumine (s.o lahustunud aine kogunemine) ja saastumine (nt mikroobide adhesioon, geelikihhi moodustumine, tahke aine adhesioon) membraani pinnal. (Basile et al., 2015)

Difusiooni mudeli järgi avaldub lahusti voog läbi membraani avaldub võrrandina (Geankoplis, 2003):

$$N_w = \frac{P_w}{L_m} (\Delta P - \Delta \pi) = A_w (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.5)$$

kus N_w - solvendi (vee) voog läbi membraani, kg/(s·m²),
 P_w - läbitavus, kg/(s·m·atm),
 L_m - membraani paksus, m,
 A_w - membraani solvendi läbivuse konstant kg/(s·m² ·atm),
 $\Delta P = P_1 - P_2$ - toite ja permeaadi poolsete hüdrostaatiliste rõhkude diferents, atm,
 $\Delta \pi = \pi_1 - \pi_2$ - toite ja permeaadi osmootse rõhudiferents, atm.

Lahustunud aine voog läbi membraani (Geankoplis, 2003):

$$N_s = \frac{D_s K_s}{L_m} (c_1 - c_2) = A_s (c_1 - c_2) \quad (2.6)$$

kus N_s - soola voog läbi membraani, $\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$,
 D_s - soola difusioonikonstant membraanis (m^2/s),
 $K_s = \text{cm}/c$ - jaotuskoefitsient,
 A_s - membraani soola läbivuse koefitsient, m/s ,
 c_1 - soola kontsentratsioon enne membraani, kg/m^3 ,
 c_2 - soola kontsentratsioon permeaadis, kg/m^3 .

Efektiivsuse koefitsient R on kontsentratsioonide vahe ja enne membraani oleva lahuse kontsentratsiooni suhe (Geankoplis, 2003):

$$R = \frac{c_1 - c_2}{c_1} = 1 - \frac{c_2}{c_1} \quad (2.7)$$

2.2. Pöördosmoosi membraanid ja membraanmoodulid

Kõige tähtsamad parameetrid, mida jälgida membraani materjali valikul on teada, mis temperatuuri ja rõhku kasutatakse töötingimusteks, mis pH-ga vett puhastatakse ning materjali maksumust ja vastupidavust. Kõige enam kasutatakse membraanimaterjalideks kas atsetaattselluloosi või õhukese kihiga polüamiidide komposiite. Enamkasutatavad membraanid on

- Tselluloosist valmistatud membraanid
- Õhukese kihiga komposiitmembraanid

Tselluloosist valmistatud membraanid

Atsetaattselluloos oli esimene suure jõudlusega pöördosmoosiks kasutatav membraanmaterjal. Selle membraani töötasid välja Loeb ja Sourirajan aastal 1962. Asümmeetrilised tselluloosatsetaatmembraanid on valmistatud õhukese kile valamisel atsetüülitud tselluloosist. Tselluloos on looduslikult esinev polümeer, mida leidub sellistes taimedes nagu puuvill. Materjal on lineaarne ja vardataoline, mis on suhteliselt paindumatu. See tähendab, et atsetaattselluloosimembraanid on mehaaniliselt vastupidavad. (Sagle & Freeman, 2004)

Pöördosmoosiks kasutatavaid tselluloosatsetaatmembraanidel on atsetüülimisaste 2.7. Selline koostis tagab hea tasakaalu permeaadi voo ja soola kõrvaldamise vahel. Atsetaattselluloosmembraanil on asümmeetriline struktuur, kus väga õhuke ja tihe lahustuvat ainet tõrjuv kiht asub jämeda kandekihi peal. Membraan on valmistatud ainult ühest polümeersest materjalist. Mõnes membraanis kasutatakse

atsetaatselluloosi ja triatsetaatselluloosi segusid. Nii suureneb küll mehaaniline stabiilsus ja vastupidavus hüdroolüüsile, aga väheneb läbilaskvus. Üks väga hea omadus tselluloosatsetaatmembraanidel on see, et nad on suhteliselt vastupidavad kloori vastu. Peale selle on neil head mehaanilised omadused ja neid on küllaltki lihtne valmistada. (Sagle & Freeman, 2004)

Sellegipoolest on atsetaatselluloosmembraanidel ka omajagu puudusi. Aja jooksul nad hüdroolüüsuvad, mis vähendab nende selektiivsust. Nad on ka väga tundlikud pH muutuste suhtes ja on stabiilsed ainult pH vahemikus 4-6. Samuti väheneb soolaeraldusvõime temperatuuri tõustes, mistõttu kasutatakse neid membraane protsessidega, kus vee temperatuur ei ületa 35°C. Tüüpilisi kaubanduslikke atsetaatselluloosmembraane, millel on naatriumkloriidi eraldusvõime 96%, kasutatakse tööstuslike vete töötlemiseks. (Baker, 2012)

Õhukese kihiga komposiitmembraanid

Tselluloosatsetaatmembraanid olid põhiliseks valikuks kuni ilmusid õhukese kihiga komposiitmaterjalid. Need põhinevad aromaatsel polüamiididel ja komposiitmembraanid on vastupidavamad kiiretele voogudele ja tõrjuvad paremini lahustunud aineid. Enamus õhukese kihiga komposiitmembraane on tehtud poorsest ja läbilaskvast polüsulfoonist, mis on struktuurseks toeks ning mida katab õhuke aromaadne polüamiidi kiht. Paljud membraanid on ka kolmekihilised, kus keskmiseks kihiks on mikroporne vahekiht. Keskmise kiht aitab õhukesel pealmisel kihil paremini vastu pidada suurele kokkusurumispingele. Just nimelt peamine õhuke aromaadne polüamiidi kiht on see, mis tõrjub hästi soola. Struktuurne tugevus ja keemiline vastupidavus pakuvad suuremat tolerantsust lisandite suhtes ja nii kestab membraan kauem ja seda on lihtsam puhastada. Lisaks sellele, et komposiitmembraanid tõrjuvad hästi lahustunud aineid ja et nad peavad vastu kiirematele voogudele, hülgavad nad ka madala molekulmassiga orgaanilisi aineid. Samuti on õhukese kihiga komposiitmembraanid stabiilsemad suuremas pH vahemikus ja kõrgematel temperatuuridel kui atsetaatselluloosmembraanid. (Sagle & Freeman, 2004; Baker, 2012)

Sellegipoolest on komposiitmembraanidel üks suur puudus ja selleks on madal vastupidavus kloori vastu. Kloor katkestab vesiniksidemete ahelad ja lagundab polümeeri. Soolade tõrjumisvõime väheneb selletõttu tohutult. Enamik õhukese kihiga komposiitmembraane taluvad klooriga kokkupuudet kuni 1000 ppm-tundi. See on palju väiksem kui tselluloosatsetaatmembraanide taluvus kloori vastu. Enne vee suunamist

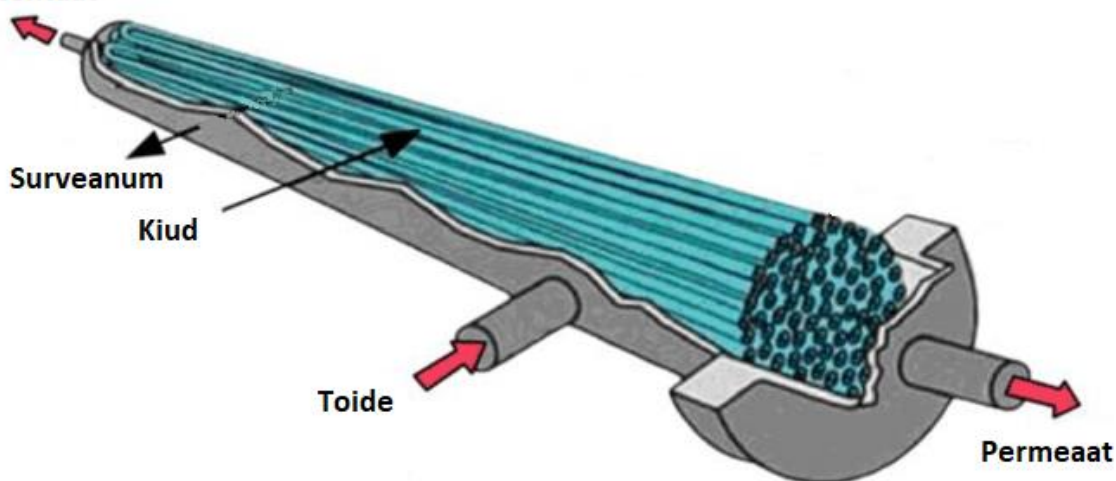
komposiitmembraani tuleks eemaldada kloor eeltöötlus protsessis. (Sagle & Freeman, 2004)

Pöördosmoosi membraanmoodulid

Pöördosmoosi jaoks kasutatakse enamasti 8-tollise läbimõõduga ja 40-tollise pikkusega või 16-tollise läbimõõduga ja 40-tollise pikkusega spiraalmooduleid. Spiraalmoodulite tootmine on enamasti automatiseeritud ja seega on tootmiskulud väikesed. Viis kuni seitse spiraalmoodulit paiknevad kiudklaasist tugevdatud plasttoru sees. Mooduleid saab kergesti eemaldada surveanumatest. Tüüpiline 8-tollise läbimõõduga moodul toodab 30000-38000 liitrit permeaati päevas. (Baker, 2012)

Õoneskiudmoodulid sisaldavad endas tuhandeid kiude, mis on valmistatud tselluloosist või teistest polümeeridest. Asümmeetrilise kiu sisemine läbimõõt on 42 µm ja välimine läbimõõt 85 µm. Membraan paikneb keskse toru ümber, mida toitevesi läbib. Vesi tungib läbi kiudude välisseina ja väljub permeaatori kaudu. Kuna kiud on väga tihedalt pakitud surveanuma sisse, siis on toitevoo kiirus küllaltki madal. Ühe läbimisega saab toiteveest ligi 50% permeaati. Madala vooluhulga ja paljude kitsenduste tõttu peab toitevett eeltöötlemata, et vältida membraani saastumist. (Uragami, 2017)

Retentaat



Joonis 2.2 Pöördosmoosi õoneskiudmoodul (Maqbool et al., 2019)

2.3. Pöördosmoosiga seotud probleemid

On mitmeid tegureid, mis mõjutavad pöördosmoosi protsessi efektiivsust, läbilaskvust ja toodetud vee kvaliteeti. Pöördosmoosi seadmete kujundamisel ja loomisel tuleb

silmas pidada membraani saastumist ja kontsentratsioonipolarisatsiooni. Membraani saastumisel mängib kõige suuremat rolli toitevesi. Saastumise vähendamiseks on hea viis rakendada vee eeltöötlust.

