LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma

SUODATUSKALVON PUHDISTAMINEN UV-VALOLLA TAI ULTRAÄÄNELLÄ AKTIVOIDULLA TITAANIDIOKSIDILLA

Työn tarkastajat: Professori, akatemiatutkija Mika Mänttäri
TkT Mari Kallioinen

Työn ohjaajat: TkT Mari Kallioinen
TkT Mehrdad Hesampour

Lappeenrannassa 20.11.2008

Maria Taina
Vesimiehenkatu 17
53850 Lappeenranta

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Suomen Akatemian rahoittamassa projektissa numero 122181 ajanjaksolla 17.3.2008 -17.9.2008.

Työn ohjaava professoriaa Mika Mänttäriä ja tarkastajaa Mari Kallioista kiitän hyvistä kommenteista ja mukavan työilmapiirin luomisesta. Mehrdadia Hesampouria kiitän mielenkiinnosta työtäni kohtaan ja hyvistä neuvoista.

Kiitokset ansaitsevat myös laborantit Helvi Turkia ja Päivi Hovila, jotka ehtivät neuvoa omien kiireidensä keskellä.

Suuren kiitoksen ansaitsee myös Asko, joka jaksoi tukea, neuvoa sekä kannustaa minua motivaation minimeissä.

Maria Taina

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Taina, Maria
Suodatuskalvon puhdistaminen UV-valolla tai ultraäänellä aktivoidulla titaanidioksidilla

Diplomityö, 2008
96 Sivua, 63 kuvaa, 7 taulukkoa ja 22 liitettä.

Työn tarkastajat: akatemijatutkija Mika Mänttäri
TkT Mari Kallioinen.

Hakusanat: TiO_2, fotokatalyysi, polymeerikalvojen puhdistus, ultraääni, UV.

Kalvotekniikan suurin ongelma on edelleen kalvon likaantuminen, jonka tuloksena kalvon erotuskyky voi muuttua ja liuoksen vuo kalvon läpi pientyä huomattavasti. Kalvotekniikan teollisissa sovelluksissa kalvojen puhdistus on yksi tärkeimmistä pääkohdista, sillä se määrittää kalvon käyttöikää ja käyttötehokkuutta. Yleisimmin käytetyn kemiallisen pesun tuloksena muodostuu hävitettävä pesuliuos, joka sisältää sekä kemikaaleja, että kalvosta poistetun lian.

Työssä on tutkittu kalvon puhdistusta ultravioletti-valo- tai ultraäänikäsittelyssä titaanidioksidin läsnäollessa. Menetelmien mahdollisina etuina ovat kalvosta poistetun lian hajotus harmittomiksi komponenteiksi ja mahdollisesti kalvon pienempi kuluminen pesussa.

Työn kirjallisuusosassa on käsitelty orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden hajottamista ultraviolettivalon tai ultraäänikäsittelyn avulla titaanidioksidin läsnäollessa sekä olosuhteiden vaikutusta menetelmien tehokkuuteen. Tämän lisäksi työssä on keskitytty polymeerikalvojen UV-valo- ja ultraäänikäsittelykestävyyteen.

Kokeellisessa osassa on tutkittu UV-valo- ja ultraäänikäsittelyjen sopivuutta liatun PVDF-kalvon puhdistukseen titaanidioksidin läsnäollessa. Tavoitteena oli liatun kalvon permeabiliteetin palautus puhtaan kalvon tasolle käsittelyn avulla. Kalvon kestävyyttä on myös tutkittu.

Tämän työn perusteella tutkittuja menetelmiä ei voida soveltaa tarkistettavan PVDF-kalvon puhdistukseen, ainakaan testeissä käytetyissä olosuhteissa, sillä kalvon ominaisuudet muuttuvat käsittelyissä.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Degree Programme in Chemical Engineering

Taina, Maria
Cleaning of filtration membranes using UV-light or ultrasound in the presence of activated titanium dioxide

Master of Science Thesis 2008
96 pages, 63 figures, 7 tables and 22 appendices

Supervisors: Academy research fellow Mika Mänttäri
DSc. Mari Kallioinen

Keywords: TiO_2, photocatalysis, cleaning of polymeric membranes, US, UV.

The fouling of membranes is still the biggest problem of the membrane technology. As a result of the fouling the separation capacity of the membrane can change and the flux through the membrane decrease significantly. In the industry, cleaning of the membranes is one of the most important aspects, because it defines life-time and efficiency of the membrane. The most commonly used chemical cleaning produces sludge. The produced sludge contains both detergents and pollutants and needs further treatments.

New suggested method for membrane cleaning employs either UV-light irradiation or ultrasound treatment in the presence of TiO_2. The total mineralization of removed pollutants and smaller erosion of the membrane during cleaning is considered to be advantageous respect to traditional methods.

In the literature part, the degradation of organic and inorganic compounds during UV-light irradiation or ultrasound treatment in the presence of TiO_2 was described. The influence of operating conditions on the effectiveness of methods was also concerned. Furthermore, the report focuses on the resistance of polymeric membranes to UV-light irradiation and ultrasound treatment.

