EESTI MAAÜLIKOOL

Tehnikainstituut

**Martin Elmet**

# RELADE MAGNETILISTE NANOOSAKESTE KOGUMISE TEOSTATAVUSE UURING

THE FEASIBILITY RESEARCH FOR COLLECTING RELADE MAGNETIC NANOPARTICLES

Bakalaureusetöö

Tehnika ja tehnoloogia õppekava

Tootmistehnika eriala

Juhendajad: lektor Aare Aan, PhD;

Rainis Venta, Relade OÜ teadusarendusdirektor, MSc

Tartu 2017

# LÜHIKOKKUVÕTE

www.emu.ee
Eesti Maaülikool
Estonian University of Life Sciences

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eesti Maaülikool<br><br>Kreutzwaldi 1, Tartu 51014 | | Bakalaureusetöö lühikokkuvõte | |
| Autor: Martin Elmet | | Õppekava: Tehnika ja tehnoloogia | |
| Pealkiri: Relade magnetiliste nanoosakeste kogumise teostatavuse uuring | | | |
| Lehekülgi: 46 | Jooniseid: 18 | Tabeleid: 3 | Lisasid: 0 |
| Osakond: Põllundus- ja tootmistehnika osakond<br>Uurimisvaldkond :<br><br>Tehnikateadused, T150 materjalitehnoloogia<br><br>Tehnikateadused, T270 keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll<br><br>Juhendajad: Aare Aan, PhD ja Rainis Venta, Relade OÜ teadusarendusdirektor, MSc<br><br>Kaitsmiskoht ja -aasta: Tartu, 2017 | | | |
| Tänapäeva tarbimisühiskond on väga kiiresti muutuv ja pidevalt edasi arenev. Moodsalt elamine nõuab väga palju ressursse ja seetõttu on väga palju hakatud asju taastöötlema ja taaskasutama, mis on väga aktuaalne teema. Antud töö aitab loodetavasti tulevikus ressursse säästa. Lõputöö käsitlebki nanoosakestest pesuaine taaskogumist pesumasina reoveest, mis võimaldab säästa pesumasinate pesuainet ning samas on ka selle reovesi puhtam. Sääst tuleb nanoosakeste taaskasutamise võimest. Peamine probleemi käsitlus on 30-100 nm suuruste superparamagnetiliste raudoksiidosakeste (ReLaDe osakesed) kogumine pesumasina reoveest. Kirjanduslike allikate põhjal sai tehtud ülevaade erinevatest potentsiaalsetest nanoosakeste kogumise meetoditest. Töö tulemusel sai leitud mitu uudset metoodikat ja tehnoloogiat, mille abil võiks käsitletud osakesi püüda. Antud tööle on võimalik teha ka jätku-uuring ja eksperimentaalne osa. | | | |
| Märksõnad: nanoosakesed, paramagnetilised, pesumasin, pesuaine | | | |

# ABSTRACT

www.emu.ee
Eesti Maaülikool
Estonian University of Life Sciences

| | | | |
|---|---|---|---|
| Estonian University of Life Sciences<br><br>Kreutzwaldi 1, Tartu 51014 | | Abstract of Bachelor's Thesis | |
| Author: Martin Elmet | | Speciality: Techincs and Technology | |
| Title: The feasibility research for collecting Relade magnetic nanoparticles | | | |
| Pages: 46 | Figures: 18 | Tables: 3 | Appendixes: 0 |

Department: Agricultural and Production Engineering

Field of research:

Technological sciences, T150 Material technology

Technological sciences, T270 Environmental technology, pollution control

Supervisors: Aare Aan, PhD; Rainis Venta, Relade OÜ, MSc

Place and date: Tartu, 2017

Todays consumer society is very quickly changing and constantly evolving. Living modern life requires a lot of resources and therefore recyclying and reusing have increased dramatically, which is very novel. Given work hopefully helps to save resources. Thesis deals with collecting superparamagnetic washing detergent from washing machine waste water which allows to save washing machine washing detergernt and wastewater is less affected by it. The saving comes from reusing these nanoparticles Main problem is to collect 30-100 nm sized super paramagnetic iron oxide (also called as ReLaDe particles) from washing machine waste water. Based on literary sources has been done an overview of different potential nanoparticle collection methods. As a result of the work, a several new methods and technologies were found to collect ReLaDe nanoparticles. Given thesis can be continued as research and it is possible to add experimental part to it.

Keywords: nanoparticles, paramagnetic, washing machine, washing detergent

# SISUKORD

LÜHIKOKKUVÕTE ..... 2
ABSTRACT ..... 3
SISSEJUHATUS ..... 5
1. PEENED TAHKED OSAKESED ..... 6
1.1 Tahked osakesed keskkonnas ..... 6
1.2 Nanoosakesed ..... 7
1.3 Nanoosakeste eelis teiste peente osakeste ees ..... 7
1.4 Raudoksiidsed nanoosakesed ..... 8
1.5 Magnetilised nanoosakesed (ReLaDe osakesed) ..... 8
2. PESUMASINATE ÜLEVAADE ..... 11
3. PEENTE TAHKETE OSAKESTE ERALDAMINE VEDELIKUST ..... 16
3.1 Settimise meetodid ..... 18
3.1.1 Tsentrifugaalne settimine ..... 18
3.1.2 Magnetiline settimine ..... 23
3.1.3 Magnetiliselt tõhustatud tsentrifuug ..... 26
3.2 Filtratsioon meetodid ..... 28
3.2.1 Tsentrifugaalne filtratsioon ..... 28
3.2.2 Survefiltratsioon (membraanfiltreerimine) ..... 29
3.3 Nanoosakeste agregeerumine vedelikes elektrolüütide toimel ..... 31
4. MAGNETILISTE NANOOSAKESTE KOGUMISE TEOSTATAVUSE UURING ..... 35
KOKKUVÕTE ..... 39
SUMMARY ..... 40
KASUTATUD KIRJANDUS ..... 43

# SISSEJUHATUS

Alates hetkest kui inimene hakkas kandma esimesi algelisi kehakatteid, tekkis tal vajadus neid mingi hetk pesta ja hooldada. See tagas kehakatete pikaajalise säilimise ja hügieenilisuse. Ilma hügieenilisuseta oleksid riideid hakanud haisema ja tekitama haigusetekitajaid ning ka kiiremini kulunud.

Tänapäeva inimese jaoks on endiselt riiete pesemine väga tähtis ja eluks vajalik tegevus. Selleks kasutatakse majapidamistes peamiselt pesumasinat koos pesuainega, olgu selleks siis pulber või vedelik. See protsess tekitab aga palju reovett ja keskkonnareostust ning tarvitab palju ressurssi (nii elektrit, vett kui ka detergenti).

Keskkonnareostuse vältimiseks on tänapäeval hakatud kõike taaskasutama ja -töötlema. Samal eesmärgil loodi ka magnetilistest nanoosakestest koosnev magnetiline pesupulber. Töös käsitletavat pesuaine osakeste füüsikalisi ja keemilisi omadusi on uurinud Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi nanostruktuuride labor ja iduettevõtte ReLaDe OÜ. Selle pesuaine osakeste omadusi on käsitletud ka Holger Saare oma bakalaureuse töö eksperimentaalses osas.

Tänu oma magnetilistele omadustele on antud pesupulber teoreetiliselt taaskasutatav. Taaskasutamiseks oleks seda vaja koguda pesujärgselt reoveest, kuid samas oleks vaja seda koguda nii, et saaks seda võimalikult mitmekordselt taaskasutada. Kuna seda pole keegi varem teinud siis selle töö peamiseks ongi uurida nende osakeste vedelikest kogumise viise.

Antud töö eesmärgiks oli leida kirjanduslike andmete põhjal parimad meetodid ReLaDe nanoosakestele, mille suurus oli 30-100 nm, eraldamiseks pesumasina reoveest.

Eesmärgi täitmiseks on püstitatud järgmised ülesanded:

1) Anda ülevaade peenetest tahketest osakestest meie keskkonnas ja nanoosakestest kirjanduse andmetel;
2) Anda ülevaade pesumasinatest ja pesumasina reoveest, milles peened tahked osakesed asuvad, kirjanduse andmetel;
3) Anda ülevaade olemasolevatest tahkete osakeste separeerimisprotsessidest kirjanduse andmetel ja leida neist kõige sobivamad.

# 1. PEENED TAHKED OSAKESED

## 1.1 Tahked osakesed keskkonnas

Tahkeid osakesi leidub meie ümber igal pool. Osa nendest osakestest on silmaga nähtavad ja osa mitte. Kõige väiksemaid õhus esinevaid tahkeid osakesi nimetatakse partikliteks. Nende läbimõõt on tavaliselt alla 0,1 millimeetri (mm). Igapäevaelus käsitletakse tolmuna neid partikleid, mis on silmale nähtavad. Partiklid muutuvad silmale nähtavaks, kui nad saavutavad üksteisega kokku kleepudes sellised mõõtmed, mida silm eristab [12].

Tahked osakesed õhus võivad hõlmata tolmu, tahma, suitsu ja vedelikupiisakesi. Mõned tahked osakesed nagu tahm ja suits on piisavalt suured ja tumedad ning silmaga nähtavad [6].

Tehislikud peened tahked osakesed õhus pärinevad eelkõige heitgaasidest (transport), erinevatest põlemisprotsessidest (katlamajad, kohtküte, tööstusettevõtted) ning atmosfääris toimunud keemilistest reaktsioonidest [8]. Tolmosakesed tekib eeskätt materjalide (sagedamini tekstiili ja paberi) lagunemisel [12] ja kulumisel ning tahm ja suits on ebatäieliku põlemise jäägid. Töökeskkonnas on partiklite allikaid palju: puidutööstus, metalli lihvimine, pulbervärvimine, kontorid (näiteks paberitolm) ja pagaritööstus (jahutolm) [12].

Tahked osakesed vees on tavapäraselt anorgaanilised (setted, muda, liiv) aga leidub ka orgaanilisi osakesi (vetikad ja bakterid) [7].

Kuigi enamik tahkeid osakesi on loodusliku pärioluga, on aja jooksul inimese mõju tahkete osakeste tekkele jätkuvalt suurenenud, sest inimene muudab pidevalt looduskeskkonda. Anorgaaniliste tahkete osakeste kontsentratsioon suureneb näiteks seetõttu, et tegeletakse põllumajandusega ja metsaraiega (erosiooni suurenemine). Orgaaniliste tahkete osakeste kontsentratsioon suureneb seetõttu, et looduslikesse vetesse suunatakse mitmeid kemikaale ning reostust, mis võivad tõsta toitainete kogust veekogudes ning selle tagajärjel hakkavad vetikad vohama [7].

Peened tahked osakesed jagatakse suuruse poolest kolme fraktsiooni [8]:

1. kõige jämedamad peened osakesed (PM2,5–10), 2,5–10 mikromeetrit (µm), pärinevad eeskätt pinnasest, teekattest ja tolmustest tööstusettevõtetest;

2. väiksemad, ülipeened osakesed (PM2,5), suurusega alla 2,5 µm, pärinevad ennekõike heitgaasidest (transport), erinevatest põlemisprotsessidest (katlamajad, kohtküte, tööstusettevõtted) ning atmosfääris toimunud keemilistest reaktsioonidest. Peened osakesed läbivad ülemised hingamisteed (ninaõõne ja kurgu) ning jõuavad bronhioolidesse;
3. kõige väiksemad, ultrapeened osakesed (PM0,1), suurusega alla 100 nm, on aga oma suuruselt võrreldavad viirustega ning võivad oma väiksuse tõttu tungida otse vereringesse.

## 1.2 Nanoosakesed

Sõna nano tuleneb kreeka keelsest sõnast *nanos*, mis tähendab väga väike. Nanomeeter (1 nm = $10^{-9}$) ehk üks miljardik meetrit. Üldiselt on nanoosakeste suurus vahemikus 0,1-100 nm. DNA molekul on 2,5 nm lai, gripiviirus on umbes 100 nm ning inimese juuksekarv on umbes 10 000 nm lai. Nanoosakeseks loetakse osakest, mille vähemalt üks mõõde on alla 100 nm [4].

Nanoosakesi saab nende tekke järgi liigitada kolme põhikategooriasse: looduslikud, tööstuslikult toodetud või juhuslikult tekkinud. Looduslike nanoosakeste alla kuuluvad näiteks vulkaaniline tuhk, ookeani udu ja mineraalsed komposiitmaterjalid [4]. Antud lõputöös käsitletud nanoosakesed kuuluvad tööstuslikult toodetud kategooriasse.

Nanostruktuure on väga erineva kujuga, tavaliselt torujad, niitjad või kerakujulised [4].

## 1.3 Nanoosakeste eelis teiste peente osakeste ees

Sõltuvalt sellest kui suured on osakesed, muutuvad ka nende osakeste omadused.

Nanoosakestel on suur eripind (summaarne välispind ruutmeetrites) ning seetõttu on nende keemiline ja bioloogiline aktiivsus suur. Tänu nanoosakeste väikestele mõõtmetele, saab neid rakendada seal, kus mikroosakesi ja makroosakesi kasutada ei saa. Nanoosakestel on suur potentsiaal mitmetes tööstusharudes erinevate toodete jõudlust, suutlikkust ja võimeid suurendada ja arendada [4].