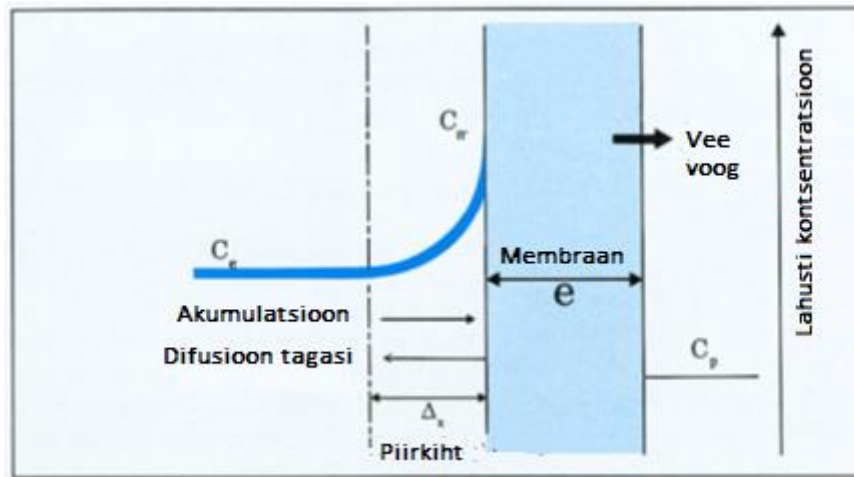
Vee eeltöötlus

Eeltöötlussüsteemi eesmärk on parandada vee kvaliteeti enne vee suunamist membraani, et vähendada membraani saastumist. Eeltöötluses kasutatakse erinevaid keemilisi lisandeid nagu näiteks koagulante, flokkulante ja happeid. Happed vähendavad vee pH taset, mis suurendab erinevate ainete lahustumist. Koagulandid on enamasti väikesed positiivselt laetud osakesed, mis grupeerivad sama laenguga osakesi suurteks flokkideks. Koagulandid võivad olla anorgaanilised, näiteks alumiiniumsoolad või orgaanilised nagu näiteks polüamiinid. Graanulitega filtreerimiseks kasutatakse liiva, kruusa, pimsskivi ja muid materjale. Desinfitseerimiseks kasutatakse tugevaid oksüdeerijaid, näiteks osooni või kloori. Eeltöötluseks kasutatakse ka teisi membraanprotsesse nagu mikrofiltratsiooni, ultrafiltratsiooni ja nanofiltratsiooni. Membraanide eeltöötlus vähendab pöördosmoosi membraanide üldist vananemist ja hävimist. Eeltöötlussüsteemide maksumus on vähenemas ja selletõttu on neid kergem soetada. Saastumuse tõttu ei ole mõistlik kasutada protsessis permeaadi vooksu suuri kiiruseid, eriti kui vees leidub orgaanikat või baktereid. (Basile et al., 2015)

Kontsentratsioonipolarisatsioon

Kontsentratsioonipolarisatsioon on enamasti lahustunud aine kogunemine membraani pinnale. Läbi membraani liikuv vedelik transpordib lahustunud ainet membraani pinnale ja lõpuks seda koguneb piisavalt palju, et tekib kontsentratsioonigradient. (Song & Elimelech, 1995)

Kontsentratsioonipolarisatsioon suurendab takistust lahusti voolu suhtes ja põhjustab mitmetes membraanfiltratsiooniprotsessides veevoogude vähenemist. See on tugevalt seotud osmootse rõhu tõusu, takistuse suurenemisega permeaadivoole ja saastumisega. See võib muuta ka membraani eraldamise omadusi. Siiski peetakse kontsentratsioonipolarisatsiooni pöörduvaks protsessiks ja selle juhtimist saab kontrollida membraanimoodulis kiiruse reguleerimise, pulsseerimise, ultraheli või elektrivälja abil. Membraansüsteemi disainimiseks on vaja eelnevalt teada, kui suur faktor võib kontsentratsioonipolarisatsioon olla kindla protsessi jaoks. (Vladislavjevic et al., 2003; Kim & Hoek, 2005) Joonisel 2.3 on toodud välja membraani pinnal tekkiv kontsentratsioonipolarisatsioon.



Joonis 2.3 Kontsentratsioonipolarisatsioon membraani pinnal (Degremont, 1991)

C_e - töötlemist vajava vedeliku kontsentratsioon, C_m - membraaniga kontaktis olevad vedeliku kontsentratsioon, C_p - membraani läbinud vee kontsentratsioon.

Osmoosi künnis

Toitevee töötlemisel liigub lahusti ehk vesi läbi membraani, samal ajal kui lahustunud aine ehk sool koguneb membraani pinnale ja tekib stabiilne kontsentreeritud kiht. Kiht aina suureneb ning sellega tõuseb soola kontsentratsioon. Seetõttu suureneb ka toitelahuse osmootne rõhk, aga väheneb lahusti vool ja liikumapanev jõud ehk hüdrostaatiliste ja osmootsete rõhkude muutude vahe. Kohas, kus muutude vahe on väikseim, tekib osmoosi künnis. Seadme normaalseks tööks on vaja, et osmoosi künnisel oleks rõhkude vahe vähemalt 1 MPa, muidu väheneb toodetava vee kvaliteet, sest suureneb membraani läbitava vee soolasisaldus. (Geankoplis, 2003)

Membranide saastumine

Membraani saastumine toimub kas selle pinnal või poorides, millega kaasneb veevoo aeglustumine. Saastumist mõjutavad membraani materjalide omadused (elektrialeng, karedus, hüdrofiilsus, hüdrofoobsus), lahuse omadused (kontsentratsioon) ja protsessi töötingimused. Juhul kui olemas tingimused kontsentratsioonipolarisatsiooniks, siis tihtipeale on sellised tingimused soodsad ka saastumiseks. Saastumise põhjustab tavaliselt kolloidosakeste, anorgaaniliste ja orgaaniliste ühendite ning mikroobide sadestumine membraani pinnal. Seda peetakse füüsikaliste, keemiliste ja bioloogiliste mõjude rühmaks, mis põhjustab membraani läbilaskvuse pöördumatust. (Yu et al., 2010; Sagle & Freeman, 2004)

On neli suuremat saastumise tüüpi: katlakivi teke, kolloidne, bioloogiline ja orgaaniline. Katlakivi tekib enamasti kas soolade või metalloksiidide sadestumisel membraani pinnale. Kolloidset sadestumist põhjustavad näiteks savi kolloidosakesed, mis

sadestuvad membraanile. Bioloogiline saastumine tuleneb mikrobioloogiliste seente või bakterite akumulatsioonist. Orgaanilised ained nagu näiteks polüelektrolüüdid, õlid või süsivesinikud tekitavad geelikihi või adsorbeeruvad pooridesse. (Basile et al., 2015; Sagle & Freeman, 2004)

Membraanide saastumine on suur takistus membraanitehnoloogia laialdaseks kasutuseks. Määrdu mine võib põhjustada vooluhulga langust, toodetud vee kvaliteeti langetada ja suurendada rõhu langust. Saastumise võib jagada pöörduvaks ja pöördumatuks, lähtudes osakeste kinnitumistugevusest membraani pinnale. Pöörduva määrdu mise saab eemaldada tugeva nihkejõu abil või alandades pinna töö rõhku. Pideva filtreerimisprotsessi käigus tekkiv saastunud lahustunud aine kiht põhjustab pöördumatut saastumist, mida ei saa füüsilise puhastamise teel eemaldada. (Mai, 2013)

Membraani pinnale tekkivad saastumise kihid võivad tuleneda sellest, et pöördosmoosi membraanid on mitteporsed. Et vähendada saastumist membraani pinnal, arendatakse uusi membraane, keskendudes põhiliselt kas pinna kareduse vähendamisele, hüdrofiilsuse suurendamisele või pinnalaengu suurendamisele. (Greenlee et al., 2009)

Kuigi membraani saastumine on paratamatu, saab seda siiski vähendada, valides sobiva membraani, töötingimused, puhastusprotsessi ja lisades desinfektsioonivahendid. Esimesena tuleks lähtuda membraani valikust kindla protsessi jaoks. Kui on teada, milliste parameetritega vesi suunatakse süsteemi, saab kindlaks teha, milline membraan saastub kõige vähem ja on protsessi jaoks sobivaim. Vee filtreerimisel on hea kasutada hüdrofiilseid membraane. Tuleb kindlaks teha ka töötingimused, sest mitted sobivad konditsioonid võivad mõjutada saastumist filtreerimise ajal. Saastumise vähendamiseks eelistatakse ristvoolu filtreerimist, sest sellega kaasneb väiksem sadestuskiht. Keemilisel puhastamisel kasutatakse happeid ja aluseid, et eemaldada saasteaineid ja lisandeid. Füüsiliseks puhastuseks kasutatakse loputamist või käsnu. (Mai, 2013)

2.4. Pöördosmoosi rakendused

Suur osa pöördosmoosisüsteemidest kasutatakse kas riimvee ja merevee magestamiseks või ülipuhta vee tootmiseks elektroonika-, farmaatsia- või

elektritööstusele. Vähemal määral kasutatakse ka toiduainete töötlemiseks või reostuse eemaldamiseks.

2.4.1. Riimvee magestamine

Üks esimesi suuremahulisi pöördosmoosi kasutusi leidis aset soola eraldamisel riimveest. Riimvee soolasisaldus on tavaliselt vahemikus 2000-10000 mg/l. Maailma terviseorganisatsiooni kohaselt on joogivee soolsuse soovitus 500 mg/l. Selle saavutamiseks kasutatakse tselluloosatsetaatmembraane. Probleemi tekitab soolade kontsentratsiooni suurenemine, kui retentaat liitub toiteveega. (Rahardinto et al., 2007)

Soolsuse tõttu tuleb ligi 15% riimveest eemaldada. Selle vähendamiseks kasutatakse kaheastmelist membraanprotsessi, kus esimeses etapis saadakse 85-90% permeaati. Teises etapis lisatakse naatriumhüdroksiidi, mille tulemusena sadestuvad kaltsiumid, silikaadid ja teised soolad välja. Seejärel hapestatakse soolalahus ja lisatakse teisi aineid ning täiendatav osa veest eemaldatakse. Viimane kontsentreeritud vesi aurustatakse. Tulemusena saab riimveest 98% kasutada tavalise veena. (Rahardinto et al., 2007)

Tavalise riimvee magestamise protsessi esimese etapina võib tahked osakesed peale flokuleerimist eemaldada filtreerimisel liiva või kassettiltriga. Kui on vaja, saab toitevee pH-d muuta sobivamaks protsessi jaoks. Vee steriliseerimiseks kasutatakse kloorimist, et vältida bakterite kasvu membraanil. Soolade sadestumise vältimiseks membraanil lisatakse antiskalante. Kui kasutatakse membraane, mis ei pea vastu kloorile, saab enne membraaniga kokkupuutumist eemaldada veest liigne kloor kasutades naatriumsulfitit. Riimvee puhastamiseks kasutatakse rohkem spiraalmooduleid, sest nende puhul ei vaja vesi nii palju eeltötlust võrreldes õõneskiudmoodulitega. (Rahardinto et al., 2007)

Väiksema soolasisaldusega vee saamiseks saab ühendada mitu moodulit järjestikku. Permeaadi eemaldusega igalt moodulilt väheneb toitevee maht ja nii saab vähendada paralleelselt paigaldatud moodulite arvu. Sellise süsteemi puhul püsib keskmine voo kiirus kõrge. Vee läbilaskvuse ja soolaeraldusvõime paranemisega on vähenenud süsteemide tööõhk. Riimvee töötlemistehased töötavad rõhul 10-20 baari vahemikus. Membraanide uuenemise tõttu on ka seadmete ja riimveepuhastusprotsesside maksumus vähenenud. (Rahardinto et al., 2007) Joonisel 2.4 on näidatud pöördosmoosiseadete riimvee magestamise protsessi jaoks.