In the experimental part of work, the applicability of suggested methods was investigated for the cleaning of a polyvinylidene fluoride membrane. The goal of the cleaning was to increase the water flux of fouled and cleaned membrane to a level of clean untreated membrane. The resistance of the studied membrane was also investigated.

According to obtained results, tested methods could not be applied for polyvinylidene fluoride membrane cleaning, at least in tested conditions, because properties of the membrane changes during treatments.

SYMBOLILUETTELO JA LYHENTEET

A	kalvon pinta-ala	m^2
BSA	*bovine albumine serum*	
CA	selluloosa-asetaatti	
CN-CA	selluloosanitraatti ja selluloosa-asetaatin seos	
C_p	permeaatin kokonaishiilikonsentraatio	mg/L
C_f	syötön kokonaishiilikonsentraatio	mg/L
IEP	isoelektrinen piste	
J_i	permeaatin vesivuo ennen säteilytystä	kg/(m^2 h)
J_f	permeaatin vesivuo säteilytyksen jälkeen	kg/(m^2 h)
k	kertaluvun nopeusvakio	
L	permeabiliteetti	kg/(m^2 h bar)
$L_p{}^0$	permeabiliteetti ennen käsittelyä	kg/(m^2 h bar)
$L_p(t)$	permeabiliteetti aikana t käsittelyn jälkeen	kg/(m^2 h bar)
$\dot{m}$	permeaatin massavirta	g/min
$\dot{m}_k$	korjattu permeaatin massavirta	g/min
NOM	*Natural Organic Materials*	
N6	nailon 6	
p	paine	bar
PAN	polyakriilinitriili	
PES	polyeetterisulfoni	
PC	polykarbonaatti	
PP	polypropyleeni	
PTFE	polytetrafluorietyleeni	
PS	polysulfoni	
PVDFphobic	hydrofobinen polyvinylideenifluoridi	
PVDF-Pall	hyrofiilinen polyvinylideenifluoridi	
R	kalvon rejektio	%
$\Delta R\%$	kalvon vastuksen muutos	
T	lämpötila	ºC
TOC	*total organic carbon*	
TFC	*thin-film-composite, ohutkalvokomposiitti*	
UV-valo	ultravioletti-valo	
μ_m	viskositeetti mittauslämpötilassa	mPas
μ_v	viskositeetti vakiolämpötilassa	mPas

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO....2

KIRJALLISUUSOSA

2 UV-VALOKÄSITTELY....3
2.1 Fotokatalyysi....3
2.2 Titaanidioksidi fotokatalyysissa....7
2.2.1 Titaanidioksidin partikkelien koko ja annostelu....7
2.2.2 Titaanidioksidin isoelektrinen piste....9
2.2.3 Titaanidioksidin kidemuodot....10
2.3 Fotokatalyysissa hajotettavat komponentit....11
2.4 Hajotettavan komponentin konsentraatio....13
2.5 Reaktio-olosuhteet UV-valokäsittelyssä titaanidioksidin läsnäollessa....15
2.5.1 pH....15
2.5.2 Suolat....17
2.5.3 Epäorgaaniset kationit....19
2.5.4 Happi....19
2.5.5 Vetyperoksidi....21
2.5.6 Muut hapettimet....22
2.5.7 Lämpötila....23
2.5.8 UV-valon ominaisuudet....24
2.6 Fotokatalyysi kalvotekniikassa....24
2.6.1 Kalvon UV-valokestävyys....26
2.6.2 Suodatustavan vaikutus kalvon kestävyyteen. 31
2.6.3 Titaanidioksidin kiinnittymismekanismi kalvon pintaan 34
3 ULTRAÄÄNIKÄSITTELY....35
3.1 Titaanidioksidi ultraäänikäsittelyssä 36
3.1.1 Titaanidioksidin kidemuoto....36
3.1.2 Titaanidioksidin annostelu....38
3.1.3 Titaanidioksidin koko....39
3.2 Reaktio-olosuhteet ultraäänikäsittelyssä titaanidioksidin läsnäollessa....39
3.2.1 Ultraäänen teho....40
3.2.2 Ultraäänen taajuus....40
3.2.3 Lämpötila....41
3.2.4 pH....42
3.3 Ultraäänikäsittely kalvotekniikassa....43
3.3.1 Kalvon ultraäänikestävyys....43
3.3.2 Ultraäänen intensiteetin vaikutus kalvon kestävyyteen....45
3.3.3 Kalvon puhdistus ultraäänen avulla....47
4 UV-VALON JA ULTRAÄÄNEN YHTÄAIKAINEN KÄYTTÖ....49
5 TITAANIDIOKSIDIN DEAKTIVOITUMINEN JA REGENERAATIO....52
6 KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO....53