Tänu nanosuurusele on nanomaterjalide omadused (näiteks mehaanilised, elektrilised, optilised ja magnetilised omadused) teistest materjalidest oluliselt erinevad. Paljudel nanomaterjalidel on keemilise reaktsiooni kiirust muutvad omadused ehk katalüüsi omadused, adsorptsiooni (tahke aine või vedeliku pinnale kogunemine) omadused ja kõrge reaktsioonivõime omadused [5]. Samuti liiguvad nanomaterjalid lahustes kiiresti. On tõestatud, et nanomaterjalidega on võimalik veest eemaldada raskmetalle, orgaanilisi saasteaineid, anorgaanilisi anioone ja baktereid [5].

## 1.4 Raudoksiidsed nanoosakesed

Raudoksiidi nanoosakesed koosnevad magemiidi ($\gamma$-$Fe_2O_3$) ja/või magnetiidi ($Fe_3O_4$) osakestest, mille läbimõõt on 1 kuni 100 nanomeetrit. Kuna nanoosakeste eripind on palju suurem võrreldes teiste osakestega, siis on neil parem sidumisvõime ja need hajuvad lahustes väga hästi [17].

Magnetilised nanoosakesed, suurusega vahemikus 2 kuni 20 nm, on superparamagnetilised ehk nende magneetumus (magneetumise ulatus) on null ja neid võib välise magneti juuresolekul magnetiseerida. See omadus suurendab magnetiliste nanoosakeste stabiilsust lahuses [17].

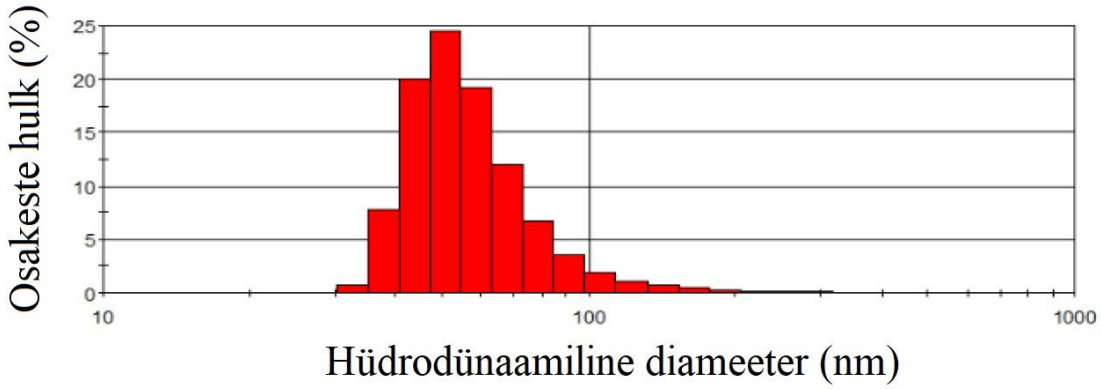
## 1.5 Magnetilised nanoosakesed (ReLaDe osakesed)

ReLaDe (*Reusing Laundry Detergent*) prototüüpne pesuaine koosneb raudoksiidsetest nanoosakestest ja pesuensüümidest. Raudoksiidse materjali saamiseks on sünteesitud termoslüüsi meetodiga ca 10 nm läbimõõduga magnetiidi ($Fe_3O_4$) nanokristallid, mis on kaetud ränioksiidi ($SiO_2$) kihiga.

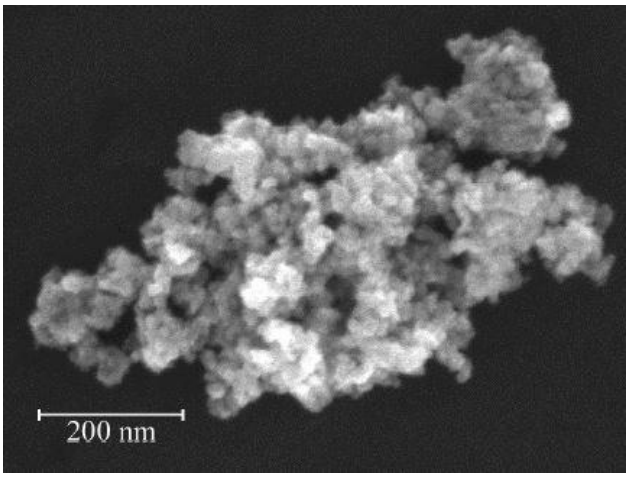
Ränioksiidiga katmine ehk silaanimine loob osakeste pinnale negatiivse laengu ning tagab kõrge hüdrofiilsuse ja bioühilduvuse ning stabiliseerib magnetiidi nanoosakesi mitmel viisil. Esiteks nõrgendab silaanimine osakeste vahel mõjuva magnetilise dipool-vastasmõju ning negatiivse laengu tõttu võimendab see nanoosakeste vahelist elektrilist tõukejõudu [19].

Silaanimise tulemusena agregeerub omavahel kokku umbkaudu 10-15 nanokristalli, mis kokku moodustavad ligikaudu 30 kuni 100 nm hüdrodünnamiliseläbimõõduga agregaadid (Joonis 1).

Agregaatide suurusjaotuse iseloomustamiseks kasutati footonkorrelatsiooni-spektroskoopia dünaamilise valguse hajumise (*dynamic light scattering ehk DLS*) meetodit, mille tulemusena saadakse nanoosakeste hüdrodünaamiline läbimõõt (osakeste läbimõõt koos temaga seotud veemolekulidega) ning skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) (Joonis 2).




**Joonis 1.** DLS meetodil mõõdetud silaanitud magnetiidi nanokristallide suurusjaotus. Joonise autor on Holger Saare (joonis 6 d), avaldatud kokkuleppel [19].




**Joonis 2.** Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt silaanitud magnetiidi nanokristallidest. Joonise autor on Holger Saare (joonis 4 a), avaldatud kokkuleppel [19].

Silaanitud magnetiidi nanokristallidele on omakorda peale laetud bioaktiivne valk ehk kommertsiaalne tööstuslik pesupesemise ensüüm ning see kompleks kokku on ReLaDe prototüüpne pesuaine.

ReLaDe prototüüpne pesuaine on mõeldud korduvkasutamiseks ehk kui tavapäraselt lisatakse pesumasinasse uut pesuainet iga kord uuesti, siis tänu ReLaDe magnetilistele omadustele on võimalik paramagnetilised pesuensüümid pärast pesu pesemist teoreetiliselt kokku koguda ning järgmine kord uuesti kasutada.

# 2. PESUMASINATE ÜLEVAADE

Kui 18. sajandil kasutati pesemiseks pesulauda [3], siis tänapäeval eelistab enamus inimesi pesu pesemiseks automaatseid pesumasinad.

Pesumasinate tööpõhimõte

Pesumasina tööpõhimõte on lihtne. Määrdunud kangad pannakse pesumasina trumlisse. Vesi voolab täitmisvooliku kaudu pesumasinasse, kus see soojendatakse valitud temperatuurini. Osa veest läbib ka pesuvahendi sahtli, et pesuvahend pesumasina trumlisse jõuaks. Seejärel hakkab trummel ringi käima ning pesumasin peseb pesu vastavalt valitud pesuprogrammile. Pesumasina musta vee ehk reovee eemaldamiseks pumpab pump vee pesumasina tühjendusvooliku kaudu kanalisatsiooni [24].

Pesumasina oluline osa on mikroprotsessor, mis määrab pesupesemise režiimi vastavalt sellele, milline pesuprogramm on valitud [24].

Pesumasinate tüübid

Pesumasinaid on kahte tüüpi nende laetavuse järgi:

1. Pealtlaetavad ehk vertikaalse teljega pesumasinad
2. Eestlaetavad ehk horisontaalse teljega pesumasinad.

Euroopas on 90% pesumasinatest eestlaetavad. Uuringud on näidanud, et eestlaetavad pesumasinad tarbivad vähem vett, elektrit ja pesuainet [13]. Selle põhjuseks on see, et horisontaalse teljega pesumasinal on trumli põhi veega täidetud, kuid vertikaalsel on trummel üleni täidetud. Aasias töötavad vertikaalse telje pesumasinad ilma kütteelemendita kuna see aitab vee soojendamise arvelt elektrit säästa [20]. Kuigi selle arvelt säästetakse elektrit võib keskkonnamõju olla suurem kui tavaliselt [22].

Pesumasina keskmine veekulu pesutsükli kohta sõltub selle pesumasina tehnoloogiast. Vertikaalse teljega masina tarbivad kuni 2 korda rohkem vett tsükli kohta kui horisontaalsed [20]. Tänapäeva masinatel on juba automaatne koormatusetaseme andur, selleks et vähendada vee ja elektrikulu [20]. Täielik veekulu sõltub loomulikult loputuste

arvust aga keskmine pesumasina veekulu on 60 liitrit arvestamata tsüklite arvu ja programmi [20].

Eestlaetavad pesumasinad on samas kallimad ja lärmakamad ning nende pesutsükkel võib olla kuni kaks korda pikem kui pealtlaetaval pesumasinal [14].

Pealtlaetavad pesumasinad on enamasti mõõtudelt väiksemad ning seega on nad eelistatud, kui majapidamises on vähe ruumi.

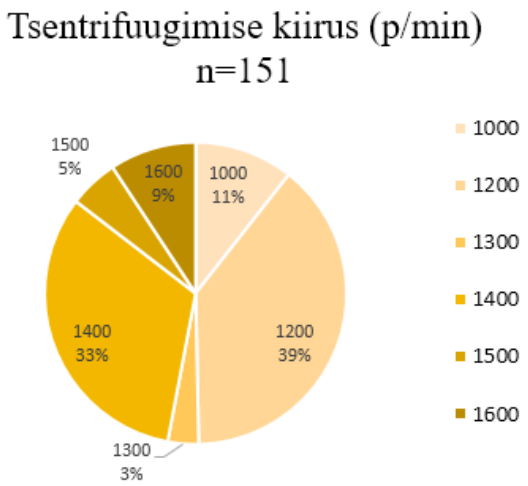
Pesumasinate veetemperatuur

Pesumasinate pesutsüklite veetemperatuure saab tavaliselt valida ning need varieeruvad alates 20 kraadist kuni 95 kraadini [22, 23]. Enamasti sõltub veetemperatuuri valik sellest, milliseid kangaid pesta soovitakse kuid elektrienergia kokkuhoidmiseks eelistatakse tavaliselt madalamaid temperatuure ehk siis ligikaudu 30-40 kraadi.

Pesumasina tsentrifuugimise kiirus

Pesumasinate maksimaalne tsentrifugaaljõud sõltub pesumasina trumli diameetrist, objekti massist ning pesumasina tsentrifuugimise kiirusest.

Tavapäraselt on pesumasina tsentrifuugi pöörded alates 1000 pööret minutis (p/min) kuni 1600 p/min ning kõige levinum on 1200-1400 p/min (Joonis 3) [23] ning pesumasina trumli diameeter on ca 0,5 meetrit.




**Joonis 3.** Euronicsi veebilehe andmete põhjal pesumasinate tsentrifuugimise pöörded [23].

Pesuvee pH

Enamasti kasutatakse Eestis kraanivett nii joogiveena kui ka pesu pesemiseks. Sotsiaalministri määrus nr 82 „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollnõuded ning analüüsimeetodid) sätestab, et Eesti joogivee pH peab jääma vahemikku 6,5 kuni 9,5 [25]. Seega on vesi enne pesumasinasse minemist neutraalne, kuid vastavalt pesuvahendile muutub pesumasina reovee pH. Mitmed ülevaatlikud uuringud näitavad, et enamasti muudab pesuvahendite kasutamine vee pH-d aluseliseks ja seetõttu on pesuvee pH ligikaudu 9 kuni 11 [27, 28] aga pesuvesi võib ka olla happeline [41].

Pesuvee koostis

- Pesuvee ehk pesumasina reovee koostis erineb samuti mitmest tegurist: millega on pestav pesu määrdunud, kas reovesi lahjeneb muu veega, kas tegemist on eramajaga või suurema ettevõttega. Kodustes tingimustes saadud pesumasina reovesi on enamasti muu veega segunenud ning erinevate näitajate kontsentratsioonid on kordades madalamad [42] kui suurtes pesulates saadud pesumasina reovesi [41]. Pesuvett iseloomustatakse tavapäraselt järgmiste näitajatega (Tabel 1) [41, 42]:
- Keemilise hapnikutarve - iseloomustab mitu milligrammi hapnikku kulub 1 liitri veeproovi orgaanilise ja anorgaanilise aine oksüdeerimiseks. Keemiline hapnikutarve ei näita, kas vees leiduv orgaaniline ja anorgaaniline aine on ka bioloogiliselt lagundatav);
- Üldlämmastik - väljendab kõigi orgaaniliselt seotud ja anorgaaniliste lämmastiku vormide ($NH_4$-N, $NO_3$-N, $NO_2$-N) summat;
- Üldfosfor - üldfosfori all mõistetakse kõiki fosfori vorme, mis sisalduvad analüüsitavas proovis (mineraalset, polüfosfaatset ja orgaanilist fosforit);
- Lineaarne alküülbenseen sulfonaat (LAS) – pindaktiivne aine pesuvahendites