Joonis 2.4 Riimvee magestamise pöördosmoosiseade (Brackish Water Reverse Osmosis System)

2.4.2. Merevee magestamine

Olenevalt maailma piirkonnast, on merevee soolakontsentratsioon 3,2-4,2%. Esimeste merevee jaoks toodetud tselluloosatsetaatmembraanide soolaeraldusvõime oli 97-99%. Kuna merevee soolsus on väga kõrge, saavad ainult membraanid, mis eemaldavad 99,3% või rohkem soola, toota vett ühe läbimisega, mis sisaldab vähem kui 500 ppm lahustunud soola. Sellisteks membraanideks on polüamiidist valmistatud õõneskiudmembraanid. Joogivee soolsuseks nõutakse enamasti 100-200 ppm. Sellise kvaliteedi jaoks vajatakse tavaliselt kaheastmelist süsteemi, mis on ühendatud järjestikku. Kõrgsurvega süsteem eemaldab peaaegu kogu soola. Seejärel eemaldab madalarõhuline süsteem piisavalt soolajääke, et saavutada 100-200 ppm soolasisaldus. Teise astme kontsentreeritud retentaat suunatakse tagasi esimese astme toitevette. (Li et al., 2008)

Membraansüsteemide uuenduste ja maksumuse vähenemise tõttu on hakatud pöördosmoosi palju rohkem kasutama merevee magestamiseks. Pöördosmoosi kasutavate merevee magestamise tehaste energiakasutus on vahemikus 1,5-2,0 kWh/m³ vee kohta. Täiendavad membraansüsteemide eelised on lihtne käivitamine ja väljalülitamine ning paindlikkus. (Li et al., 2008)

Merevee magestamisel on tööõhud 50-60 baari. Kuna merevee osmootne rõhk on umbes 23 baari ja retentaadi rõhk võib olla kuni 40 baari, siis sellised rõhud mõjutavad merevee tehaste tööõhku märkimisväärselt. Soolavee retentaadi suure rõhu tõttu on

merevee magestamistehaste efektiivsus 35-50%. Enam kui pool toiteveest eemaldub kõrgesurvealise retentaadina, mistõttu on kasulik eemaldunud soolvee energiat kasutada taaskasutatava energiana. Uuemad tehased, mis kasutavad tõhusamaid turbiine ja isobaarseid energia taaskasutusüsteeme, suudavad taastada 80-95% energiast. (Li et al., 2008)

Merevee boorikontsentratsioon on umbes 4-6 ppm. Peale pöördosmoosi kasutamist saadakse kontsentratsioon 1-2 ppm peale, standardid on aga tavaliselt 0,5-1,0 ppm. Uuemate membraanide boori eraldusvõime on enamasti vahemikus 90-93%, sellegipoolest võidakse lisana kasutada boori eemaldamiseks nanofiltratsiooni. (Li et al., 2008)

Enne merevee magestamist, on vaja vett eeltöödelda. Osakeste välja filtrimiseks saab kasutada liiva. Eeltöötlemisel võidakse vett ka steriliseerida. Üha enam kasutatakse merevee eeltöötamiseks madalarõhulist mikro- või ultrafiltratsiooni, et toota puhast ja peaaegu steriliseeritud vett enne magestamisprotsessi. (Li et al., 2008)

2.4.3. Ülipuhta vee tootmine

Pöördosmoosi kasutatakse väga palju ülipuhta vee tootmiseks elektroonikatööstuse jaoks. Toiteveeks on tavaline joogivesi, mis sisaldab tavaliselt vähem kui 200 ppm lahustunud tahkeid aineid. Elektroonikatööstuses on vaja pooljuhtplaatide tootmiseks erakordselt kõrge puhtusastmega vett, mistõttu on vaja vee ulatuslikku puhastamist. (Baker, 2012)

Ülipuhta vee tootmine on keeruline protsess, mis hõlmab mitmeid puhastustehnoloogiaid. Pöördosmoosil on suur roll ülipuhta vee tootmisel, eraldades veest lisandid. Eeltöötlusprotsesside kasutamine probleemsete ainete eemaldamiseks enne pöördosmoosi membraani võib hõlbustada pöördosmoosi toimimist. Anorgaanilise katlakivi teke ja bioloogiline saaste moodustumine mõjutavad sageli tootlikkust ja kvaliteeti. Kõrge efektiivsusega pöördosmoosi tehnika, elektrokeemilise koagulatsiooni ja UV-kiirguse kasutamisega on võimalik neid probleeme tõhusalt vähendada. Kuuma vee kasutamine keemilise puhastamisega välistab saasteainete jäägid pöördosmoosi süsteemides, säilitades seeläbi stabiilse jõudluse. (Lee et al., 2016)

2.4.4. Reovee töötlemine

Pöördosmoosi kasutamine on lahendus veenõudluse suurenemisele. Ühe rakendusena saab peale eeltötlust kasutada pöördosmoosi reovee puhastamiseks. Naftakeemiatehase reoveetötluse järel vähenes nii keemiline hapnikutarve, bioloogiline hapnikutarve, värvus, hägusus, juhtivus, karedus, suspendeeritud ainete, lahustunud ainete ja muude keemiliste ühendite hulk vees. Permeaadi voogu parandati toitevee rõhu suurendamisega, optimaalne töö rõhk pöördosmoosi jaoks oli 15 baari, mille tulemusena taastati 45% reoveest. (Madaeni & Eslamifard, 2010)

Tekstiilitööstuse reovee töötlemisel saab kombineerida pöördosmoosi membraanbioreaktorite, mikrofiltratsiooni ja teiste töötlusprotsessidega. Sellise kombineerimisega on võimalik saada rahuldavaid tulemusi tööstusreovee korduvkasutamiseks. Katsete käigus kasutati töödeldud reovett tekstiilitoodete valmistamiseks ja värvimiseks. Töödeldud veega testimine ei mõjutanud negatiivselt toote kvaliteeti värvuse, veekindluse, puhastuskindluse ja teiste parameetrite poolest. Keskmiste ja tumedate varjundite puhul oli märgata lausa kõrgemat värvisügavust. Tööstuste puhul, mis kasutavad palju vett, on hea viis kasutada membraantehnoloogiad, et töödelda reovett korduvkasutuseks. Siiski võib selliste tehnoloogiate kasutamine olla kallis, ja iga protsessi jaoks on vaja eraldi seadmeid disainida, et kulude maksumus oleks väiksem. (Cinperi et al., 2019)

2.5. Pöördosmoosi kasutamine veetehnoloogias Eestis

Paljudes Lääne-, Kesk-, ja Lõuna-Eesti regioonides kasutatakse puurkaeve, millest ammutatakse vett Siluri-Ordoviitsiumi põhjaveekogumitest. Selliste vete puhul on reostusohhtlikkus kõrge, kuna põhjavesi on paekivimite avauste tõttu nõrgalt kaitstud ning tihtipeale on boori ja fluoriidi kontsentratsioon üle piirnormi. Kui fluorisisaldus vees on kõrgem kui 1,5 mg/l, võib pikaajalise tarbimise tõttu tekkida lastel hambafluuroos, mis on jäävhammaste struktuuri kahjustus. Selline haigus on ravimatu ja jääb eluks ajaks. Ainete sisalduse vähendamiseks saab väiksemates kohtades kasutada väga hästi pöördosmoosi, mõnel puhul on võimalik joogivee kvaliteeti parandada puurkaevude vee segamisega. (Kaarma, 2015; Saava & Indermitte, 2008)

Vahenurme külas asub puurkaev-pumpla, mis rekonstrueeriti 2006. aastal ning millega pumbatakse vett 120 meetri sügavusel asuvast põhjaveekogumist, pumpla kaudu

saavad vett ligi 95% küla elanikest. Hoolduse käigus paigaldati hoonesse teiste seadmete hulgas ka pöördosmoosiaparaat, mida kasutatakse enamasti fluoriidide eemaldamiseks veest. Sellegipoolest ei tooda seade piisavalt kvaliteetset vett, sest tihti leidub võetud proovides fluoriidi üle piirnormati. Peale selle on ka boori sisaldus joogivees üle piirnormati, sest praeguse seadmega ei ole võimalik eemaldada üleliigset boori. Seadme tõttu on osaliselt ka elektritarve võrdlemisi suur, sest rohkelt kulub puurkaevu vett pöördosmoosiseadme hoolduseks. Probleemidest lähtuvalt plaanitakse rajada veel üks puurkaev, mis oleks madalam ning asuks praeguse puurkaevu kõrval, et töötluse käigus oleks võimalik segada erinevate veekihtide vett, mis vastaks kvaliteedi nõuetele. Paraku võtab selline teostus palju aega ja raha. (Põhja-Pärnumaa arendamise kava, 2020)



Joonis 2.5 Vahenurme veetötlusjaama pöördosmoosiseade (Põhja-Pärnumaa arendamise kava, 2020)

Sarnaselt Vahenurme külale, saavad ka Pärnjõe küla elanikud oma joogivee puurkaev-pumpla abil põhjaveest, mis asub 65 meetri sügavusel. Metsa puurkaevust, mis puuriti 1978. aastal ja rekonstrueeriti 2006. aastal, saavad vett ligikaudu 90% elanikest. Olemas on ka teine puurkaev, aga seda hetkel ei kasutata. Viimase analüüsi käigus, mis toimus 2019. aasta septembris, selgus, et fluoriidide sisaldus oli üle piirnormati, vahemikus 1,75-1,91 mg/l. Veetötlusjaama rekonstrueerimise eesmärgiks oli rajada töötlus, mis põhineks pöördosmoosil ning mille tulemusena oleks võimalik fluoriidide tase saada alla 1,5 mg/l. Puurkaev-pumplasse sai paigaldatud vajalik pöördosmoosiaparaat 2019. aasta lõpus. (Põhja-Pärnumaa arendamise kava, 2020)

Teoorias on pöördosmoosiseadmete kasutamine radioaktiivsuse eemaldamiseks veest väga hea. Radioaktiivsust tekitavad radionukliidid nagu radium, radoon ja uraan, ained millel on kantserogeensed omadused. Radionukliidide sisaldus sõltub põhjavees olevatest kivimitest. Radionukliidide on võimalik pöördosmoosiga põhjaveest eemalda,

mille käigus tekib kõrge raadiumi sisaldusega reovesi, aga see on väga kulukas, sest pöördosmoos vajab eeltöötlust. Selle tõttu on pakutud välja radionukliidide kõrvaldamiseks põhjaveest teisi tehnoloogiaid, mille maksumus on väiksem ja mis tarvitavad vähem energiat. (Kaarma, 2015; Munter & Kivimäe, 2010)

Pöördosmoosi kasutatakse prügilates nõrgvee puhastamiseks. Uikala prügilas on kasutusel 2004. aastal valminud konteinerpuhasti, mis koosneb kahest konteinerist ja mis on koos pöördosmoosiseadmetega. Reoainesisalduse ühtlustamiseks juhitakse prügilavesi 1800 m³ ruumalaga kogumisbasseini, mis edasi suunatakse konteinerpuhastisse. Ühes tunnis liigub reovett puhastisse 4,5-5 m³, peale puhastust juhitakse suublasse vett 2-3 m³/h. Retentaat juhitakse ladestusalale. Pöördosmoosi põhimõttel töötava nõrgvee puhastamise efektiivsus on 90-99,6%. (Uikala prügila, 2016)

Väätsa prügilas võeti pöördosmoosaparaat kasutusele 2011. aastal peale prügilavee tõhusaks puhastamiseks tehtud uurimise järel. Ladestus- ja hoiustamisaladelt kogutakse kokku nõrgvesi, mille maht väheneb ladestusalade kõvakattega katmise tagajärjel ja see pumbatakse ühtlustusbasseini ning sealt edasi pöördosmoosseadmesse. Puhastisse suunatakse ka olmereovesi. Puhastatud vesi suunatakse kraavi ja kontsentraat juhitakse ladestusalale. 2017. aastal puhastati nõrgvett keskmiselt 32410 m³, millest keskkonda suunati puhast vett 26435 m³. Juhul, kui ühtlustusbassein on täis ja pöördosmoosiseadmega on probleeme, suunatakse reovesi biotiiki. (Väätsa prügila, 2018)

3. ULTRAFILTRATSIOON

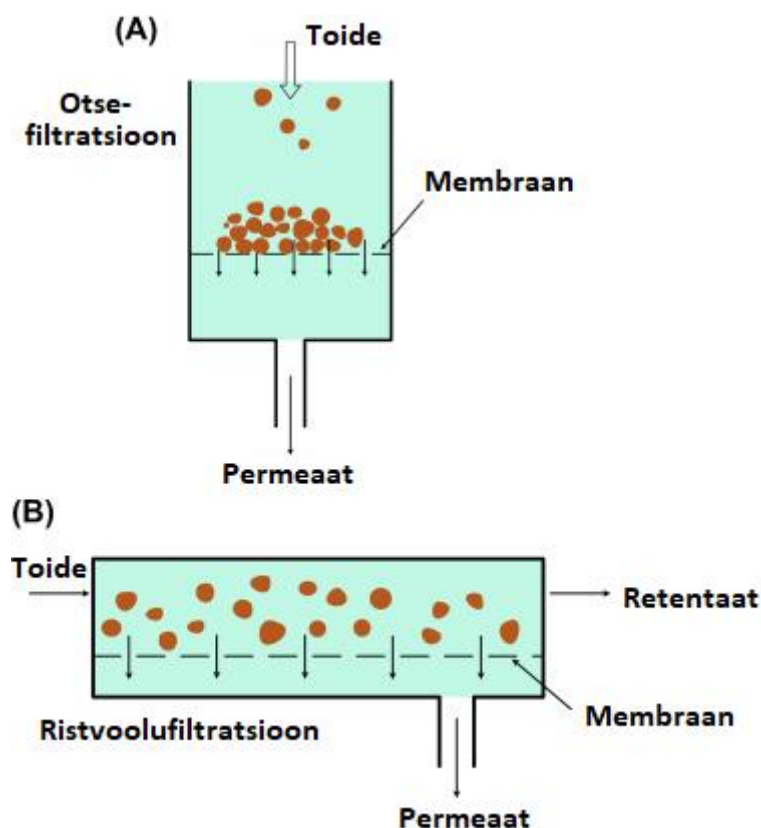
Ultrafiltreerimisel kasutatakse membraane, millel on peened poorid, et eraldada vett ja mikrolahuseid makromolekulidest ja kolloididest. Protsessi liikumapanevaks jõuks on rõhkude vahe. Membraani pooride keskmine läbimõõt jääb vahemikku 10-1000 Å.

Mikroorganismide, desinfitseerimise kõrvalproduktide, sünteetiliste orgaaniliste kemikaalide, suspendeeritud ja kolloidsete osakeste, loodusliku orgaanilise aine ja soolade eemaldamiseks joogiveevarudest on vaja täiustatud töötlemisprotsesse. Ultrafiltratsioon on madalarõhuline membraanprotsess, mida saab rakendada mikroorganismide ning hõljuvate ja kolloidsete osakeste eemaldamiseks. (Uragami, 2017)

Esimesed ultrafiltratsiooni membraanid valmistati nitrotselluloosist. Kollooidiumist membraane kasutama laborites ultrafiltratsiooni jaoks. Tööstuslikult hakati ultrafiltratsiooni membraane kasutama 1960ndatel, kui arendati välja anisotroopsed atsetaatselluloosmembraanid. Membraane hakati valmistama ka polümeeridest nagu polüakrüülnitriil, aromaatsed polüamiidid, polüsulfoon ja polüvinülideenfluoriid. (Baker, 2012)

Esimesed ultrafiltratsioonisüsteemid kasutasid torukujulisi membraanmooduleid. Algselt kasutuses olnud toru- ja plaatraammoodulid olid suhteliselt kallid. Kasutama hakati odavamaid õõneskiud- ja spiraalmooduleid. Õõneskiudmembraanide puhul on võimalik kasutada permeaati tagasipesuks, millega vähendatakse eeltöötamise vajadust. (Li et al., 2008)

Ultrafiltratsioon jaoks kasutatakse kahte erinevat töörežiimi. Ristvoolu konfiguratsiooni puhul pumbatakse toitevesi membraaniga samasihiliselt. Puhas vesi läbib membraani, samal ajal kui eraldatud vesi ringleb kontsentraadina ja kombineeritakse täiendava toiteveega. Otsefiltreerimise puhul läbib membraani kogu toitevesi. Nii on vee taastuvus ligi 100% ja osa veest kasutatakse tagasipesuks. Tänapäeval töötavad enamik ultrafiltratsiooni tehaseid otsefiltratsioonirežiimis, sest energia vajadus on palju väiksem võrreldes ristvoolusüsteemidega. Ristvoolusüsteemides kasutatakse membraani saastumise vähendamiseks suurt kiirust, mille jaoks läheb aga vaja palju energiat. (Basile et al., 2015) Joonisel 3.1 on toodud kaks filtratsiooni töörežiimi.



Joonis 3.1 Filtratsiooni töörežiimid (Nagy, 2018)

3.1. Ultrafiltratsiooni membraanid ja membraanmoodulid

Ultrafiltratsiooni membraanidega eraldatakse, kontsentreeritakse või fraktsioneeritakse väikeseid kolloidosakesi ja lahustunud makromolekule, mille diameeter on alla 1000 Å. Membraanid teevad vahet erinevate suurustega makromolekulidel. Ultrafiltratsiooni membraanide pooride läbimõõt on vahemikus 10-1000 Å.

Ultrafiltratsiooni membraanid on üldiselt anisotroopsete struktuuridega. Membraanidel on peen ja poorne pinnakiht, mis toetub palju avatumale mikropoorsele substraadile. Peen ja poorne pinnakiht teostab eraldamise, mikropoorne substraat tagab mehaanilise tugevuse. Läbilaskvust mõjutavad paljud tegurid. Toitelahuse pH on üks tegur, mis mõjutab ultrafiltratsiooni membraanide läbilaskvust. Näiteks võib membraani läbida

mõni lahuse, mille pH on madal, aga mitte kui sama lahuse pH on kõrge. Selline muutus toimub lahuse molekulide konfiguratsiooni muutuse tõttu. (Baker, 2012)

Ultrafiltratsiooni membraanide eraldumist iseloomustab tavaliselt lahustunud aine molekulmass. Mõõdetakse erinevate molekulmassidega lahustunud aineid sisaldavate lahuste läbitungimis- ja eraldumisomadusi läbi ultrafiltratsiooni, mille järgi saab kindlaks teha eraldamise ja molekulmassi suhet. Membraanidel on erinev eraldusvõime madalate ja suurte molekulmassidega lahuste jaoks. See tuleneb membraanide ettevalmistusprotsessist. Membraanidel võib olla sama suurusega poorid, aga nende jaotumine on erinev. Seda on võimalik parandada kui seatakse täpsed töötingimused ja täiustatakse membraanide materjale. Läbilaskvust mõjutab ka molekuli säilitamise kuju. (Uragami, 2017)

Membraanide materjalid

Membraanide materjalideks kasutatakse enamasti polümeerseid materjale nagu polüakrüülnitriili, polüvinüülkloriidi, polüsulfooni, polüvinülideenfluoriidi, aromaatsed polüamiide või tselluloosatsetaati. Enamasti on hüdrofiilsed membraanid vastupidavamad saastumisele, mistõttu kasutatakse tihtipeale vees lahustuvaid materjale nagu polüvinüülmetüületrit koos hüdrofoobsete materjalidega nagu polüsulfoon või polüvinülideenfluoriidiga. Paljudel kolloidosakestel on negatiivne laeng, mistõttu kasutatakse membraane, mille pind on ka negatiivselt laetud, et vähendada kolloidosakeste kleepumist membraani pinnale ja geelkihi tekkimist. Nii väheneb membraani saastumine ja veevoog püsib kõrgena. Positiivselt laetud membraani korral toimub vastupidine nähtus. Laeng oleneb membraani materjalist või membraani töötlustest. (Baker, 2012)

Anorgaanilisi või keraamilisi membraane saab kasutada kõrgematel temperatuuridel ja rõhkudel ning nad on vastupidavad meditsiinilistele lahustele. Membraanid sisaldavad keraamilisi osakesi ja sideaineid, mistõttu moodustub poorne struktuur kõrgetel temperatuuridel kiiresti. Kujuneb välja jämedate osakestega toru, mille peale saab moodustuda asümmeetriline keraamiline membraan peente osakestega kihtide katmisel. Sellised membraanid on tavaliselt kallid ja mitte väga tugevad. (Uragami, 2017)

Membraanmoodulid

Ultrafiltratsiooniks kasutatakse nii toru-, plaatraam-, õõneskiud- kui ka spiraalmooduleid. Moodulite kasutus oleneb nii voolurežiimist, toiteallika saastumusest, eraldamist vajavatest osakestest kui ka maksumusest.

Torumooduleid kasutatakse õli-vesi-emulsioonide lahutamiseks, sest need on vastupidavad saastumisele ja neid on lihtne puhastada. Üksik torumoodul on enamasti 1,5-2,5 m pikk. Toitevee kiirus moodulis on 2-6 m/s, sellised kiirused põhjustavad suurt rõhukadu, mistõttu on torumoodulite puhul kasutusel suured pumbad. Nende moodulite puhul on energiakulu 10-15 kWh ühe kuupmeetri permeaadi kohta. Oma maksumuse tõttu kasutatakse torumooduleid ainult väga saastunud toite puhul. (Baker, 2012)

Plaatraammoodulid on odavamad ja neid saab kasutada kõrgematel rõhkudel kui torumooduleid, aga on vähem vastupidavad. Plaatraammooduli puhul kasutatakse lamedat plaati, mille peale on asetatud membraan. Toide juhatakse läbi süsteemi, permeaat eraldatakse ja kogutakse plaadi servast. Kanali pikkus võib olla vahemikus 10-60 cm ja kõrgus 0,5-1 mm. Madala kõrguse tõttu saavad lahused olla viskoossed ning membraani on lihtne välja vahetada. Kasutatakse farmaatsia- ja toiduainetetööstuses. (Tamime, 2012)

Õõneskiudmoodul on sarnane torumoodulile. Ühes moodulis võib olla 50 kuni mitu tuhat kiudu. Iga kiu läbimõõt on vahemikus 0,2-3 mm. Toide pumbatakse kiudude ava kaudu ja permeaat kogutakse radiaalselt väljastpoolt. Õõneskiudmoodulit on võimalik puhastada tagasipesuga. Kuna kiud on väikeste läbimõõtudega, võivad need kergesti ummistuda, ka kiudude asendamine on kulukas, sest ühe vigase kiu puhul tuleb terve kimp välja vahetada. (Uragami, 2017)