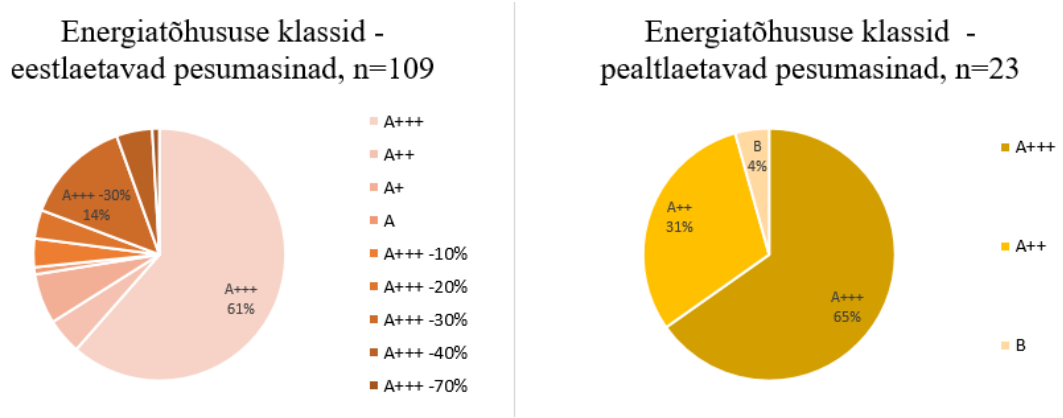
**Tabel 1.** Kodumajapidamise pesumasina reovee (segu pesumasina reoveest ja köögi reoveest) ja tööstusliku ettevõtte pesumasinate reovee võrdlus.

| Näitaja | Kodumajapidamises pesumasina reovee tulemused [42] | Tööstuslikku ettevõtte pesumasinate reovee tulemused [41] |
|---|---|---|
| Keemiline hapnikutarve ($mgO_2/l$) | 540 – 1200 | 622 – 4796 |
| Üldlämmastik (mg/l) | 10 – 35 | 3,33 – 165 |
| Üldfosfor (mg/l) | 0,6 – 1,3 | 9,8 – 279* |
| Lineaarne alküülbenseen sulfonaat (mg/l) | 10 – 23 | 12,2 – 1023,7 |

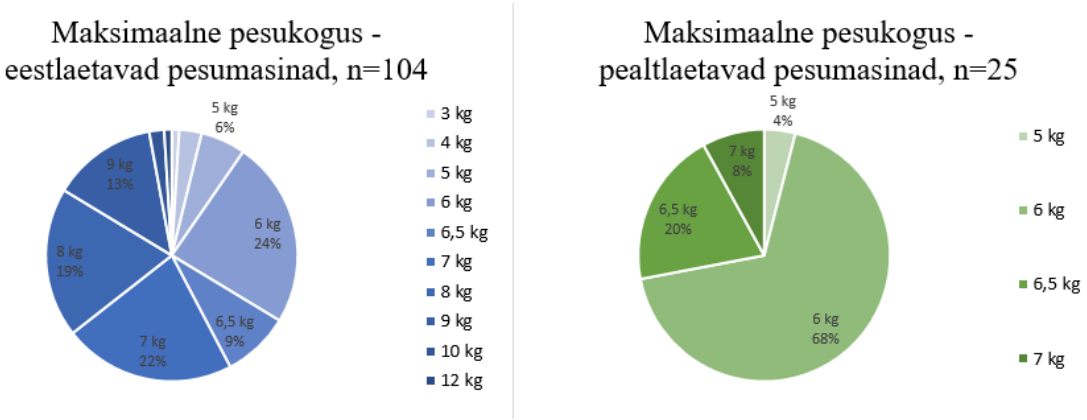
*Märkus: üldfosfori asemel oli allikas toodud ainult fosfaadi kontsentratsioon.

Keskmine pesumasin Eesti kodumajapidamises

Tavapärased pesumasinad Eesti kodudes on võimalikult energia- ja ajasäästlikud (Joonis 4), pealtlaetavad või eestlaetavad ning mahutavad keskmiselt 6 kuni 8 kg pesu (Joonis 5) ning võimaldavad kasutada erinevaid pesuprogramme kõikvõimalikele kangaste jaoks [23].




**Joonis 4.** Euronicsi veebilehe andmete põhjal energiaklassid eestlaetavatel ja pealtlaetavatel pesumasinatel [23].

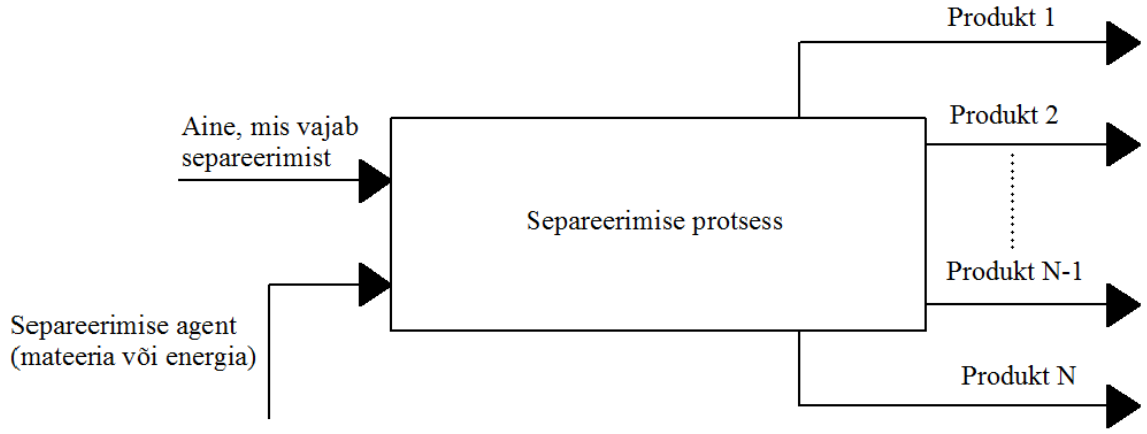



**Joonis 5.** Euronicsi veebilehe andmete põhjal maksimaalsed pesukogused eestlaetavatel ja pealtlaetavatel pesumasinatel [23].

# 3. PEENTE TAHKETE OSAKESTE ERALDAMINE VEDELIKUST

Eraldamine ehk separeerimine on mingi segu eraldamine komponentideks (Joonis 6). Kui vette lisada väga peeneid osakesi, siis moodustub ühtlase kompositsiooniga dispersioon, kust osakesed ilma välise mõjuta niisama ei eraldu, vaid püsivad dispersioonis lõpmata kaua. Tahke-vedela ja vedela-vedela eraldamist (ehk separeerimist) kasutatakse paljudes protsessides, et tagasi saada [1, 26]:

- Väärtuslike tahkeid osakesi (vedeliku kättesaamine pole oluline);
- Vedelikku (tahkete osakeste kättesaamine pole oluline);
- Nii tahked kui ka vedelaid osakesi;
- Ei kumbagi (selleks et vältida vee reostust).




**Joonis 6.** Separeerimise põhimõte [1].

Peenete tahkete osakeste eraldamiseks vedelikest on võimalik kasutada mehaanilisi või füüsikalis-keemilisi meetodeid. Eraldamisprotsessid ehk separeerimisprotsessid moodustavad 40-90% kapitalist ja tegevuskuludest keemilise tööstusliku separeerimises ja selle õige rakendusega saab vähendada kulusid ja suurendada tulusid [1].

Separatsiooni protsessi disaini peamiseks eesmärgiks on ära kasutada omavahel eraldamist vajavate osakeste omadusi.

Antud töös keskendutakse mehaanilistele eraldusmeetoditele, kuna nende sobivus antud töö eesmärgi püstitamiseks on kõige tõenäolisem.

Peeneid tahkeid osakesi saab veest mehaaniliselt eraldada kahte erinevat viisi [1, 38]:

- Setitamisega
- Filtreerimisega

Setitamine ja filtreerimine jagunevad mitmeteks meetoditeks: gravitatsiooniga, hüdrotsükloniga, filtritega, tsentrifuugidega ja magnetväljaga (eeldusel, et on osakesi, mida saab mõjutada selle väljaga) (Tabel 2) [1].

**Tabel 2.** Ülevaade settimise ja filtreerimise alajaotustest [1].

| **Meetod** | **Rakendatud mehaaniline jõud** | **Seadmed** | **Rakendatav suurus (nm)** | **Separatsiooni põhimõte** |
|---|---|---|---|---|
| Settimine | Gravitatsioon | Setitajad<br>Selgitajad | 100 000 | Tiheduste erinevus |
| | Tsentrifugaal | Tsentrifuugid<br>Tsüklonid<br>Dekanter (Pealt ülevool) | 100-1 000 000 | Tiheduste erinevus |
| | Elektrostaatiline (enamasti gaasidest) | Elektrostaatilised sadestid | 10-10000 | Väikeste tahkete osakeste laeng |
| | Magnetiline | Vedelik + Tahke | - | Magnetite tõmbejõud |
| Filtratsioon | Gravitatsioon | Sõelad<br>Filtreerimine | 100 000 | Osakese suurus on suurem kui filtri pooril |
| | Surve | Filtreerimine<br>Pressid<br>Sõelad<br>Membraanid | 1-1 000 000 | Osakese suurus on suurem kui filtri pooril |
| | Tsentrifugaal | Tsentrifuugid | 1000-1000 000 | Osakesed eralduvad tsentrifugaaljõu mõjul |
| | Põrkumine (gaaside puhul) | Filtrid<br>Kaabitsad<br>Mõju separaatorid | 100-1 000 000 | Suuruste erinevus |

Võttes arvesse tabelis välja toodud peenete tahkete osakeste suurusi, käsitletakse antud töös ainult tsentrifugaalset settimist/filtratsiooni, magnetilist settimist ja survelist filtratsiooni, sest uuritavate osakese diameeter varieerub vahemikus 10 kuni 100 nm. Samuti arvestatakse ReLaDe osakeste paramagnetilisi omadusi.

## 3.1 Settimise meetodid

Settimise kiirus vedelikus sõltub nende osakeste omadusest nagu suurus, suuruse jaotus, kuju ja tihedus. Materjalid, mille diameeter on ainult mõned mikromeetrid settivad liiga aeglaselt enamike tegevuste/operatsioonide jaoks. Osakesed, mis on suuremad kui 5 µm settivad gravitatsiooni abil teatud aja jooksul  aga kui osakesed on väiksemad kui 5 µm, siis on gravitatsioonist võimsam juba Browni liikumine (vedelikus või gaasis osakeste pidev ja korrapäratu liikumine). Kus iganes aga võimalik, sellised osakesed aglomeeritakse või flokuleeritakse suhteliselt suurteks klompideks, mis settivad palju kiiremini. Sfäärilised või peaaegu sfäärilised osakesed settivad palju kiiremini kui lapikud või nõelakujulised. Teisteks faktoriteks on näiteks ümbritseva keskkonna tihedus ja viskoossus. Mida kõrgem on osakeste kontsentratsioon dispersioonis, seda kehvemini ta settib [1, 40], sest osakeste sadenemine on nende endi poolt takistatud. Kui osakesed hakkavad sadenema, siis jäävad teised osakesed neile ette ning ka vesi ei pääse osakeste vahelt ülespoole.

### 3.1.1 Tsentrifugaalne settimine

Tööstuses kasutatakse tsentrifuuge vägagi paljudel eesmärkidel (kaasa arvatud ka reovee tööstuses) kasutades ära materjalide tiheduse erinevust. Seda kasutakse tavaliselt lahustumatute osakeste eraldamist vedelikest, kuid ka lahustumatute vedelike eraldamiseks lahustunud vedelikest. Tööpõhimõtteks on tsentrifugaaljõu abil suunata osakesed pöördteljest väljapoole, kus siis osakesed püütakse kinni mahuti seina poolt. Tsentrifuuge on loodud väga palju erinevaid ning igaühel neist on oma täpne eesmärk [29].

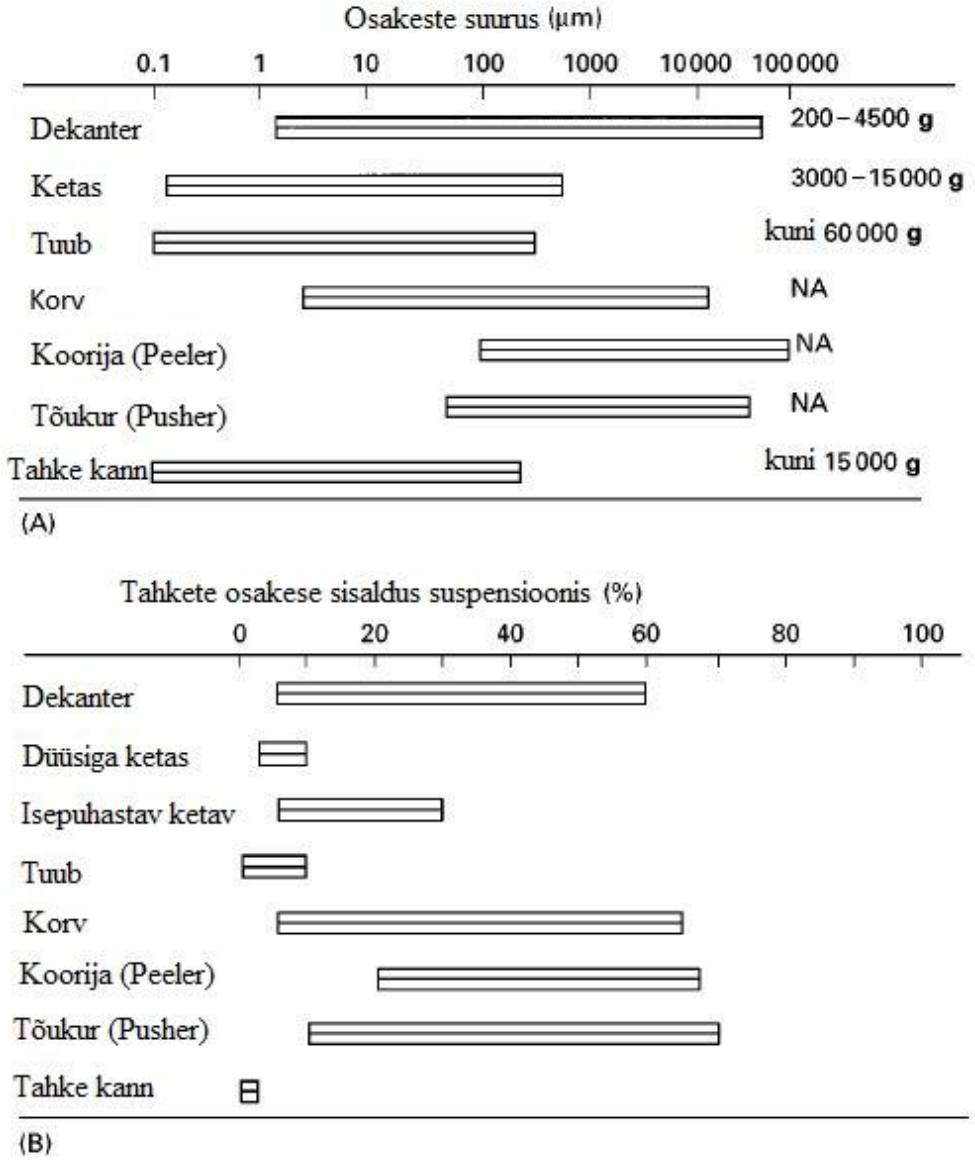
Tsentrifuugaaljõu tugevuse määrab ära rootori pöörlemiskiirus ja pöörlemise raadius (distants pöörlemise teljest). Mida kiirem on kiirus ja suurem on raadius, seda kõrgem on ka tsentrifugaaljõud [39].