Spiraalmooduli puhul on membraanlehed volditud südamikü ümber, kõike ümbritseb torukujuline surveanum. Spiraalmoodulid on küllaltki odavad ja kompaktsed ning neid lihtne puhastada. Siiski tuleb enne spiraalmoodulite kasutamist veest eemalda osakesed suuremad kui 5-10 µm. Spiraalmooduleid kasutatakse elektroonika- ja farmaatsiatööstuses ülipuhta vee tootmiseks joogiveest või proteiinide eemaldamiseks juustutööstuses. (Basile et al., 2015)

3.2. Membraani saastumine ultrafiltratsioonil

Membraani saastumist põhjustavad kolloidse ja makromolekulaarse materjali kuhjumine membraani pinnal ning kontsentratsioonipolarisatsioon. Kontsentratsioonipolarisatsioon viib geeli moodustumiseni, kui kontsentratsioon

membraani pinnal jõuab makrolahustite lahustuvuspiirini. Peamine erinevus geeli moodustumise ja membraani saastumise vahel seisneb selles, et geelkiht moodustub membraani pinnal, samas kui saastumiskiht moodustub lahusti ja membraani koostoimel ja on tihedamalt seotud membraani pinnaga. Saastumine on makromolekulide pöördumatu adsorptsioon, samas kui geeli moodustumine on pöörduv, sest geelis olevate makromolekulide vahel on nõrgad vastastikmõjud. (Matthiason & Sivik, 1980)

Kontsentratsioonipolarisatsioon tuleneb sadestumiskihi tekkimisest membraani pinnal. Eraldatud kolloidosakesi tekib nii palju, et nad moodustavad membraani pinnale geelkihi, mis vähendab membraani läbilaskvust. Madalatel rõhkudel on voog madal ja kontsentratsioonipolarisatsiooni mõju on väike, suurendades rõhku suureneb nii voog kui ka kontsentratsioonipolarisatsioon. Moodustuva geelkihi tõttu tekib läbilaskvusele piirmäär, mida ei saa ületada. Edasisel rõhu suurendamisel ei suurene voog, vaid hoopiski geelkihi paksus. Kontsentratsioonipolarisatsioon võib mõjutada ka makromolekulide eraldamist. Makromolekulaarsete lahuste korral kasvab suurenenud rõhu korral makromolekulide kontsentratsioon membraani pinnal, mistõttu suureneb ka makromolekulide läbilaskvus. Enamik kaubanduslikke ultrafiltratsiooni rakendusi hõlmavad protsesse, et membraan hülgaks kõik lahustunud makromolekulaarse ja kolloidse materjali ja laseks läbi vee ja lahustunud mikrosoluudid. (Baker, 2012)

3.3. Ultrafiltratsiooni rakendused

Ultrafiltratsiooni kasutatakse erinevates veetöötlemise valdkondades nagu joogivee puhastamine, reovee puhastamine, tööstusreovee puhastamine, merevee magestamine ja vee taaskasutus.

3.3.1. Joogivee tootmine

Joogivee tootmisel tuleb eemaldada kõik kahjulikud ained. Ultrafiltratsiooniga on võimalik eraldada tahkeid aineid, baktereid, viiruseid ja muid osakesi. Ultrafiltratsioon on hetkel kõige tõhusam tehnoloogia mikrobioloogilisel tasandil, millega on võimalik eraldada mikroorganisme veest peaaegu täielikult. (Li et al., 2018)

Ultrafiltratsiooni kasutamine üksikult pole nii efektiivne, kui selle kombineerimine teiste protsessidega. Nii suureneb orgaanika eemaldamine ja väheneb membraani saastumine. Ühe lisandina kasutatakse lahustunud orgaanika eemaldamiseks ultrafiltratsiooni protsessi pulbrilist aktiivsütt. Pulbriline aktiivsüsi adsorbeerib endas vees lahustunud orgaanikat ning ultrafiltratsiooni membraanid suudavad eemaldada aktiivsöe osakesi ning nii vähendada membraani saastumist. Osadel juhtudel kasutatakse ka magnetilist aktiivsütt, millega lihtsustatakse aktiivsöe taaskasutust ning väheneb ummistuste tagajärg. (Hagen, 1998)

Ultrafiltratsiooni võib kombineerida ka koagulatsiooniga. Koagulantide lisamisega enne ultrafiltratsiooni, suureneb orgaaniliste ainete ja lahustunud ainete eemaldamine, säilitades nii suurt voogu ja vähendades membraani saastumist. (Dixon et al., 2013)

3.3.2. Merevee magestamine

Joogivee vähenemisel on hakatud järjest enam kasutama magestamisprotsesse ja nii kasutatakse ka ultrafiltratsiooni merevee magestamiseks. Enamasti on ultrafiltratsioon kasulik vee eeltötlusena enne teise protsessi nagu pöördosmoos. Ultrafiltratsiooni kombineeritakse vee eeltötluse jaoks erinevate meetoditega, et vee eeltötlus oleks tõhusam pöördosmoosi jaoks. (Li et al., 2018)

Pöördosmoosi membraanide saastumine on merevee magestamise peamine probleem. Bioloogilist saastumist põhjustab enamasti lahustunud orgaaniline süsinik. Pöördosmoosi eeltötlusena kasutatakse ultrafiltratsiooni, aga see pole üksi alati piisavalt tõhus. Koos ultrafiltratsiooniga kasutatakse granuleeritud aktiivsütt, mis suudab adsorbeerida lahustunud orgaanilist süsinikku. Granuleeritud aktiivsöega on võimalik vähendada lahustunud orgaanilist süsinikku, eksopolümeerseid osakesi ja hägusust. Kombineerides ultrafiltratsiooni aktiivsöega on niiviisi võimalik vähendada pöördosmoosi membraanide saastumist. (Monnot et al., 2016)

Eksperimentaalse uuringu käigus kasutati merevee eeltötlusena mitsellaarselt täiustatud keraamilisi ultrafiltratsiooni membraane, mis on efektiivsed boori eemaldamisel, eriti madalatel rõhkudel. Boori eemaldamisel kasutatakse naatriumdodetsüülsulfaati pindaktiivse ainaena. Tulemused näitasid, et membraani kasutamisega on võimalik saada boori kontsentratsioon alla piirmäära, kasutades üheastemilist osmoosi. Lisaks on võimalik nii vähendada energiatarbimist. (Tortora et al., 2018)

3.3.3. Reovee töötlus

Ultrafiltratsiooni kasutatakse paljudes heitvee taaskasutamise protsessides pöördosmoosi eeltötlusena. Uueks trendiks on topeltmembraantehnoloogia, kus kasutatakse ultrafiltratsiooni ja pöördosmoosi membraane koos reovee töötluks. Ultrafiltratsiooni abil saab eraldada peened osakesed, mida ei ole võimalik eemaldada biokeemilises puhastusprotsessis. Samuti on hakatud ultrafiltratsiooni kombineerima biokeemilise puhastusprotsessiga, et moodustada tõhusam töötlemisprotsess, millel oleks stabiilne puhastusefekt ja hea vee kvaliteet. (Li et al., 2018)



Joonis 3.2 Reovee töötlusel kasutatav ultrafiltratsiooni seade (Ultrafiltration Membrane Wastewater Recycling System)

Industrialiseerimise kiire arengu tõttu on järjest suurem tähtsus tööstusreovete töötlusel. Membraantehnoloogial on mitmeid eelised tavapäraste reoveepuhastusseadmete ees. Neid on lihtsam juhtida, neil on madalamad kulud, kõrge puhastustõhusus ja reoveepuhastusvõime ning väiksemad seadmed. Nende põhjuste tõttu kasutatakse membraantehnoloogiat järjest rohkem reovee töötlemiseks. Ultrafiltratsiooni kasutatakse emulsioon-õli reovee puhastuseks, et vähendada keemilist hapnikutarvet. Samuti leiab ultrafiltratsioon rakendust kolloidsete raskmetallide nagu Cu^{2+} eraldusel koos pöördosmoosi ja ionvahetusmembraanidega. Nanofiltratsiooni ja ultrafiltratsiooni topeltmembraane kasutatakse värvi- ja trükitehaste tekitatud reovee töötlemisel. Nii on võimalik saavutada suurem veevoog ja vähendada rohkem keemilist hapnikutarvet. (Li et al., 2018)

Alumiiniumoksiid ultrafiltratsiooni membraanidel on hea termiline ja keemiline vastupidavus. Värvide reovee töötlusel selgus, et membraanidel on hea värvimolekulide ja soola eraldus. Kui reovee temperatuur jõudis 60°C -ni, suurenes membraani läbilaskvus, samal ajal säilitades stabiilse eraldamise efektiivsuse. Tulemusena saab

selliseid membraane reovees sisalduvate värvide ja soolade taaskasutamiseks. (Zou et al., 2019)

4. MIKROFILTRATSIOON

Mikrofiltratsioonimembraane kasutatakse sageli rakendustes, mille puhul isegi ühe osakese või bakteri tungimine läbi membraani võib olla kriitiline. Seetõttu on väga tähtis, et membraani poorid poleks liiga suured ja et membraanil puuduksid defektid. Membraani võime filtreerida lahustunud aineid ja baktereid sõltub membraani pooride suurusel, filtreeritavate osakeste ja bakterite suurusel ning arvust.

Mikrofiltratsiooni kasutatakse erinevates tööstusvaldkondades nagu autotööstuse värvi taastamiseks, elektroonikatööstuses ülipuhta vee tootmiseks pooljuhtidele, farmaatsiatööstuses ensüümide ja antibiootikumide kontsentreerimiseks, vee puhastamisel ja reovee töötlemisel. (Li et al., 2008)

Esimesed mikrofiltratsiooni membraanid valmistati kolloomiumist ja neid kasutati laboratoorselt mikroorganismide viljeluseks. Bakterid filtreeriti välja ja membraan asetati toiteainete lahuse peale. Nii kasvasid neist kolooniad ja neid oli lihtne üle lugeda. Hiljem hakati membraane valmistama tselluloosatsetaadi ja nitrotselluloosi segust ning polüamiidist või polüolefiinist. (Baker, 2012)

Kasutatakse nii ristvoolu režiimi kui otsefiltratsiooni. Otsefiltratsiooni puhul surutakse vedeliku vool surve all läbi membraani. Ristvoolusüsteemis liigub toide paralleelselt membraaniga ja ringleb filtri pinnal. Membraani läbib osakestest puhas permeaat ja eraldatakse lahustunud osakestega kontsentreeritud retentaat. Ristvoolu seadmed on küll keerukamad, aga membraani eluiga on pikem. Kasutatakse ka süsteeme, mis koosnevad ristvoolu ja otsefiltratsioonist. (Basile et al., 2015)

4.1. Mikrofiltratsiooni protsessi mehhanism

Mikrofiltratsiooni kasutatakse veepuhastussüsteemides suuremate osakeste välja filtreerimiseks. Kasutatakse pöördosmoosi või ultrafiltratsiooni eeltötlussüsteemides ning rakendatakse põhja- ja pinnavee töötlemiseks peale kassett- või liivfiltrit. Pooride suurus on tavaliselt vahemikus 0,1 kuni 10 μm . Protsess toimub rõhkude vahe tõttu, kus suspendeeritud osakesed eraldatakse retentaadis ning lahusti koos veega permeaadis. Osakesed eraldatakse sõelumisel 0,5-3,0 atm juures. (Uragami, 2017)

Mikrofiltratsiooni membraanide läbivooluhulka saab kirjeldada Darcy seadusega (Basile et al., 2015):

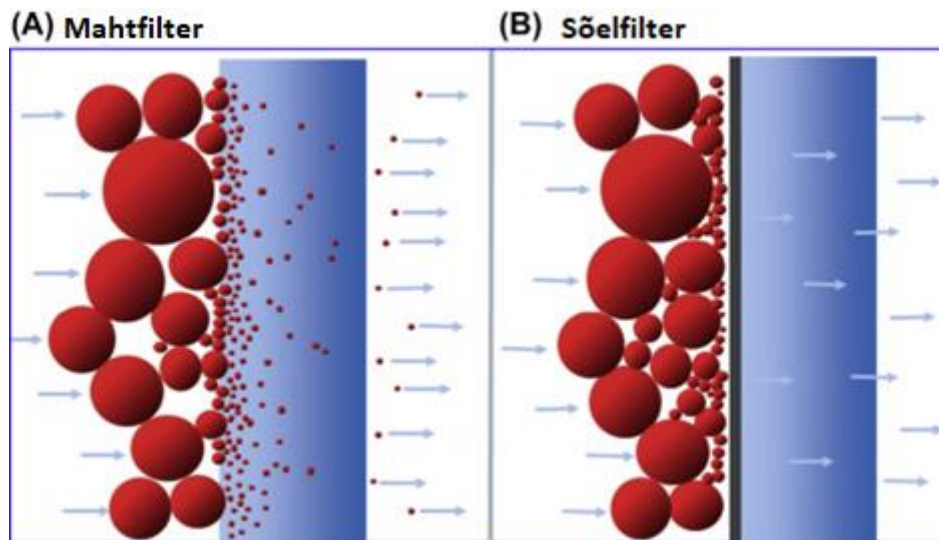
$$J = A \cdot \Delta P \quad (4.1)$$

kus J - voog läbi membraani,
 A - läbitavuse konstant,
 $\Delta P = P_1 - P_2$ - rõhkude vahe.

Voog läbi membraani on otseselt proportsionaalne rakendatava rõhuga ja läbitavuse konstant sisaldab selliseid struktuurilisi tegureid nagu poorsus ja pooride suuruse jaotus. Mikrofiltratsiooni kasutatakse paljudes tööstuslikes protsessides, kus suspensioonist tuleb kinni pidada osakesi, mis on suuremad kui 0,1 mm. Suuremad tööstuslikud protsessid kasutavad ristvooluga filtratsiooni. Mikrofiltratsiooni kasutatakse farmaatsia- ja toiduainetetööstuses, toksiliste komponentide eemaldamisel joogiveest, reovee rekultiveerimisel, vee eeltötlusel, biotehnoloogias ja muudes rakendustes. (Basile et al., 2015)

4.2. Mikrofiltratsiooni membraanid ja membraanmoodulid

Mikrofiltratsioonis kasutatakse kõige rohkem maht- ja sõelfiltrit. Mahtfiltri pealispinnal on küllaltki suured poorid, nii et osakesed liiguvad membraani sisemusse. Osakesed adsorbeeruvad poori seinale või jäävad kinni poori kitsendustesse. Mahtfiltril on ka rohkem vaba pinda, mistõttu saab rohkem osakesi filtreerida enne kui membraan saastub. Sõelfiltril on väikesed poorid membraani pealispinnal, kuhu jäävad suuremad osakesed kinni. Selletõttu aga ummistuvad sõelfiltrid väga kiiresti. Mahtfiltrite puhul jäävad osakesed membraanile pidama, mille tõttu langeb vee läbilaskvus ja vajalik rõhk voo filtreerimiseks suureneb, kuni lõpuks tuleb membraan välja vahetada. Mahtfiltriga membraane kasutatakse ülipuhta vee puhastusel. Sõelfiltreid kasutatakse ristvoolu mikrofiltratsioonil, sest ringlev vesi aitab hoida filtrit puhtana membraani pinnale jäänud osakekestest. (Baker, 2012)



Joonis 4.1 Maht- ja sõelfilter (Ebnesajjad, 2018)

Mikrofiltratsiooni membraane valmistatakse polümeeridest või anorgaanilistest materjalidest, milleks võivad olla metall, klaas või keraamiline materjal. Eelistatakse polümeere oma hea painduvuse ja keemiliste omaduste pärast.

Polümeersed membraanid

Polümeerid on kõige eelistatumad materjalid membraanide tootmisel. Hea kvaliteediga polümeer peab vastu kuumusele ja keemilistele ainetele ning neil on hea mehaaniline tugevus ja võime moodustada lame või õõneskiuline konfiguratsioon. Enamik polümeermembraane toodetakse faasi inversiooni tehnika eeskujul. Esimene suurem rakendus mikrofiltratsiooni membraanidele oli vee bioloogiline testimine. Selle jaoks kasutati tselluloosatsetaat ja nitrotselluloosi membraani ja selline testimine on väga tähtis ka tänapäeval. Tselluloosatsetaatmembraanidel on hea läbilaskvus ja hülgamisomadused ning nad on vastupidavad membraani saastumisele, kuid neil on madal klooritaluvus, limiteeritud pH taluvus ja on vastuvõtlikud hüdrolüüsile. (Basile et al., 2015)

Teised polümeersed membraani materjalid on näiteks polüsulfoon, polüetersulfoon, triatsetaatselluloos, polüvinülideenfluoriid, polüpropüleen, polütetrafluoroetüleen, polüakrüül-nitriil ja polüetüleen. Selliseid polümeere saab omavahel ühendada, et parandada nende piiratud omadusi, mille tulemusena saadakse parem tugevus ja läbilaskvus. (Uragami, 2017)

Mikrofiltratsiooni membraane on võimalik valmistada nii hüdrofiilsetest kui ka hüdrofoobsetest polümeeridest. Mõlemal polümeeril on omad plussid ja miinused.

Näiteks hüdrofoobsed polümeerid on tugevamad, aga hüdrofiilsed polümeerid vähendavad bakterite kinnistumist adsorptsiooni tõttu. (Li et al., 2008)

Anorgaanilised membraanid

Anorgaanilistel membraanidel on suur stabiilsus pH äärmustes ja kõrgetel temperatuuridel, mis võivad küündida ligi 1000°C, aga on mehaaniliselt nõrgad ehk rabedad. Paljud anorgaanilised membraanid tehakse keraamikast ja metallidest. Võib kasutada pulbrilisel kujul, peene või paksu kile sadestusena erinevatel kandjatel või isegi paagutamise tulemusena saadud teraskiududena. Kasutatakse alumiinium-, titaan-, tsirkoonium-, räni- ja teisi oksiide. (Li et al., 2008)

Keraamilisi membraane valmistatakse enamasti sool-geel protsessiga ja nad on asümmeetrilised. Keraamiliste membraanide eelised polümeersete ees on suurem poorsus, paremad eraldusomadused, mehaaniline ja keemiline stabiilsus ning väiksem saastumus. Stabiilsuse pärast sobivad nad hästi vee töötamiseks. Kuna keraamilised membraanid on vastupidavamad puhastusprotsessidele, on nende puhul võimalik parandada vootaset peale saastumist, pikendades nii membraanide eluiga. Sellegipoolest eelistatakse maksumuse pärast polümeerseid membraane. (Basile et al., 2015)

Membraanmoodulid

Plaatraammoodulit kasutatakse otsefiltrerimisprotsessides. Plaat on asümmeetriline ja kilemembraan on lame ning õhuke komposiitleht. Selektiivsete omadustega õhuke kiht toetub paksemale kihile, millel on suuremad poorid. Sellised moodulid on kompaktsed ja tugeva disainiga, aga nende töökulud on suuremad kui ristvoolu puhul kasutatavatel moodulitel. Plaatraammoduleid kasutatakse rohkem väiksemate rakenduste puhul lahuste filtreerimiseks. (Uragami, 2017)

Torukujuliste konfiguratsioonide puhul võivad torude läbimõõt olla kuni 25 mm. Vooluprofiil on sarnane õõneskiudmoodulitele. Torumoodulite eeliseks on lihtne puhastus ja nad on võimelised töötleva suure suspendeeritud osakeste sisaldusega vett, aga nad on kallimad kui õõneskiudmoodulid. Torumoduleid kasutatakse tööstusliku reovee töötlemiseks ning samuti toidu- ja joogitööstuses. (Li et al., 2008)

Mikrofiltratsiooni puhul kasutatakse kõige enam õõneskiudmoduleid. Kiudude läbimõõt on 0,5-1,5 mm ja ühte moodulisse on pakitud mitu tuhat kiudu. Nende moodulite puhul saab membraani puhastamist teostada tagasivooluga, mistõttu ei vaja toitevesi nii suurt

eeltöötlust. Puhastus käib permeaadi voolusuuna muutusega, sest nii on võimalik ära loputada sadestunud osakesed membraani pinnalt. (Li et al., 2008)

Spiraalmoodulit kasutatakse ristvoolude puhul. Konstruktsioon hõlmab membraani, mis on volditud südamikü ümber spiraalina, membraani ümbritseb surveanum. Moodulit kasutatakse sellistel töötingimustel, kus on vaja kõrgeid temperatuure ja suuri pH vahemikke ning kui toitelahus on väga kontsentreeritud. Spiraalmoodulit kasutatakse suuremahulistes tööstuslikes rakendustes. (Seader et al., 2013)

Uuemad moodulid on pöörlevate kettamoodulite süsteem ja vibreerivate moodulite süsteem. Kettamoodulite süsteemil on suurema ala ja mahutavusega moodul, mis on ülesseatud ühele võllile ja mis keerleb ümmarguste membraanide vahel. Sellise mooduli pindala on 2m² ja neid kasutatakse biotehnoloogilistes protsessides. Vibreerivate moodulite süsteem sisaldab ümmarguste orgaaniliste membraanide komplekti, mis on eraldatud tihendite ja permeaadi kollektoritega. (Basile et al., 2015)

4.3. Membraani saastumine

Mikrofiltratsiooni saastumist põhjustab suspendeeritud osakeste ja lahustunud ainete sadestumine ja akumulatsioon membraani pinnal või poorides. Membraani saastumine filtreerimise ajal vähendab voogu ja seega kogu protsessi tõhusust. Kui erinevad töötingimused jäävad samaks, langeb rõhk ettemääratud punktini, millal tuleb membraani puhastada. Märdumine on enamasti pöördumatu, aga seda saab vähendada puhastamisega. (Cheryan & Strauss, 1998)

Bioloogilist saastumist tekitavad bakterid ja seened, kes kasvavad membraani pinnal ja vabastavad mikroobse aktiivsuse tagajärjel biopolümeere. Biopolümeerid tekitavad membraani pinnale viskoosse ja limase kihi, mis kaitseb baktereid kemikaalide eest. Mikroobide olemasolu mõjutab suuresti toitevee omadused. Anorgaanilist saastumist põhjustavad enamasti metallide hüdroksiidid. Sademed tekivad siis kui kemikaalide kontsentratsioon ületab nende küllastatuse piiri. Samuti tekitab saastumist kolloidsete osakeste kuhjumine membraani pinnal. (Li et al., 2008)

4.4. Mikrofiltratsiooni rakendused

Mikrofiltratsiooni puhul mõõdetakse membraanide eluiga sageli tundides. Mõnes täiesti passiivses rakenduses nagu steriilsete õhuavade töötlemisel, võivad membraanid kesta mitu kuud. Üldiselt kasutatakse ühekordseid kassettfiltreid, mis on mõeldud suhteliselt väikese massiga osakeste filtreerimiseks lahusest. Vee hulk, mida saab mikrofiltratsiooni kasutades puhastada, oleneb sellest palju on osakesi vees. Näiteks reovee puhul on puhastatava vee hulk väike enne membraani saastumist, ülipuhta vee tootmisel elektroonikatööstuse jaoks on puhastatava vee hulk jällegi suur.