Tsentrifuugid langevad üldiselt kahte klassi: settimistsentrifuugid ja filtertsentrifuugid**.** Settimistsentrifuugis transporditakse osakesed roteeriva anuma perifeeriasse ehk välisäärele ja kogutakse sinna. Vedelik eemaldub sealt tänu individuaalsete osakeste tihendamisele. Seda protsessi kiirendab tsentrifuugi kiiruse tõstmine, suurem osakese suurus, suurem osakese ja vedeliku tiheduse vaheline erinevus, suurem tsentrifuugi raadius ja väiksem vedeliku viskoossus [29].

Tsentrifuugide puhul on ka oluline kas masinaid toidetakse partiikaupa, pidevalt või poolpidevalt [1]. Üldjuhul peetakse suurel skaalal eraldamise puhul partiikaupa eraldavaid masinaid vananenuks kuid leidub ka erandeid. Näiteks partiikaupa tsentrifuugiv korvtsentrifuuge kasutatakse valge suhkru tootmise viimases staadiumis [29].

Masinate efektiivsust saab mõõta vedeliku puhtuse järgi või mõõtes tahkete osakeste täielikkust. Üks efektiivsemaid meetodikaid parandamaks eraldumist on kasutada koagulante ehk flokulante, mis muudab osakeste diameetri suuremaks „kleepides“ need omavahel kokku ja moodustab suured aglomeraadid. Flokulandid muudavad peamiselt osakesed pinna karakteristikat, mõjutades nende hüdrofiilsust/hüdrofoobsust või kasutades pindaktiivset ainet vähendamaks selle vee sidumisvõimet. On olemas suur valik kommertsiaalselt saadaval olevaid flokulante. Reovee puhastamise tehnoloogias kasutatakse hulganisti flokulante aga toidutööstuses on see vägagi piiratud tänu tervise- ja ohutuse nõuetele. Teine meetod efektiivsuse parandamiseks on tõsta suspensiooni temperatuuri, mis vähendab omakorda viskoosust [29]. Seega peaks eraldamine peaks toimuma alati nii kõrgel temperatuuril kui võimalik arvestades vedeliku ja osakeste säilimise temperatuuri ning loomulikult ka majanduslikku aspekti.

Antud lõputöö jaoks, arvestades uuritavate osakeste suurust ja iseloomu, sobivad tubulaarsed, tahkekannu ja ketastsentrifuugid (Joonis 7), sest need saavad hakkama ReLaDe suuruses oleva osakese eraldamisega. Teised saab siinkohal antud töö jaoks välistada [29].

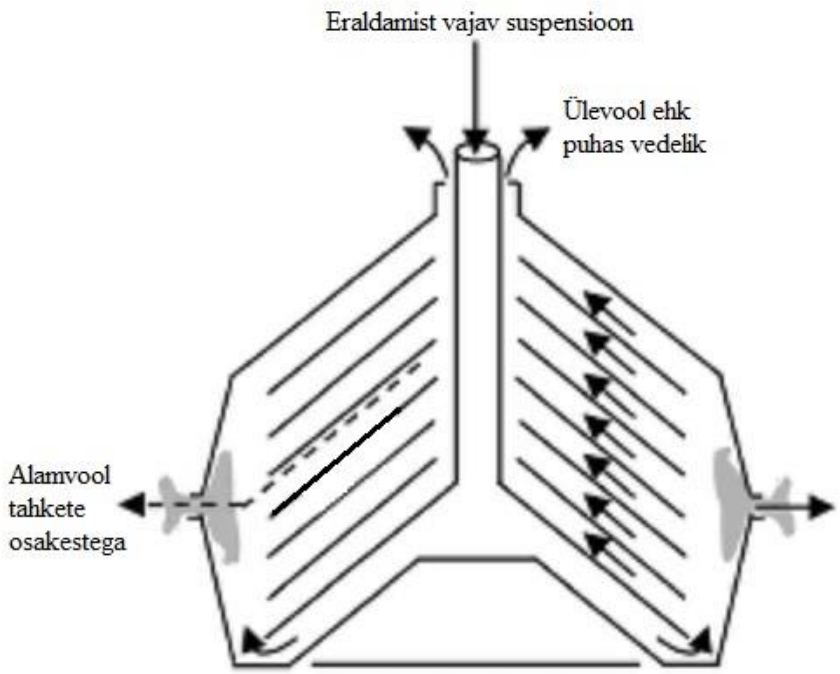



**Joonis 7.** (A) Erinevate tsentrifuugide ligikaudsed võimekused näitamaks kui suuri osakesi need suudavad eraldada ja (B) mis kontsentratsioonilises suspensioonist. NA näitab, et on mitte rakendatav või mitte oluline (üldjuhul vähem kui 1500 g) [29].

Ketastsentrifuug

Ketastsentrifuuge (Joonis 8) kasutati algselt koore separeerimiseks piimast ja kasutakse ka tänaseni piimatööstuses. Tänaseks päevaks on need masinad saavutanud väga kõrge keerukuse aste ja kasutatakse vägagi mitmekülgselt. Nendel on väga kõrge g-jõud (ehk raskusjõud), tavaliselt varieerub see vahemikus 3000 kuni 15 000 g-d. Ketastsentrifuugid suudavad töödelda suhteliselt madalaid kontsentratsioone ja muuta tsentrifuugitud segu

väga puhtaks. Seda kasutakse ka kahe segunenud vedeliku eraldamisel (nt koore eraldamine piimast).




**Joonis 8.** Ketastsentrifuugi lihtsustatud tööpõhimõte [1].

Ketastsentrifuuge on kolme põhilist konfiguratsiooni [29]:

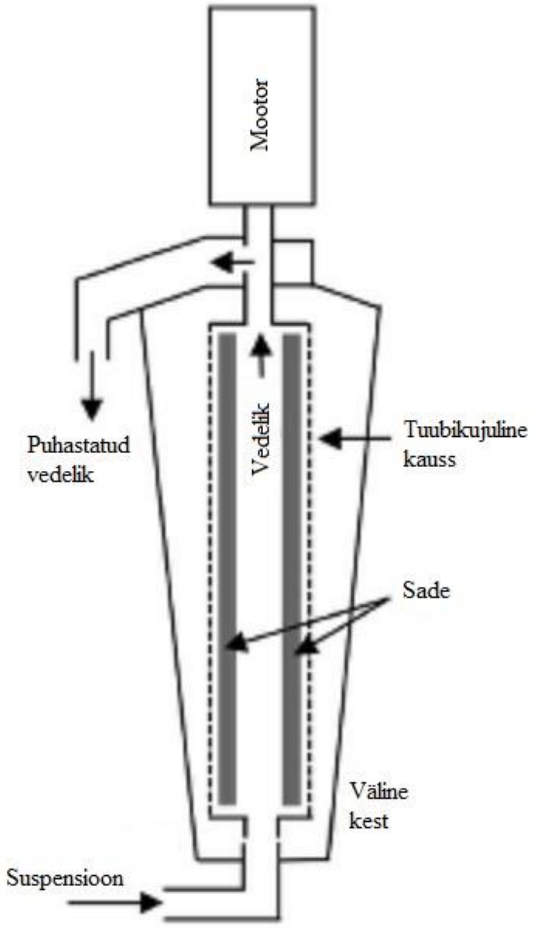
- Esimesel väljutatakse setitatud tahked osakesed pidevalt läbi hoolikalt valitud suuruses düüsi tsentrifuugist välja, mis võimaldab masina järjepidava töötamise. Kuid selleks, et masinat pidevalt töös hoida, väljub läbi düüsi alati kontsentraat (~50%) mitte puhas tahke osake;
- Teisel on masina välisseinas hoopiski lükand või kolb, mida hüdraulikaga avatakse vastavalt eelseadistatud programmile. Programmist lähtuvalt saab valida, kas avamine on iga teatud aja tagant või tsentrifuug on varustatud jälgimisseadmega (jälgib väljatuleva vedeliku valguse hajutamise võimekust ehk puhtust), mis siis annab signaali lükandi avamiseks vastavalt vajadusele, et saavutada parim tulemus;
- Kolmas on tahke-seina tsentrifuug (*solid-wall bowl*), millega peamiselt eraldatakse vedelike mikstuure, mis sisaldavad vähe või üldse mitte tahkeid osakesi. Seda tühjendatakse kas manuaalselt või automaatse tühjendusmehhanismi abil, mis

nõuab protsessi katkestamist. Seega eelistatakse antud tsentrifuugi siis kui tahkete osakeste sisaldus on madal, sest tühjendamiskiirus ja -hulk määrab ära masina võimekuse.

Tahkekannu ja tubulaarsed tsentrifuugid

Teised settimistsentrifuugid, mis uuritud osakeste eraldamiseks sobivad, on tubulaarsed ja tahkekannu (solid open-bowl) tsentrifuugid. Tubulaarne tsentrifuugi keskel on pikk, väikse diameetriga tuub, mis on võimeline pöörlema väga kiiresti ja saavutama väga kõrgeid g-jõude (kuni 40 000 g) (Joonis 9). Aga tahkekannu tsentrifuugil on suurema diameetriga anum ja opereerib 5000-10 000 raskusjõu vahemikus. See on varustatud ka eemaldatava sisevooderdisega, selleks et kiirendada tühjendusaegu [29]. Kuid ketastsentrifuugi puhastamine võtab kauem aega kui tubulaarse tsentrifuugi puhastamine [1].

Tubulaarseid tsentrifuuge kasutatakse selleks, et eraldada vedelik-vedelik segusid või vedelik-tahke segusid, kus on vähem kui 1% tahkeid või väikseid osakesi. Tahked osakesed kogutakse kaussi ja eemaldatakse käsitsi, kui neid on juba piisavalt kogunenud [1]. See ongi kahjuks selle masinatüübi miinuseks, tahkeid osakesi peab sellest eemaldama manuaalselt [40].




**Joonis 9.** Tuubtsentrifuugi lihtsustatud tööpõhimõte kohta [1].

Kitsas tuub annab küll kahjuks väikse osakeste mahutavuse kuid kõrge raskuskiirenduse tõttu annab sellega väga väikseid osakesi koguda (näiteks rakujäätmeid biotehnoloogias) [29]. Need suudavad koguda ka väga väikse kontsentratsiooniga osakesi, mis on antud töös oluline.

### 3.1.2 Magnetiline settimine

Magnetvälja abil paramagnetiliste osakeste eemaldamine lahusest on palju selektiivsem ja efektiivsem (ning tihtipeale ka kiirem) kui tsentrifuugimine või filtratsioon. Tänu sellele kasutatakse seda mitmesugustes keerukates alades nagu biotehnoloogia ja maagi rafineerimine. Eraldumise toimumiseks peavad osakesed olema piisavalt suured, et

magnetväli ületaks teda takistavaid faktoreid nagu Browni liikumist, viskoosset hõõrdejõudu ja settimist [30].

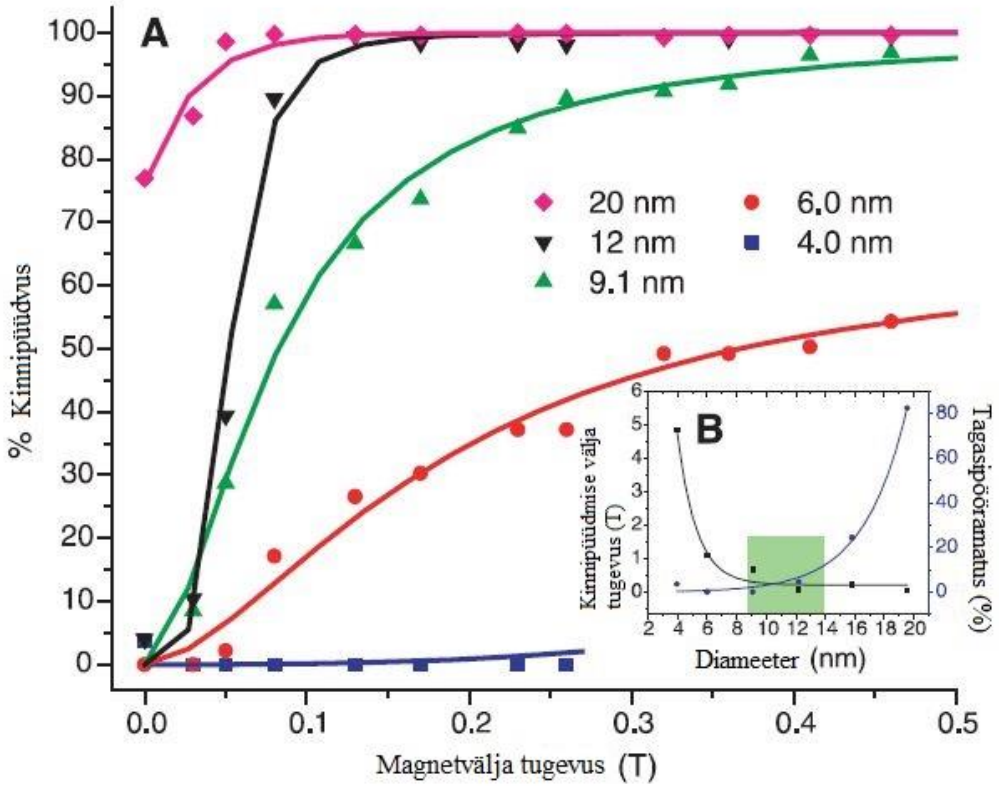
Biotehnoloogias kasutatavad partiikaupa eraldavad magnetilised separaatorid kontsentreerivad madala välja gradientide abil suspensioonidest modifitseeritud pealispinnaga magnetilisi osakesi. Tööstuses kasutatakse aga magnetiliste materjalide kogumiseks tavaliselt kõrgegradiendilisi magnetilisi separaatoreid (*high-gradient magnetic separators* - *HGMS*), mis kasutavad magnetväljasid kuni 2 teslat (T) [30]. Magnetiline eraldamine jaotubki kaheks: madala- ja kõrggradiendiliseks.

Vähendades osakeste suurusi magnetilistes separaatorites mikromeetritest nanomeetriteni siis suureneks sorptiivne pind 100-1000 korda. Kuid see ei pruugi olla praktiline, kui sellele osakesele mõjuv magnetjõud muutub liiga väikseks tema ruumala kohta. Kui osake on liiga väike, siis ei ületa magnetiline välja gradient Browni liikumist ja separatsiooni ei toimu. Mitteagregeeruva raudoksiidi puhul on tema soovituslikuks kriitiliseks suuruseks 50 nm, et see eralduks isoleeritult. See eeldab aga väga kõrgeid väljatugevusi ja ekstreemselt kõrge gradiendiga separaatoreid. Palju lihtsam ja odavam on kasutada madala gradiendilisi, mis aga suurendab kriitilist osakese suurust oluliselt [30].

Yavuz ett al näitas oma eksperimendis, et saab magnetiite ($Fe_3O_4$) kriitilise suurusega 20 nm eemaldada lahustest ka väga väikse väljaga gradiendiga (<100 T/m) ja tõestada, et agregatsioon, mis põhjustati väga kõrge välja gradiendiga, aitab seda protsessi. Selleks, et kindlaks teha, kas kriitiline suurus eksisteerib madala gradiendilise separatsiooni jaoks, valmistati ette monodispersses suuruses ja agregeerunud $Fe_3O_4$ nanokristallid (nii vesilahuses kui ka orgaanilises lahuses). Kasutati separaatorit (Joonis 10), mis on tegelikult lihtsa tööpõhimõttega püsimagnetist partii separaator ja mille vedeliku maht on 50 ml. Selle välja suurim gradient oli 23,3 T/m. Peale paariminutilist kogumist oli antud separaator muutnud homogeense vedeliku heterogeenseks ja oli näha osakesi tagumise seina küljes, kus gradient oli suurim [30].

**Joonis 10.** Dexter Magnetic LifeSep 50SX kommertsiaalne separaator [34].

Teises eksperimendis kasutati kõrgegradiendilist separaatorit. Antud separaator kasutas välja genereerimiseks elektromagnetit, millega tekitati erinevaid välja tugevusi. Sellesse pandi erineva suurusega nanoosakesi, et näha millises suuruses osakesi püüab kindla suurusega väli kõige paremini (Joonis 11) [30].




**Joonis 11.** Jooniselt A on näha magnetvälja tugevuse, kinnipüüdvuse ja erinevate suuruste vahelist seost. Antud nanokristallid olid heksaani dispersioonis ja lasti 20ml/min masinast läbi. Jooniselt B on näha tagasipööratavuse ja suuruse jaotuse suhet [30].

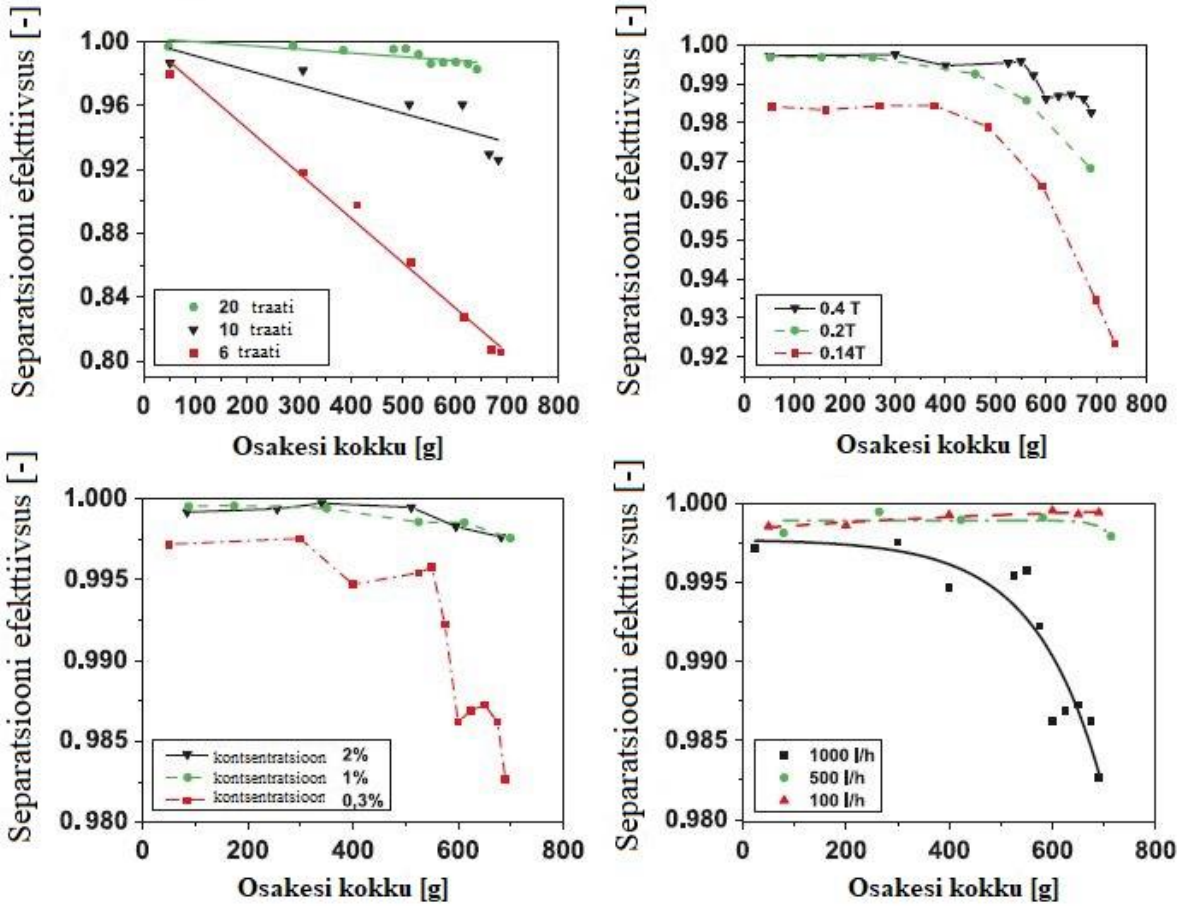
### 3.1.3 Magnetiliselt tõhustatud tsentrifuug

Magnetiliselt tõhustatud tsentrifuug on uus lähenemine kõrge-gradiendilises pidevas magnetilises eralduses, mis pakub suurt potentsiaali tööstuslikus kasutamises, kuid miks mitte ka kommertsiaalses kasutuses kui tehnoloogia on piisavalt taskukohaseks arendatud. Antud kogumisviis kasutab magnetiseeritud traadikesi, kuhu peale kogutakse osakesed ja seejärel eemaldab tsentrifugaaljõud need osakesed traatide pealt. Seda meetodit katsetati kahe prototüübiga, millest 1 (tööstusliku võimekuse tõestamiseks) suutis eraldada 99% efektiivsusega 1 kuupmeeter tunnis partii režiimis ja seda on lihtsasti võimalik ka suuremaks skaleerida (mastaabi järgi ümber arvutada) kui peaks vajadust olema. Prototüübis oli magnetvälja tugevuseks kuni 0,4 T masina keskosas, mille juures oli efektiivsus ka kõige kõrgem. Prototüübi anuma diameeter oli 250 mm ja maksimum

pöördekiirus oli 4000 pööret minutis (p/min). Kasutati Merck MagPrep Silica osakesi, mis on kommertsiaalseid saadaval [33].

Tööstusliku masina ainsaks miinuseks on võib-olla väga väikeste kontsentratsioonide eraldamise efektiivsuse langus (Joonis 12) [33].

Antud meetodi puhul tehti ka simulatsioon (koos mõningate lihtsustustega) ja eksperiment, kus koguti 100 µm suuruseid magnetiite. Simulatsiooni ja eksperimendi tulemused klappisid üsna täpselt [33]. Joonisel 12 on näha erinevate parameetrite mõju eraldamisel.




**Joonis 12.** Üleval vasakul joonisel on kogumise efektiivsuse seos masinas kasutatavate traatide arvuga (500l/h; 1000 p/min; 0,3% suspensioon; 0,4 T). Paremal üleval joonisel on näha magnetvälja tugevuse seost kogumise efektiivsusega (1 000 l/h; 1 000 p/min; 0,3% suspensioon, 20 traati masinas). All vasakul on näha suspensiooni kontsentratsiooni seost kogumise efektiivsusega (1 000 l/h; 1000 p/min; 0,4 T; 20 traati masinas). All paremal on näha voolumahu seos efektiivsusega (1 000 p/min; 0,4T; 0,3% suspensioon; 20 traati masinas) [33].

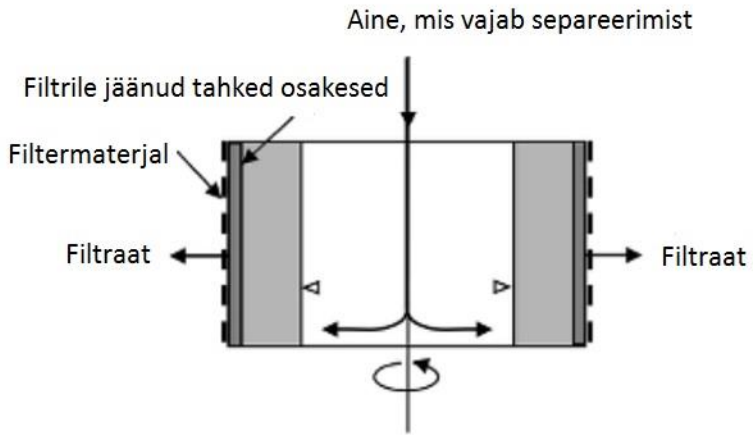
## 3.2 Filtratsioon meetodid

Filtreerimine toimub siis, kui vedelik (või ka gaas) läbib poorse filtri materjali aga segus olevad osakesed, mida soovitakse segust separeerida, filtri materjali ei läbi ning nii on võimalik segu komponentideks eraldada [26, 31].

### 3.2.1 Tsentrifugaalne filtratsioon

Filtertsentrifuugides surub tsentrifugaaljõud vedeliku läbi mingisuguse filtrielemendi (olgu selleks siis sõel, poorne membraan, filter riie) ja tahked osakesed jäävad filtrisse lõksu. Üldiselt peaksid olema tahked osakesed vabalt voolavad ja vähemalt 100-200 µm diameetriga [29].

Tsentrifugaalne filtreerimine tähendab seda, et vedeliku ja tahkete osakeste segu eraldamiseks kasutatakse spetsiaalselt trummeltsentrifuugi (mille sisemus on augustatud) (Joonis 13) või tsentrifuugimise tuube, mille sees on olemas vajalik filter. Antud meetodi puhul toimub filtreerimine seetõttu, et vedelikule mõjub tsentrifugaaljõud. Tahkete osakeste eraldamine võib toimuda pidevalt või partiidena. Pärast filtreerimist järgi jäänud tahke osa saab trumli küljest eemaldada käsitsi või kasutades automatiseeritud kaabitsaid, kui trumli pöördekiirus on võimalikult väike. Trummeltsentrifuugiga on võimalik eraldada osakesi alates suurusest 1 µm [1].