4.4.1. Vee magestamine

Vee magestamiseks on proovitud kasutada erinevaid membraane ja tehnikaid. Ühe uuringu kohaselt täheldati, et vaakumi abil kasutatud läbivoolu aurustamismeetod oli võrreldes tavapäraste magestamismeetoditega võrreldes oluliselt efektiivsem. Saavutati palju suurem voog $170 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ kui teiste kattekihtideta membraanidega $90 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, säilitades samal väga suurepärase soola eraldusvõime (99,99%). Membraanideks kasutati makroporseid alumiiniumoksiidmembraane, mille peale sadestati tsinkoksiidi kiht. (Dangwal et al., 2019)

Punase savi ja loodusliku fosfaadiga keraamilise membraani efektiivsust hinnati filtreerimisel. Membraani pooride läbimõõduks saadi $2.5 \mu\text{m}$ ja läbilaskvuseks hinnati kuni $928 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Täheldati, et mikrofiltratsiooni membraan näitas head mikrostruktuuri ja mehaanilist stabiilsust. Filtreeriti heitvett, merevett ja alumiinumkloriidi sünteetilist lahust. Kõigi kolme toite puhul oli eraldamise efektiivsus hea: heitvee puhul 99,80%, merevee puhul 99,62% ja sünteetilise lahuse puhul 99,86%. (Mouiya et al., 2018)

4.4.2. Raskmetallide reovee töötlemine

Tööstuste arenguga juhitakse suurtes kogustes raskmetallide reovett lähedal olevatesse veekogudesse, mis kujutavad inimeste tervisele suurt ohtu. Mikrofiltratsiooni eeltöötlemismeetoditena reovee puhastamisel kasutatakse adsorptsiooni, sadestamist ja teise meetodeid, mille tulemusena raskmetallid muudetakse lahutamatuks osadeks, mille suurus on suurem kui $0,1 \mu\text{m}$. Kasutades sadestamist koos mikrofiltratsioonisüsteemiga, moodustavad reovee metalliioonid sademe, mis

eemaldatakse väga tõhusalt mikrofiltratsiooniga. Kui raskmetallide reovees on liiga palju orgaanikat, kasutatakse raudhüdroksiidi koagulandina, mis lisaks metalliioonide sadestamisele, adsorbeerib ka osa orgaanikat. Olulise eemaldamisefekti saavutamiseks kombineeritakse tavaliselt sadestumist ja adsorptsiooni. (Wang et al., 2020)

Normaalsetel tingimustel ei suuda mikrofiltratsiooni membraan eemaldada raskmetallide ioone efektiivselt, sest ionide osakeste suurus on väike. Raskmetallide ionide paremaks eemaldamiseks on mõistlik kombineerida erinevaid meetodeid. Kasutades neutraliseerimist ja mikrofiltratsiooni koos flokulandi lisamisega, saab Zn^{2+} ja Pb^{2+} eemaldada vastavalt 99,92% ja 99,77% efektiivsusega, mis teeb sellise meetodi väga tõhusaks. Cu^{2+} on võimalik eemaldada 75,18% efektiivsusega, kui polüvinülideenfluoriid membraani kasutada koos polümerisatsiooniga ja kui pH väärtus on 5. (Wang et al., 2020)

4.4.3. Radioaktiivse reovee töötlemine

Radioaktiivset reovett hakati mikrofiltratsiooniga töötleva alates 1980ndatest. Radioaktiivse reovee puhastamisel kasutatakse mikrofiltratsiooni enamasti eeltöötlusena ja seda saab kasutada koos adsorptsiooni- ja flokulatsiooniprotsessidega. Adsorptsiooni ja mikrofiltratsiooniga kombineeritud protsessi käigus võib ulatuda tseesiumi kontsentratsiooni eemaldamise määr kuni 99,44%-ni. (Zhang et al., 2009)

Kasutades raudkloriidi flokulandina, saab mikrofiltratsiooni protsessi käigus reoveest tõhusalt eemaldada ameriitsiumi isotoopi (^{241}Am). Reovee radioaktiivsuse vähendamise määr võib küündida üle 99,9%-ni, mis tõestab, et protsess on tõhus moodus radioaktiivse reovee töötlemiseks. (Yong et al., 2009)

4.4.4. Õlise reovee töötlemine

Õlist reovett on üritatud töödelda mikrofiltratsiooni ja elektrokoagulatsiooni kombineerimisega. Töödeldav reovesi sisaldas õli, rasva ja metalle. Eeltöötlemiseks kasutati elektrokoagulatsiooni erinevate parameetrite nagu pH, elektroodide kauguste ja tiheduste vahemikes. Katsete tulemustena oli võimalik õli ja rasva sisaldust vähendada 35 mg/l pealt 10,2 mg/l peale vaid 20 minutiga. Elektrokoagulatsiooni käigus tekkinud

flokid eemaldati mikrofiltratsiooniga, kasutades keraamilisi membraane erinevate rõhkude juures. (Changmai et al., 2019)

Sarnase protsessi jaoks on kasutatud kaoliniit savipõhist keraamilist membraani. Membraan valmistati kaoliniitsavist, sideaineks kasutati polüvinüülalkoholi. Reovee koaguleerimiseks lisati $Al_2(SO_4)_3$, mikrofiltratsiooni puhul kasutati ka tagasipesu. Tagasipesu kasutamisega oli võimalik voo intensiivsust tõsta 1,68 korda võrreldes tavalise ettepoole suunatud režiimiga. Õli eemaldati 98,06% tõhususega. Üldised tulemused näitasid, et koagulatsiooni ja mikrofiltratsiooni kasutamist koos tagasipesuga võib pidada paljulubavaks süsteemiks membraani saastumise leevendamisel ja filtreerimise võimendamisel. (Sheikhi et al., 2019)

5. JÄRELDUSED

Vee töötluks ja puhastamiseks ning joogivee tootmiseks kasutatakse mitmeid membraanprotsesse, millest enamuse jaoks kasutatakse liikumapaneva jõuna tööõhkusid. Tähtsaimad protsessid on pöördosmoos, nano-, ultra-, ja mikrofiltratsioon ning elektrodialüüs. Kõige rohkem kasutatakse membraanmoodulitena plaatraam-, toru-, õõneskiud- ja spiraalmoduleid. Membraanide läbilaskvust ja voogude taset mõjutavad eelkõige membraanide saastumine ja kontsentratsioonipolarisatsioon. Tehnoloogia arenedes leitaks uusi viise, kuidas parandada membraanide jõudlust ja vähendada saastumist.

Membraantehnoloogiad võivad olla kallid oma energiavajaduse, seadmete ja membraanide saastumise tõttu. Kulude vähendamiseks luuakse pidevalt uusi tõhusamaid ja jätkusuutlikumaid membraane. Suurendatakse membraanide pindu ja tehakse vahedetaile paksemateks, et pindade vahel oleks rohkem ruumi, mille tõttu väheneks saastumine. Membraane valmistatakse materjalidest, mis teevad membraanid tugevamaks ja vastupidavamaks kloori suhtes, samuti tehakse membraane õhemaks, et vee filtreerimiseks ei oleks energia- ja rõhuvajadused nii suured, vähendades nii membraansüsteemide kulusid.

Uurimise all on ka valguspõhise tehnoloogia kasutamine membraanide pidevaks puhastamiseks. Filtreerimissüsteemide arendamisel võetak arvesse, kuidas vähendada tegevuskulusid, keskkonnajalajälge, käitamis- ja hooldusnõudeid, mis kõik aitavad taaskasutamise kaudu vähendada kõrvaldamiskulusid.

Membraansüsteemide jõudlust ja vee kvaliteeti saab parandada täiustatud töötlemiskemikaalide kasutamisega. Kemikaalide hulgas on biotsiide, flokulante ja teisi, mille abil saab vähendada katlakivi teket, saastumist ja korrosiooni. Välja töötatud preparaate kasutamisega saab vähendada keskkonnamõju, kulutusi ja parandada protsessi toimimist.

Erinevate tööstuste poolt tekitatud reovesi võib sisaldada kahjulikke aineid. Ilma töötlemiseta, kahjustab selline vesi keskkonda. Elanikkonna arvukuse suurenemisega kasvab nõudlus ka puhta vee järele. Üks tõhusamaid meetodeid vee kvaliteedi parandamiseks, joogivee tootmiseks ja veereostuse vähendamiseks on pöördosmoos. Siiski on vaja heljuvaine ja kloori eemaldamiseks vee eeltötlust. Koos eeltötlusega eemaldavad pöördosmoosisüsteemid soolasid, orgaanikat, kolloide, mikroorganisme ja

muid osakesi kuni 99% efektiivsusega. Pöördosmoosisüsteemid luuakse tõhususe huvides ning neid on lihtne kasutada ja hooldada.

KOKKUVÕTE

Membranprotsesside kasutamine veetehnoloogias

Bakalaureusetöö eesmärkideks oli anda täpsem ülevaade membraantehnoloogiast, membraanprotsesside mehhanismidest, kasutatavate membraanide ja moodulite tüüpidest ning materjalidest, protsessi käigus tekkivatest probleemidest ja põhilistest rakendustest veetehnoloogias.

Bakalaureusetöös on koostatud ülevaade veetehnoloogias kasutatavate membraanprotsesside kohta üldiselt ja eraldi on välja toodud tähtsamad protsessid. Üldises osas on antud ülevaade membraanprotsesside põhimõtete ja põhiprintsiipide kohta, lahustuvus-difusiooni ja sõela mudeli mehhanismidest, põhilistest membraanide tüüpidest ja enim kasutatavatest membraanmoodulitest.

Eraldi on toodud välja kolm põhilisemat membraanprotsessi, milleks on pöördosmoos, ultrafiltratsioon ja mikrofiltratsioon. Protsesside kohta on koostatud ülevaade nende mehhanismidest, membraanide materjalidest ja membraanmoodulitest, protsessiga kaasnevatest probleemidest ja põhilistest veetehnoloogia rakendustest.

SUMMARY

Application of Membrane Processes in Water Technology

The aims of the bachelor's thesis were to provide a more detailed overview of membrane technology, the mechanisms of membrane processes, the types and materials of membranes and modules used, the problems that arise during the process and the main applications in water technology.

The main part of the thesis is written about membrane processes used in water technology in general and the more important processes are pointed out. In the general part, an overview of the characterization and basic principles of membrane processes, solution-diffusion and pore-flow model mechanisms, basic membrane types and the most commonly used membrane modules are given.