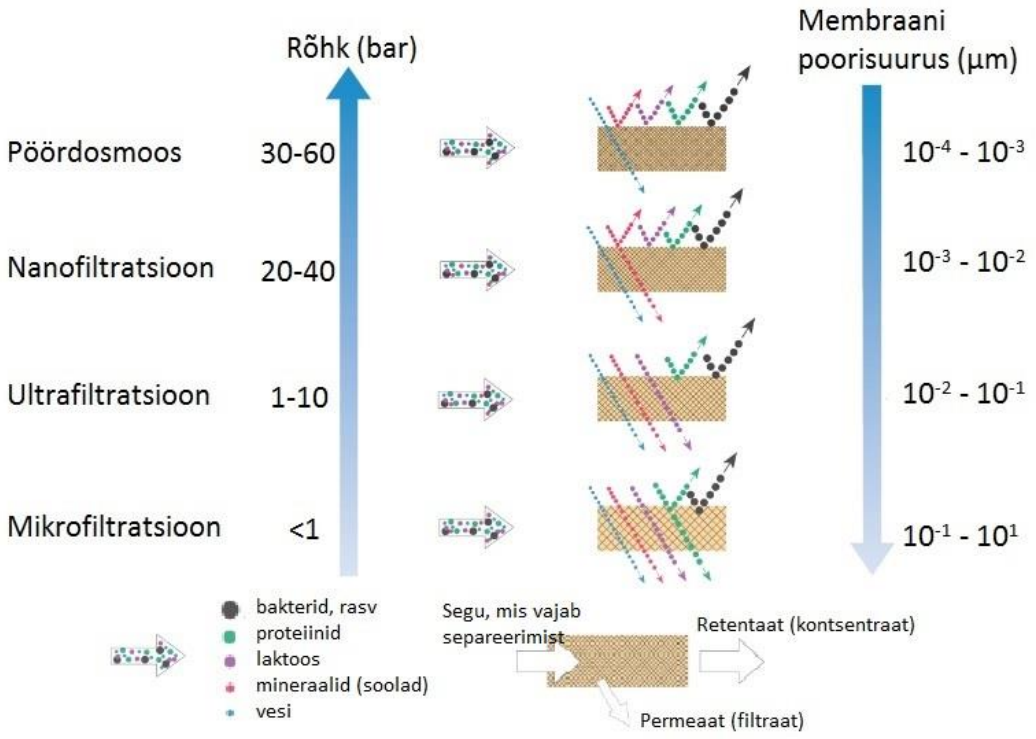

**Joonis 13.** Trummeltsentrifuugi skeem.

### 3.2.2 Survefiltratsioon (membraanfiltreerimine)

Membraanfiltreerimine on vedelike fraktsioneerimisprotsess, millest vedeliku juhtimisel rõhu all üle poorse membraani tõuseb membraani pinnale jäävas fraktsioonis (retentaadis ehk kontsentraadis) teatud komponentide sisaldus ning teises, läbi membraani liikuvas fraktsioonis (permeaadis ehk filtraadis) komponentide kontsentratsioon väheneb [32].

Membraanfiltreerimisega on võimalik filtreerida molekulide suuruseid osakesi. Membraanfiltreerimise korral jäävad kinnihoitavad osakesed vaid filtri pinnale. Membraanfiltreerimises on membraani pooride suurus hästi defineeritav ning filtermaterjal saastab filtraati vähem kui näiteks mahtfiltreerimise (filtreerimise meetod, kus kasutatakse filterpaberit ning kinnihoitavad osakesed jäävad nii filtri pinnale kui ka filtri sisse) korral. Membraanfiltreerimise puudusteks on suhteliselt madalad voolukiirused, kõrge maksumus ning suhteliselt madal mahtuvus. Membraanfiltreerimine on nii laborites kui ka tööstus laialt kasutusel [1, 26].

Membraanfiltreerimise alla kuuluvad mitmed meetodid aga antud lõputöö raames uuritavate osakeste eraldamiseks sobivad järgmised meetodid: mikrofiltratsioon, ultrafiltratsioon, nanofiltratsioon ja pöördosmoos (Joonis 14):




**Joonis 14.** Erinevad survefiltratsiooni protsessid [1, 31, 32].

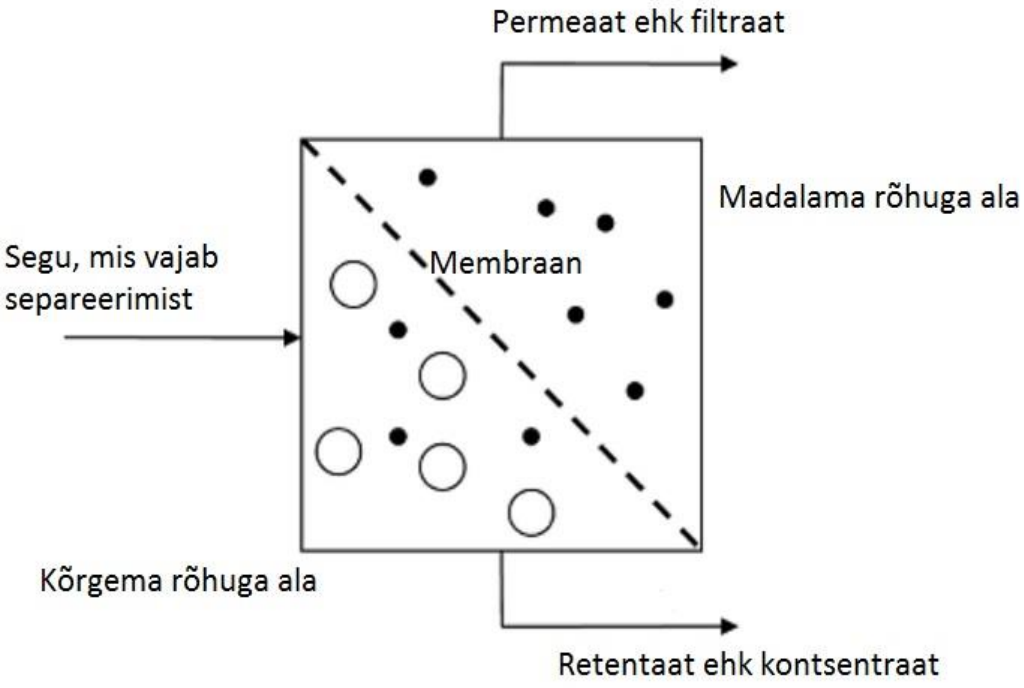
Mikrofiltratsiooni kasutatakse ultrapeenikeste osakeste (suuruses 0,1 kuni 10 µm) filtreerimiseks vedelikest ja gaasidest. Mikrofiltratsioon on üks vanimaid tehnoloogiad membraanfiltreerimise valdkonnas ning see loodi esialgselt selleks, et eemaldada veest mikroorganisme [1].

Ultrafiltratsioon kasutatakse, et osakesi kontsentreerida. Ultrafiltratsiooni puhul saab eraldada oakesi, mis on suuruses 10 kuni 100 nm. Nii ultrafiltratsiooni kui ma mikrofiltratsiooni kasutatakse pöördosmoosi ja nanofiltratsiooni eeltöötlusteks [1].

Nanofiltratsiooniga eraldada osakesi, mis on 2 nm või väiksemad. Nanofiltratsiooni saab kasutada lahuste filtreerimiseks, kusjuures läbi membraani pääseb ainult vesi ning soolad ning orgaanilised ühendid membraani ei läbi [1].

Pöördosmoos on sarnane nanofiltratsioonile kuid nende eraldamise tehnoloogia on erinev, sest pöördosmoos põhineb osmoosi nähtusel, mis on muudetud vastupidiseks. Lahusest soolade eemaldamiseks kasutatakse osmootset rõhku, mis on pöördosmoosi tehnoloogias kasutav jõud [1].

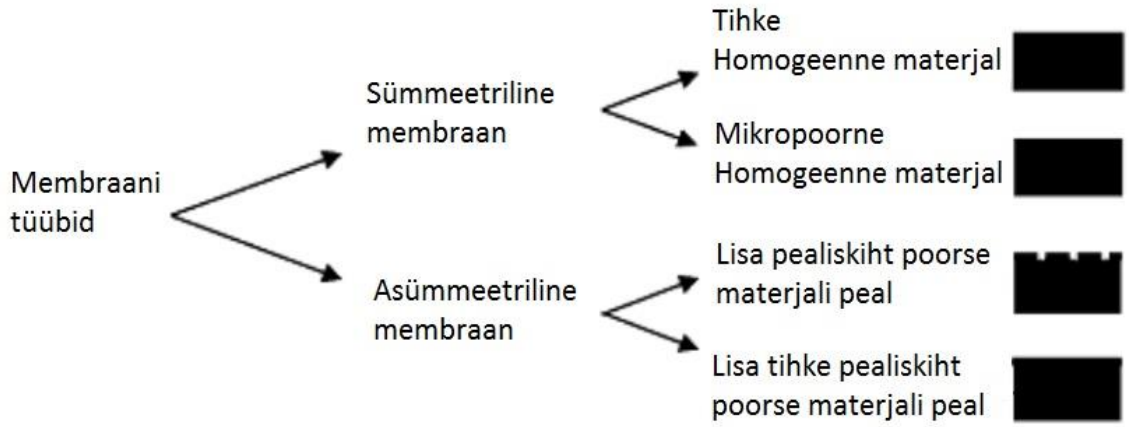
Need membraanfiltreerimise meetodid erinevad membraani tüübilt, kasutatava jõu poolest ja ehituslikult kuid need kõik kasutavad survet ning seega on neid võimalik üheselt kirjeldada järgneva joonisega (Joonis 15) [1].




**Joonis 15.** Membraanfiltreerimise üldine põhimõte.

Membraan jagab vedeliku ja tahkete osakeste segu permeaadiks ehk filtraadiks, mis sisaldab osakesi, mis membraanist läbi tulevad ning retentaadiks ehk kontsentraadiks, mis membraanist läbi ei lähe [1].

Membraan võib olla polümeerne (suured molekulid, mis koosnevad väiksematest omavahel ühendatud elementaarlülidest), anorgaaniline (elutu loodusega seotud, enamasti süsinikuühendeid mittesisaldav) või metalliline, kuid on oluline, et membraan oleks poolläbilaskev vähemalt ühele komponendile segus. Membraane on kahte tüüpi: sümmeetrilised ja asümmeetrilised (Joonis 16) [1].




**Joonis 16.** Sümmeetriliste ja asümmeetriliste membraanide jaotus.

Sümmeetrilised membraanid, mis on tavalised mitu mikromeetrit paksud, võivad olla kas tihked ehk mittepoorsed või poorsed. Tihkeid membraane kasutatakse gaaside eraldamiseks ning poorseid mikrofiltratsiooni korral. Asümmeetrilised membraanidel on väga õhuke lisa pealiskiht sümmeetrilise membraani peal. Pealiskiht võib olla nii mittepoorne kui ka poorne. Tänu lisa pealiskihile on võimalik segusid filtreerida kõrgema voolukiirusega [1].

## 3.3 Nanoosakeste agregeerumine vedelikes elektrolüütide toimel

Browni liikumise tõttu osakesed vees või õhus vibreerivad ja liiguvad pidevalt ning seetõttu põrkuvad osakesed ka omavahel kokku [35]. Samuti mõjuvad vesikeskkonnas

magnetiidi ($Fe_3O_4$) nanoosakestele üheaegselt Lifschitz-van der Waalsi (teooria kohaselt arvestatakse ka vastastikmõjus olevate molekulide naabermolekule, mitte ainult vastastikmõjus olevaid molekule) ja magnetilised jõud, mille tagajärjel toimub magnetiidi nanoosakeste agregeerumine [37]. Looduslik vesi sisaldab lahustunud ioone, mis võivad pärssida elektrostaatilist põrkumist ja seega samuti agregeerimist soodustada [2].

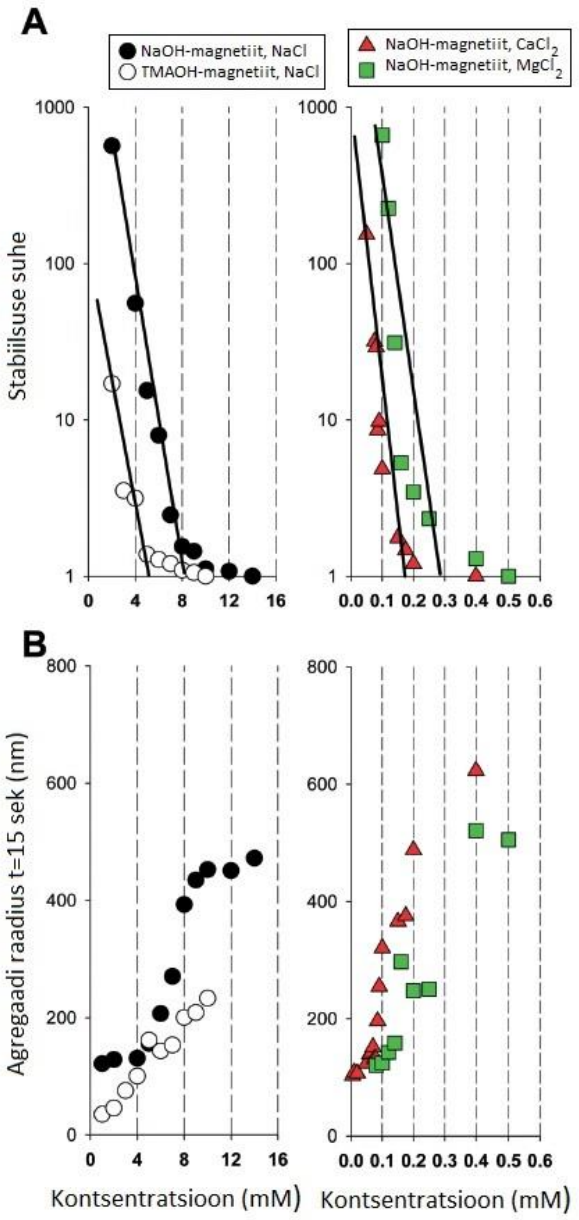
Vähene agregeerumine või koagulatsioon toimub alati ka pealtnäha stabiilses kolloidlahuses (üliväikeste aineosakeste segu pihustatuna vedelikus), kuid seda pole märgata, sest koagulatsiooni kiirus on osakeste vähese põrkumise tõttu väike. Põrkumiste efektiivsus ja seega ka koagulatsiooni kiirus sõltuvad kolloidosakeste laengust ja pinna olekust ja osakeste laeng ja difuusse kihi paksus sõltuvad omakorda elektrolüütide (aine, mis vesilahuses jaguneb täielikult või osaliselt ioonideks) kontsentratsioonist lahuses. Kui lahusele lisada elektrolüüti, siis osakeste vaheline tõukumine väheneb (sest difuusne kiht surutakse kokku) ning nad võivad põrkudes üksteisele sedavõrd läheneda, et tekiks agregaat [36].