The three main membrane processes, reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration are described and written about separately. An overview of the processes, their membrane materials and membrane modules, process problems and the main applications of water technology have been compiled.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- Arola, K., Mänttari, M., & Kallioinen, M. (2021). Two-stage nanofiltration for purification of membrane bioreactor treated municipal wastewater – Minimization of concentrate volume and simultaneous recovery of phosphorus. *Separation and Purification Technology*, 256, 117255.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117255> (14.05.2021)
- Baker, R. (2004). *Membrane Technology and Applications* (2. Aufl. ed.). New York: Wiley. (26.05.2021)
- Baker, R. (2012). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Incorporated.
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=977928>
(08.05.2021)
- Balster, J. (2016). Hollow Fiber Membrane Module. *Encyclopedia of Membranes* (955-957). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. (25.05.2021)
- Balster, J. (2016). Plate and Frame Membrane Module. *Encyclopedia of Membranes* (1578-1579). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. (25.05.2021)
- Balster, J. (2016). Spiral Wound Membrane Module. *Encyclopedia of Membranes* (1812-1814). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. (25.05.2021)
- Basile, A., Cassano, A., & Rastogi, N. K. (2015). *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. Cambridge: Elsevier Science & Technology.
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=1986897>
(07.05.2021)
- Brackish Water Reverse Osmosis Systems. *WaterZone* <https://water-zone.com/brackish-water-reverse-osmosis-systems/> (28.05.2021)
- Changmai, M., Pasawan, M., & Purkait, M. K. (2019). Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. *Separation and Purification Technology*, 210, 463-472.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.007> (21.05.2021)
- Cheremisinoff, N. P. (2001). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann (25.05.2021)
- Cheryan, M., & Strauss, S. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Boca Raton: Taylor & Francis Group. (20.05.2021)

- Cinperi, N. C., Ozturk, E., Yigit, N. O., & Kitis, M. (2019). Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes. *Journal of Cleaner Production*, 223, 837-848.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.166> (28.05.2021)
- Dangwal, S., Liu, R., Bastatas, L. D., Echeverria, E., Huang, C., Mao, Y., & Kim, S.-J. (2019). ZnO Microfiltration Membranes for Desalination by a Vacuum Flow-Through Evaporation Method. *Membranes (Basel)*, 9(12), 156.
<https://doi.org/10.3390/membranes9120156> (21.05.2021)
- Degremont, O. (1991). *Water Treatment Handbook*. Lavoisier Publishing.
 (25.05.2021)
- Dixon, M., Staaks, C., Fabris, R., Vimonses, V., Chow, C. W. K, Panglisch, S., & Drikas, M. (2013). The impact of optimised coagulation on membrane fouling for coagulation / ultrafiltration process. *Desalination and Water Treatment*, 51(13-15), 2718-2725. (23.05.2021)
- Drioli, E., & Fontananova, E. (2004). Membrane Technology and Sustainable Growth. *Chemical Engineering Research & Design*, 82(12), 1557-1562.
<https://doi.org/10.1205/cerd.82.12.1557.58031> (13.05.2021)
- Ebnesajjad, S. (2016). *Expanded PTFE Applications Handbook* (Plastics design library). Norwich: Elsevier Science & Technology Books.
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=4694658>
 (27.05.2021)
- Geankoplis, C. J. (2003). *Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations) Fourth Edition*. Pearson. (25.05.2021)
- Greenlee, L. F., Lawler, D., F., Freeman, B., D., Marrot, B., & Moulin, P. (2009). Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43(9), 2317-2348.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010> (07.05.2021)
- Hagen, K. (1998). Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment. *Desalination* 119(1-3), 85-91. (23.05.2021)
- High-Flow Reverse Osmosis System. *Crystal Quest*.
<https://crystalquest.com/products/reverse-osmosis-system-high-flow>
 (28.05.2021)
- Kaarma, M. (2015). Vesi meie igapäevaelus. (26.05.2018)

- Kim, S., & Hoek, E. M. V. (2005). Modeling concentration polarization in reverse osmosis processes. *Desalination*, 186(1), 111-128.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.05.017> (07.05.2021)
- Klinov, A. V, Akberov, R. R., Fazlyev, A. R., & Farakhov, M. I. (2017). Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi. *Journal of Membrane Science*, 524, 321-333.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.057> (28.05.2021)
- Lee, H., Jin, Y., & Hong, S. (2016). Recent transitions in ultrapure water (UPW) technology: Rising role of reverse osmosis (RO). *Desalination*, 399, 185-197.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.003> (24.05.2021)
- Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W., & Matsuura, T. (2008). *Advanced membrane technology and applications*. Hoboken: WILEY.
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=413112>
 (17.05.2021)
- Li, X., Jiang, L., & Li, H. (2018). Application of Ultrafiltration Technology in Water Treatment. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science*, 186(3), 12009. (15.05.2021)
- Madaeni, S. S., & Eslamifard, M. R. (2010). Recycle unit wastewater treatment in petrochemical complex using reverse osmosis process. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1), 404-409. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.067>
 (24.05.2021)
- Mahmoudi, H. (2016). Water Desalination in Electrodialysis Applications. *Encyclopedia of Membranes* (1986-1987). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1970-1 (28.05.2021)
- Mai, Z. (2013). *Membrane Processes for Water and Wastewater Treatment: Study and Modeling of Interactions between Membrane and Organic Matter*. [École Centrale Paris]. (13.05.2021)
- Malaeb, L., & Ayoub, G. M. (2011). Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination*, 267(1), 1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.001> (24.05.2021)
- Matthiason, E., Sivik, B. (1980) Concentration polarization and fouling. *Desalination*, 35, 59–103. (22.05.2021)

- Maqbool, N., Saleem, Z., & Jamal, Y. (2019). A Short Review on Reverse Osmosis Membranes: Fouling and Control. *Open Access Journal of Waste Management & Xenobiotics*. (28.05.2021)
- Membrane technology. (2021). *Wikipedia*. https://en.wikipedia.org/wiki/Membrane_technology (28.05.2021)
- Membrane Technology: A Break Through in Water Treatment. *WCP*. <https://wcponline.com/2009/02/10/membrane-technology-break-water-treatment> (28.05.2021)
- Microfiltration System. *Pall Corporation*. <https://www.pall.com/en/food-beverage/solutions/microfiltration-system.html> (28.05.2021)
- Monnot, M., Laborie, S., & Cabassud, C. (2016). Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: Impact on water quality and UF fouling. *Desalination*, 383, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.12.010> (16.05.2021)
- Mouiya, M., Abourriche, A., Bouazizi, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Abouliatim, Y., & Hannache, H. (2018). Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment. *Desalination*, 427, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.005> (21.05.2021)
- Munter, R., & Kivimäe, T. (2010) Uudne keskkonnasõbralik tehnoloogia radionukliidide kõrvaldamiseks põhjaveest. *Keskkonnatehnika* 5, 10–12 <https://keskkonnatehnika.ee/tehnoloogia-radionukliidide-korvaldamiseks-pohjaveest/> (26.05.2021)
- Nagy, E. (2018). *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*. San Diego: Elsevier. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=5841233> (27.05.2021)
- Nanofiltration System For Water Softening. *Indiamart*. <https://www.indiamart.com/proddetail/nanofiltration-system-for-water-softening-9792754788.html> (28.05.2021)
- Osmotic pressure. (2021). *Wikipedia*. https://en.wikipedia.org/wiki/Osmotic_pressure (28.05.2021)

- Paul, D.R. (2004). Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 241(2), 371-386. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.026> (07.05.2021)
- Põhja-Pärnumaa valla ühisveevärgi ja -kanalisatsiooni arendamise kava aastateks 2020-2032. (2020). *Riigi Teataja*. <https://www.riigiteataja.ee/akt/428012020008> (26.05.2021)
- Rahardianto, A., Gao, J., Gabelich, C. J., Williams, M. D., & Cohen, Y. (2007). High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. *Journal of Membrane Science*, 289(1), 123-137. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.043> (10.05.2021)
- Reynolds, T. D., & Richards, P. A. (1996). *Unit operations and processes in environmental engineering*. Boston: PWS Pub. Co. (25.05.2021)
- Saava, A., Indermitte, E. (2008). Joogivee liigest fluoriidisisaldusest tulenev hambafluuroosi risk eesti elanikel ja soovitused riski vähendamiseks. *Tartu Ülikool: Tervishoiu instituut*. <https://www.rahvatervis.ut.ee/handle/1/920> (26.05.2021)
- Sagle, A. & Freeman, B. (2004). *Fundamentals of Membranes for Water Treatment*. [University of Texas]. (09.05.2021)
- Sarp, S, & Hilal, N. (2018). *Membrane-Based Salinity Gradient Processes for Water Treatment and Power Generation*. San Diego: Elsevier. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=5482829> (26.05.2021)
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2013). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Incorporated. (19.05.2021)
- Sheikhi, M., Arzani, M., Mahdavi, H. R., & Mohammadi, T. (2019). Kaolinitic clay-based ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment: Assessment of coagulant addition. *Ceramics International*, 45(14), 17826-17836. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.354> (21.05.2021)
- Song, L., & Elimelech, M. (1995). Theory of concentration polarization in crossflow filtration. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*, 91(19), 3389. (07.05.2021)

- Zhang, C.-P., Gu, P., Zhao, J., Zhang, D., & Deng, Y. (2009). Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption–microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1), 1057-1062. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.104> (11.05.2021)
- Zou, D., Chen, X., Qiu, M., Drioli, E., & Fan, Y. (2019). Flux-enhanced α -alumina tight ultrafiltration membranes for effective treatment of dye/salt wastewater at high temperatures. *Separation and Purification Technology*, 215, 143-154. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.063> (23.05.2021)
- Tamime, A. Y. (2012). *Membrane Processing* (1. Aufl. ed., Society of Dairy Technology book series). New York: Wiley-Blackwell. (22.05.2021)
- Tortora, F., Innocenzi, V., Mazziotti di Celso, G., Vegliò, F., Capocelli, M., Piemonte, V., & Prisciandaro, M. (2018). Application of micellar-enhanced ultrafiltration in the pre-treatment of seawater for boron removal. *Desalination*, 428, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.016> (23.05.2021)
- Uikala prügila I ja III ladestusala sulgemise keskkonnamõju hindamine. (2016). *Keskkonnaamet*. <https://eteenus.keskkonnaamet.ee/publish/22029635/22029638> (28.05.2021)
- Ultrafiltration Membrane Systems. *WesTech*. <https://www.westech-inc.com/products/ultrafiltration-membrane-system> (28.05.2021)
- Ultrafiltration Membrane Wastewater Recycling System. *Guangzhou Kai Yuan Water Treatment Equipment Co., Ltd.* <https://www.rowatertreatment-system.com/sale-12593328-ultrafiltration-membrane-wastewater-recycling-system-mineral-water-plant-3500lph.html> (28.05.2021)
- Uragami, T. (2017). *Science and Technology of Separation Membranes*. New York: John Wiley & Sons, Incorporated. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=4816161> (18.05.2021)
- Vladislavljevic, G. T, Vukosavljevic, P, & Bukvic, B. (2003). Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. *Journal of Food Engineering*, 60(3), 241-247. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00044-X) (07.05.2021)

- Väätsa prügila sulgemise keskkonnamõju hindamise aruanne. (2018).
Keskkonnaamet.
<https://eteenus.keskkonnaamet.ee/publish/23928844/25764842> (28.05.2021)
- Wang, C., Wang, Y., Qin, H., Lin, H., & Chhuon, K. (2020). Application of Microfiltration membrane Technology in Water treatment. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science*, 571(1). (11.05.2021)
- Yong, G., Jun, Z., Guanghui, Z., Dong, Z., Weiwen, C., Guoqi, Y. & Ping, G. (2004). Treatment of the wastewater containing low-level 241Am using flocculation-microfiltration process. *Separation and Purification Technology*, 40(2), 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.02.009> (11.05.2021)
- Yu, C.-H, Fang, L.-C., Lateef, S. K., Wu, C.-H, & Lin, C.-F. (2010). Enzymatic treatment for controlling irreversible membrane fouling in cross-flow humic acid-fed ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), 1153-1158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.022> (07.05.2021)