Teatud tingimustes viib pea iga põrge agregaadi tekkimisele ning aeglane koagulatsioon läheb üle kiireks koagulatsiooniks. Kiire koagulatsiooni kiirus on määratud osakeste põrkesagedusega, seega nende Browni liikumise intensiivsusega [35, 36]. Koagulatsiooni jooksul võivad tekkida nii nanoosakeste agregaadid (pöördumatu agregeerumine) kui ka aglomeraadid (pöörduv agregeerimine, sest aglomeraate saab lõhkuda ultraheli või segamisega), mille suurused on ligikaudu 1 µm või suuremad [37].

Seega kutsuvad kõik elektrolüüdid alates teatud kontsentratsioonist esile kolloidlahuste koagulatsiooni. Seda kontsentratsiooni nimetatakse koagulatsiooniläveks. Täpsemalt on koagulatsioonilävi minimaalne elektrolüüdi kontsentratsioon, mis teatud tingimuste (sooli kontsentratsiooni, elektrolüüdi lisamise kiiruse, temperatuuri jms) korral kutsub esile kolloidlahuse kiire koagulatsiooni [36].

Vikesland et al viisid läbi uuringu, kus vaadeldi kas magnetiitide agregeerumist on võimalik mõjutada elektrolüütidega. Naatriumhüdroksiidi-magnetiidile (NaOH-magnetiit) ja tetrametüülammoonium hüdroksiid-magnetiidile (TMAOH-magnetiit) lisati erinevate kontsentratsioonidega elektrolüüte ning jälgiti agregaatide tekkimist iga 15 sekundi järel. Elektrolüütideks olid naatriumkloriid (NaCl, 8 millimooli ehk mM), magneesiumkloriid ($MgCl_2$, 0,3 mM) ja kaltsiumkloriid ($CaCl_2$, 0,2 mM) (Joonis 17) [37].

Samas peab ka arvestama, et kui kutsuda esile agregeerumist siis pigem moodustuvad väga üksikud ja suured klombid, mille arvelt kaob palju väärtusliku eripinda. Seega peab olema see protsess ka lihtsasti tagasipööratav kui on plaanis osakesi veel kasutada peale kogumist [2].



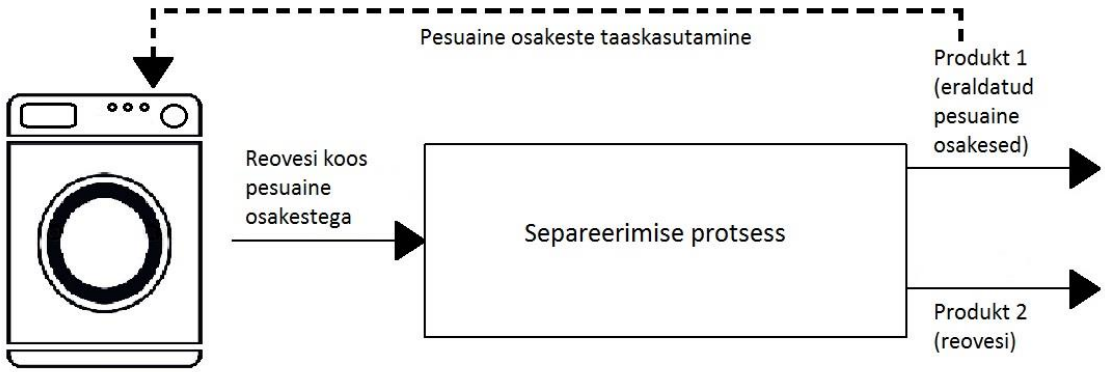

**Joonis 17.** Naatriumhüdroksiidi-magnetiidi (NaOH-magnetiidi) ja tetrametüülammoonium hüdroksiid-magnetiidi (TMAOH-magnetiit) agregaatide moodustumine elektrolüütide NaCl (8 mM), $MgCl_2$ (0,3 mM) ja $CaCl_2$ (0,2 mM) toimel. A kujutab NaOH-magnetiidi ja TMAOH-magnetiidi stabiilsuse suhteid ning B kujutab agregaatide raadiuse muutust t=15 sekundi jooksul. pH antud katsete korral oli 8,0 ±0,5 [37].

Antud katsete tulemusena leidis Vikesland et al, et madala elektrolüüdi kontsentratsiooni juures on agregeerumise kiirus madal aga elektrolüüdi kontsentratsiooni suurenedes, suurenes ka agregeerumise kiirus. Kõge paremaid tulemusi saadi $CaCl_2$ elektrolüüdiga [37].

# 4. MAGNETILISTE NANOOSAKESTE KOGUMISE TEOSTATAVUSE UURING

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida ReLaDe raudoksiidsete nanoosakeste eraldamist pesumasina reoveest. Nii nagu juba peatükis 1.5 kirjeldati on ReLaDe prototüüpne pesuaine, mis koosneb raudoksiidsetest nanoosakestest ning pesuensüümidest. Kogumise mõttes ei arvestata antud töö raames pesuensüüme, kuna pesuensüümi lisamine magnetiidi nanokristallile selle suurust oluliselt ei mõjuta. Seega on uurimismaterjaliks magnetiidi nanokristallid, mis on räniooksiidi kihiga katmise järel agregeeruvad ning moodustavad 30 kuni 100 nm läbimõõduga osakesed.

Silaanitud magnetiidi nanokristallide eraldamine on oluline, sest ReLaDe osakesi soovitakse taaskasutada ning selleks on vajalik pärast pesupesemist nende osakeste kokku korjamine pesumasina reoveest (Joonis 18).




**Joonis 18.** ReLaDe osakeste taaskasutamise põhimõte.

Kirjanduse ülevaatuse põhjal sobivad silaanitud magnetiidi nanokristallide eraldamiseks mitmed meetodid: tsentrifugaalne settimine (ketastsentrifuug, tahkekannu ja tubulaarsed tsentrifuugid), magnetiline settimine (magnetiliselt tõhustatud tsentrifuug), tsentrifugaalne filtratsioon, membraanfiltratsioon (mikrofiltratsioon, ultrafiltratsioon, nanofiltratsioon, pöördosmoos).

Antud meetodeid on võimalik kasutada nii üksiku pesumasina järel kui ka tööstuslikes pesumajades.

Tsentrifuugimine on üks lahendustest, et püüda uuritud osakesi. See kasutab ära materjalide tiheduse erinevust. Masinate efektiivsust saab mõõta vedeliku puhtuse järgi või mõõtes tahkete osakeste täielikkust. Antud lõputöö jaoks sobivad ainult kolme tüüpi tsentrifuugid- tahkekannu tsentrifuugid, ketastsentrifuugid ja tubulaarsed tsentrifuugid, sest ainult need suudavad antud suuruses osakesi koguda. Tsentrifuugide ainsaks miinuseks on see, et see kogub ka mittetahetud osakesed kaasa (üldjuhul pesust tuleva mustuse). Selle lahendus oleks siis kas reovett kuidagi eeltöödelda või tagantjärgi töödelda (peale tsentrifuugimist).

Samuti on võimalik kasutada erinevaid filtratsiooni meetodeid. Membraanfiltratsiooni meetodid on üksteisega väga sarnased kuid erinevad selle poolest, mis suuruses osakesi nendega eraldada saab. Vastavalt kogutud andmetele sobib 30 kuni 100 nm magnetiidi nanoosakestega kõige paremini ultrafiltratsioon. Samas on antud meetodi puuduseks (ja ka kõikide membraanfiltratsiooni meetodite puuduseks), et membraan püüab kinni ka muud pesumasina reovees olevad osakesed, mida tegelikult koguda ei sooviks. Seega, kui on soov magnetiidi nanoosakesi taaskasutada, oleks vaja omakorda retentaati töödelda ning sealt nanoosakesed magneti abil eraldada. Kindlasti on meetodi eeliseks see, et pesumasina reovesi pärast filtreerimist on puhas ning vett ennast saaks taaskasutada.

Mikrofiltratsiooni, nanofiltratsiooni ja pöördosmoosi eelised ja puudused on samad, mis on ultrafiltratsiooni korral. Kui enne filtreerimist magnetiidi nanoosakesi agregeeruda, siis oleks võimalik kasutada ka mikrofiltratsiooni, sest selle meetodi korral on sobivaks osakeste vahemikuks 100 kuni 1000 nm. Agregeerumist kasutades peab aga jälgima, et oleks võimalik seda protsessi tagasi pöörata, sest agregeerunud osakeste kasutamine pesuprotsessis ei ole tõenäoliselt nii efektiivne kui originaalsete osakeste kasutamine

Nanofiltratsiooni ja pöördosmoosi oleks samuti võimalik kasutada kui arvestada membraani poori suuruseid aga kuna nende meetodite membraani poorid on magnetiidi nanoosakeste jaoks isegi liiga väikesed, siis ilmselt kulutaks selline eraldamisprotsess väga palju üleliigset energiat ning ultra- või mikrofiltratsiooniga saavutaks sama tulemusega kuid väiksema kuluga.

Kõige potentsiaalsem lahendus oleks kasutada magnetilisi meetodeid, sest osakesed on superparamagnetilised. See on palju selektiivsem ja kiirem. Lihtsasti kättesaadav

püsimagnet Dexter Magnetic LifeSep 50SX magnetosakeste separaator andis Yavuz et al [30] töös lubavaid tulemusi, kuid selle magnetvälja gradient on madal ja limiteeritud (kuni 23,3 T/m.). Teiseks heaks lahenduseks oleks kasutada magnetilist ja tsentrifuugilist meetodit koos ehk siis magnetiliselt tõhustatud tsentrifuugi, kus magnetväli kogub osakesed mitmete traadikeste peale ja tsentrifugaaljõud koondab osakesed kokku. Sellel on olemas tööstuslikul skaalal prototüüp, mis suudab pesumasina jaoks täiesti piisavas mahus töödelda (isegi kuni 1 $m^3$ vett tunnis). Ainsaks miinuseks magnetite puhul on see, et magnetväljale mõjuvad kõik paramagnetilised metallid ehk siis näiteks peene metallipuruga kokku puutuvate metallitööliste riideid pesta oleks ilmselt probleemne.

Kogutud andmed on kokku võetud järgnevas tabelis (Tabel 3):

**Tabel 3.** Silaanitud magnetiidi nanokristallide eraldamiseks sobivate meetodite ülevaade.

| **Eraldamise meetod** | **Meetodis rakendatav jõud** | **Eelised** | **Puudused** |
|---|---|---|---|
| Ketastsentrifuug | Tsentrifugaal | Madalate kontsentratsioonide töötlemine | Aeglane ja raske puhastamine |
| Tahkekannu tsentrifuug | Tsentrifugaal | Suur mahutavus ja kiire puhastamine | Aeglane puhastamine |
| Tubulaarne tsentrifuug | Tsentrifugaal | Kiirem puhastamine, madalate kontsentratsioonide töötlemine, suur tsentrifugaaljõud | Väike mahutavus |
| Magnetiline settimine | Magnetväli | Selektiivne settimine | Limiteeritud magnetväli |
| Magnetiliselt tõhustatud tsentrifuug | Tsentrifugaal + magnetväli | Kõrge efektiivsus ja väga suur maht | Elektromagneti suurus |
| Tsentrifugaalne filtratsioon | Tsentrifugaal | Reovee puhtus | Minimaalne osakese suurus 1 µm ja kõik muu peale nanoosakeste jääb samuti filtrisse |
| Mikrofiltratsioon | Rõhk | Membraani poorisuurus on sobiv agregeerunud nanoosakeste veest eraldamiseks (minimaalne poorisuurus 100 nm) | Suhteliselt madalad voolukiirused, kõrge maksumus ja väike mahutavus. Pesumasina reovees olevad muud osakesed jäävad koos nanoosakestega retentaati |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | ning retentaat vajab omakorda lisatöötlust. |
| Ultrafiltratsioon | Rõhk | Membraani poorisuurus on sobiv nanoosakeste veest eraldamiseks (minimaalne poorisuurus 10 nm) | Suhteliselt madalad voolukiirused, kõrge maksumus ja väike mahutavus. Pesumasina reovees olevad muud osakesed jäävad koos nanoosakestega retentaati ning retentaat vajab omakorda lisatöötlust. |
| Nanofiltratsioon | Rõhk | Membraani poorisuurus on sobiv nanoosakeste veest eraldamiseks (minimaalne poorisuurus 1 nm) | Suhteliselt madalad voolukiirused, kõrge maksumus ja väike mahutavus. Pesumasina reovees olevad muud osakesed jäävad koos nanoosakestega retentaati ning retentaat vajab omakorda lisatöötlust. Kuna eraldamist vajavad osakesed on poori suurusest palju suuremad, siis tegemist on meetodiga, mis ilmselt võtaks liiga palju ressurssi, et saada soovitud tulemust. |
| Pöördosmoos | Rõhk | Membraani poorisuurus on sobiv nanoosakeste veest eraldamiseks (minimaalne poorisuurus 0,1 nm) | Suhteliselt madalad voolukiirused, kõrge maksumus ja väike mahutavus. Pesumasina reovees olevad muud osakesed jäävad koos nanoosakestega retentaati ning retentaat vajab omakorda lisatöötlust. Kuna eraldamist vajavad osakesed on poori suurusest palju suuremad, siis tegemist on meetodiga, mis ilmselt võtaks liiga palju ressurssi, et saada soovitud tulemust. |

# KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli leida kirjanduslike andmete põhjal parimad meetodid ReLaDe nanoosakeste, mille suurus oli 30-100 nm, eraldamiseks pesumasina reoveest. Väga paljud tehnoloogiad said välistatud kuna nende vajalik minimaalne osakeste suurus eraldamisel oli liiga suur. Seega oli oluline anda autori poolt teada kui väikesed nanoosakesed ikkagi on, sest seda on kohati raske mõista. Nanoosakeste kasutamine muutub üha populaarsemaks paljudes valdkondades tänu nende erilistele omadustele - suur eripind, hea hajumisvõime, suur keemiline ja bioloogiline aktiivsus.

Ainult kindlat tüüpi tsentrifuugid suudavad koguda antud suuruses olevaid osakesi- tahkekannu-, tubulaarsed- ja ketastsentrifuugid. Enamasti oli nende kõikide ühiseks puuduseks manuaalne aeglane puhastamine ja väiksed mahud, kuigi need pakkuvad endiselt suurt potentsiaali. Kõiksugu filtertehnoloogiad on ka võimaluseks aga nende suurimaks veaks on see, et need püüavad reoveest kinni kõik, mis on filtripooridest suurema diameetriga. Kuna uuritud osakesed on superparamagnetilised, siis eelistatud separeerimise meetodiks oleks magnetvälja kasutamine, sest see on palju selektiivsem ja ka kiirem. Kommertsiaalselt kättesaadav püsimagnet Dexter Magnetic LifeSep 50SX separaator annab lubavaid tulemusi, kuigi selle magnetvälja gradient on madal ja limiteeritud. Teine potentsiaalne magnettehnoloogia on industriaalne magnetiliselt tõhustatud tsentrifuug, millel on väga kõrge efektiivsus (~99%), kuid see kasutab elektromagnetit, mille suurus võib saada takistuseks.

Antud töös pöörati suuremat tähelepanu nendele kogumismeetoditele, mis saavad uuritud osakeste algse suurusega hakkama, kuid lühidalt vaadeldi ka antud osakeste agregeerumist, sest kui osakesed on suuremad, siis on nende eraldamine lihtsam ning avaneks ka palju rohkem uusi võimalusi nende kogumiseks. Selgus, et elektrolüüdid (NaCl või $CaCl_2$) sobivad osakeste agregeerumiseks hästi ja need on ka lihtsalt kättesaadavad.

Antud töö tulemusena selgus, et ReLaDe osakeste eemaldamine pesumasina reoveest on võimalik ning selleks on mitmeid meetodeid. Antud töös saadud informatsioon on aluseks järgnevateks uuringuteks ning eksperimentideks.

# THE FEASIBILITY RESEARCH FOR COLLECTING RELADE MAGNETIC NANOPARTICLES

## SUMMARY

The purpose of this thesis was to find theoretically the best methods to collect superparamagnetic nanoparticles, which are sized 30-100 nm, from washing machine wastewater. A literature research was made for solving this problem.

Many methods were viewed and excluded by the author, mainly because their minimal particle size was too large, therefore it was crucial for this paper to explain how small nanoparticles actually are, because it is hard to fully understand. Nanoparticles have rising demand in all kind of industries thanks to its special properties – large specific surface area, good scattering ability in suspensions, large chemical and biological activity. Also it was necessary to know how washing machines work and what kind of wastewater they produce with currently commercially available washing detergents.

Certain types of centrifuges were capable of dealing the particle of this size – solid bowl, tubular and disc. Their common weak point was slow cleaning and small capacities, although they still offer great potential. All kinds of filters technologies were also an option, but all of them had the same flaw-it does not separate, it catches all containing particles from washing maching water, including dirt. But,as the particles were magnetic, magnetism would be preferred method for separation, as it is more selective and possibly faster. Commercially available permanenent magnet with special shape offered promising results, although its magnetic field gradient is quite low and limited. Second possible magnetic technology was industrial scale magnetically enhanced centrifuge, which had very high efficiency (~99%), although it used electromagnet.

Author considered it would be much easier to collect these particles if they were larger, therefore agglomeration was researched also. As a result of that it turned out that it is quite easy to aggregate these particles. For example, NaCl or $CaCl_2$ would be one of solutions, because its easy to obtain and its safe for wastewater. If the particles are larger then there are much more possibilities to separate them from waste water.

It is certainly possible to remove the ReLaDe particles from the washing maching wastewater with several possibilities. Informatsion from this thesis is basis for upcoming research and experiments.

**Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks (tähtajatu piirang) ning juhendajate kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta**

Mina, Martin Elmet,

(sünnipäev 26.07.1994)

annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud lõputöö

Eesti keeles: „Relade magnetiliste nanoosakeste kogumise teostatavuse uuring“

Inglise keeles: „*The feasibility research for collecting relade magnetic nanoparticles“*,

mille juhendajad on Aare Aan, Rainis Venta

salvestamiseks säilitamise eesmärgil sh digitaalarhiivis DSpace säilitamise eesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;

kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor _____

allkiri

Tartu, 18.08.2017

Juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Luban lõputöö kaitsmisele.

_____Aare Ann_____ _____20.08.2017___

(*juhendaja nimi ja allkiri*) (*kuupäev*)

____Rainis Venta_____ _____18.08.2017____

(*juhendaja nimi ja allkiri*) (*kuupäev)*

# KASUTATUD KIRJANDUS


1. De Haan, A., Bosch H. (2013). Instrial Separation Processes – Fundamentals. De Gruyter. [on-line] https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpISPF0002/viewerType:toc/root_slug:industrial_separation_processes__fundamentals (25.03.2017)
2. Karl Mandel, Frank Hutter (2012) The magnetic nanoparticle separation problem Nano Today 7, 485-487.
3. Bellis M. History of Washing Machines (12.04.2017) [on-line] https://www.thoughtco.com/history-of-washing-machines-1992666 (26.04.2017)
4. Cameotra S. S., and Dhanjal S (2010). Environmental Nanotechnology: Nanoparticle for Bioremediation of Toxic Pollutants. SpringerLink: Bioremediation Technology pp 348 – 374. [on-line] https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-90-481-3678-0_13 (26.03.2017)
5. Lu H., Wang J., Stroller M., Wang T., Bao., Hao H. (2016). Advances in Materials Science and Engineering: An Overview of Nanomaterials for Water and Wastewater Treatment. [on-line] https://www.hindawi.com/journals/amse/2016/4964828/ (26.03.2017)
6. Kemikaalimaailm (Sotsiaalministeeriumi infoleht). [on-line] http://kemikaalimaailm.sm.ee/kemikaalid/tahked-osakesed.html (08.04.2017)
7. Turbidity, Total Suspended Solids & Water Clarity [on-line] http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/turbidity-total-suspended-solids-water-clarity/ (21.05.2017)
8. Hans O. (2008). Välisõhu kvaliteedi mõju inimeste tervisele Tartu, Kohtla-Järve, Narva ja Pärnu linnas. [on-line] https://www.envir.ee/sites/default/files/ohusaaste_tervisemoju_hinnang_tkjnp.pdf
9. Teja A., Koh P.-Y. (2009). Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. ScienceDirect: Progress in Crystal Growth and Charactrization of Materials 55 lk 22-45.
10. Bu A. Iron Oxide Nanoparticles, Characteristics and Applications. [on-line] http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/technology-spotlights/iron-oxide-nanoparticles-characteristics-and-applications.html (08.04.2017)

11. Laurent S., Forge D., Port M., Roch., Robic C., Elst L., Muller R. (2008) magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physiocochemical Characterizations, and Biological Application. PubMed: Chemical Reviews 108, lk 2064 – 2110.
12. Tolm töökeskkonnas (2016). [on-line] http://www.rmp.ee/toooigus/ohutus/tolm-tookeskkonnas-2016-08-24 (08.04.2017)
13. Khermani H. (2009) What is a Washing machine? Types of Washing machine [on-line] http://www.brighthubengineering.com/consumer-appliances-electronics/38358-types-of-washing-machines/ (08.04.2017)
14. Elliott S., Washing machine Water Usage [on-line] http://home.howstuffworks.com/appliances/new/washing-machine-water-usage1.htm (09.04.2017)
15. Washing machines that save water and money [on-line] http://www.consumerreports.org/cro/news/2015/04/washing-machines-that-save-water-and-money/index.htm (09.04.2017)
16. Iron and iron oxides – Overview [on-line] http://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/iron-and-iron-oxides (09.04.2017)
17. Iron Oxide Nanoparticles, Characteristics and Applications [on-line] http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/technology-spotlights/iron-oxide-nanoparticles-characteristics-and-applications.html (09.04.2017)
18. Schwertmann U., Cornell M.R. (2000). Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization. Second, Completely Revised and Extended Edition lk 1-18. WILEY-VCH https://books.google.ee/books?id=yfOrDwOvCYkC&printsec=frontcover&hl=et#v=onepage&q&f=false
19. Saare H. (2015). Supermagnetiliste raudoksiidsete nanoosakeste süntees ja iseloomustamine. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Füüsika Instituut. Tartu.
20. Paukula C., Stamminger R. (2010). Electrisity and water consumption for laundry washing by washing machine worldwide. Springer: Energy Efficiency võlume 3, Issue 4, pp 365-382.
21. ReLaDe koduleheküIg [on-line]

http://www.relade.eu/ (15.04.2017)

22. Dr.Claus Barthel, Thomas Götz [on-line] http://www.bigee.net/media/filer_public/2013/09/30/bigee_domestic_washing_machines_user_savings_20130328.pdf (15.04.2017)
23. Koduelektroonikakaupluse Euronics veebileht [on-line] https://www.euronics.ee/ (30.04.2017)
24. Pesu pesemine sarnaneb rätsepatööga (04.2012). Tehnikamaailm [on-line] http://www.kodujaehitus.ee/index.php?id=313 (30.04.2017)
25. Sotasiaalministri määrus nr 82 „Joogivee kvaliteeid- ja kontrollnõuded ning analüüsimeetodid“ [on-line] https://www.riigiteataja.ee/akt/12782324 (22.05.2017)
26. Filtreerimine (Tartu Ülikooli Analüütilise keemia I õppematerjal) [on-line] http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/Filtreerimine.pdf (01.08.2017)
27. Lanfax Laboratories research about pH mesurement [on-line] http://www.lanfaxlabs.com.au/ph.htm (01.08.2017)
28. Envirochemie (2006). Ideal treatment of laundry wastewater with ultrafiltration installations. Scientific Article. [on-line] https://envirochemie.com/cms/upload/downloads-en/fachbeitraege/Treatment_of_laundry_wastewater.pdf (01.08.2017)
29. Beveridge T. (2000). Large-Scale Centrifugation. Agricultrue and Agri-Food Canada, Pacific Agri-Food Reasearch Centre, Summerland, BC, Canada.
30. Yavuz T. C. et al (2006). Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse $Fe_3O_4$ Nanocrystals
31. Laikoja K. (2012) Membraanfiltratsiooni kasutamine piima töötlemisel. Eesti Maaülikooli õppematerjal [on-line] http://piimamehaanilinetootlus.edicy.co/membraanfiltratsiooni-kasutamine-piima-tootlemisel (01.08.2017)
32. Tetra Pak Dairy Processing Handbook (2017) [on-line] http://dairyprocessinghandbook.com/ (01.08.2017)
33. Lindner J. et al (2014) Magnetically Enhanced Centrifugation for Industrial Use. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Upscaling of Bio-Nano-Processes 131-146
34. Dexter Magnetic Technology LifeSep 50 SX tootapoolne infoleht [on-line] https://www.dextermag.com/wp-content/uploads/2016/10/LifeSep_Biomagnetic-Separator_50SX_Stand-2.pdf (01.08.2017)

35. Singh K. S (2015) Engineered nanoparticles: Structure, Properties ad Mechanisms of Toxicity. 1st Edition. Academic Press. Lk 59
36. Tartu Ülkooli õppeaine Kolloidkeemia praktikumi juhend. [on-line] tera.chem.ut.ee/~inx/medkeem/medkem.rtf (01.08.2017)
37. Vikesland P. J. et al (2016) Aggregation and sedimentation of magnetite nanoparticle clusters. Environ. Sci.: Nano, 3, 567.
38. Salafi T. et al (2017) Advancements in microfluidics for nanoparticle separation. Lab Chip, 17.11.
39. TheBiomedical scientist ajakiri [on-line] https://www.ibms.org/resources/documents/centrifugation/centrifugation.pdf (01.08.2017)
40. Majekodunmi S.O. (2015) A review on centrifugation in the pharmaceutical. American Journal of Biomedical Engineering, 5(2), 67-78
41. Braga K. J., Vareshe A. B. (2014) Commercial Laundry Water Characterisation. American Journal of Analytical Chemistry, 5, 8-16.
42. Huelgas A. Et al (2009) Comparison between treatment of kitchen-sink wastewater and a mixture of kitchen sink and washing-machine wastewaters. Environmental Technology, vol 30, No 1, 111-117.