KOKEELLINEN OSA

7 TYÖN TARKOITUS....54
8 MATERIAALIT JA MENETELMÄT....54
8.1 Suodatuskalvo....54
8.2 Suodatuslaitteisto....55
8.3 Analyysilaitteet....56
8.3.1 TOC-analysaattori....56
8.3.2 Elektronimikroskooppi....56
8.4 Titaanidioksidi....56
8.5 UV-valo- ja ultraäänikäsittelyssä käytetyt laitteet....57
8.5.1 UV-laitteisto 1 (UV1)....57
8.5.2 UV-laitteisto 2 (UV2)....57
8.5.3 Ultraäänilaitteisto....57
8.6 Käytetyt malliaineet....58
8.7.1 Mittausten suoritus....58
8.7.1 Kalvojen esikäsittely....59
8.7.2 Stabilointisuodatus vedellä....59
8.7.3 Kalvojen likaaminen....60
8.7.4 Stabilointisuodatus vedellä likaamisen jälkeen....62
8.7.5 Kalvojen puhdistus UV-valo- tai ultraäänikäsittelyssä TiO_2:n läsnäollessa tai ilman titaanidioksidia....63
8.7.6 Stabilointisuodatus vedellä käsittelyn jälkeen....65
8.8 Kalvon kestävyys....65
8.8.1 Permeabiliteetti....65
8.8.2 Käsittelyssä vapautuva TOC....66
8.8.3 Kalvon rejektio....66
8.8.4 Liattujen kalvojen käsittelyssä vapautuva TOC....67
8.9 Hajotettavan komponentin mineralisoitumiskokeet....67
9 KÄYTETYT YHTÄLÖT....69
10 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY....71
10.1 Kestävyystestien tulokset....71
10.1.1 Permeabiliteetti....71
10.1.2 Käsittelyssä vapautuva TOC....72
10.1.3 Kalvon rejektio....74
10.2 Kalvojen likaaminen....75
10.3 Kalvojen puhdistus....76
10.3.1 Liattujen kalvojen käsittely UV-valolla TiO_2:n läsnäollessa....76
10.3.2 Liattujen kalvojen käsittely ultraäänellä TiO_2:n läsnäollessa....84
10.3.3 Liattujen kalvojen käsittelyssä vapautuva TOC....85
10.4 Hajotettavan komponentin mineralisoitumiskokeet....86
11 JOHTOPÄÄTÖKSET....88
KIRJALLISUUS....89
LIITTEET

1 JOHDANTO

Kalvotekniikan suurin ongelma on edelleen kalvon likaantuminen, jonka tuloksena kalvon erotuskyky voi muuttua ja liuoksen vuo kalvon läpi pientyä huomattavasti. Kalvon likaantumista voidaan jossakin tapauksessa välttää muuttamalla suodatusolosuhteita tai muuttamalla kalvon materiaalia. Jos nämä toimenpiteet eivät ole mahdollisia, kalvo pitää puhdistaa. Kalvotekniikan teollisissa sovelluksissa kalvojen puhdistus on yksi tärkeimmistä prosessivaiheista, sillä se määrittää kalvon käyttöikää ja käyttötehokkuutta.[1] Kalvojen puhdistusmenetelmät voidaan jakaa neljään eri perustyyppiin: hydrauliseen, mekaaniseen, sähköiseen sekä kemialliseen.[2] Yleisemmin käytetty menetelmä on kemiallinen puhdistus, koska se on useimmissa tapauksissa tehokas. Kemiallisessa puhdistuksessa käytetään kemikaaleja kuten happoja, emäksiä, entsyymejä tai pinta-aktiivisia aineita. Pesuaineet heikentävät ja hajottavat sidoksia kalvon ja lian välillä. Tuloksena on yleensä erotettava ja hävitettävä pesuliuos, joka sisältää sekä kemikaaleja, että kalvosta poistetun lian. Uutena menetelmänä kalvon puhdistukseen on esitetty kalvon käsittelyä ultravioletti-valolla (UV-valo) ja ultraäänellä titaanidioksidin läsnäollessa. Menetelmän mahdollisina etuina nähdään kalvosta poistetun lian täydellinen hajotus harmittomiksi komponenteiksi ja mahdollisesti kalvon pienempi kuluminen pesussa.

Tämän työn kirjallisuusosassa on käsitelty orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden hajottamista ultraviolettivalon ja ultraäänikäsittelyn avulla titaanidioksidin läsnäollessa sekä olosuhteiden vaikutusta menetelmien tehokkuuteen. Tämän lisäksi työssä on keskitytty polymeerikalvojen UV-valo- ja ultraäänikäsittelykestävyyteen. Työn kokeellisessa osassa on tutkittu ultraviolettivalon ja ultraäänikäsittelyjen soveltuvuutta kalvon puhdistukseen titaanidioksidin läsnäollessa.

KIRJALLISUUSOSA

2 UV-VALOKÄSITTELY

Kirjallisuusosan ensimmäisessa osassa tarkastellaan orgaanisten ja epäorgaanisten komponenttien hajottamista UV-valosäteilytyksessä ja käsittelyn soveltuvuutta polymeeristen kalvojen puhdistukseen.

2.1 Fotokatalyysi

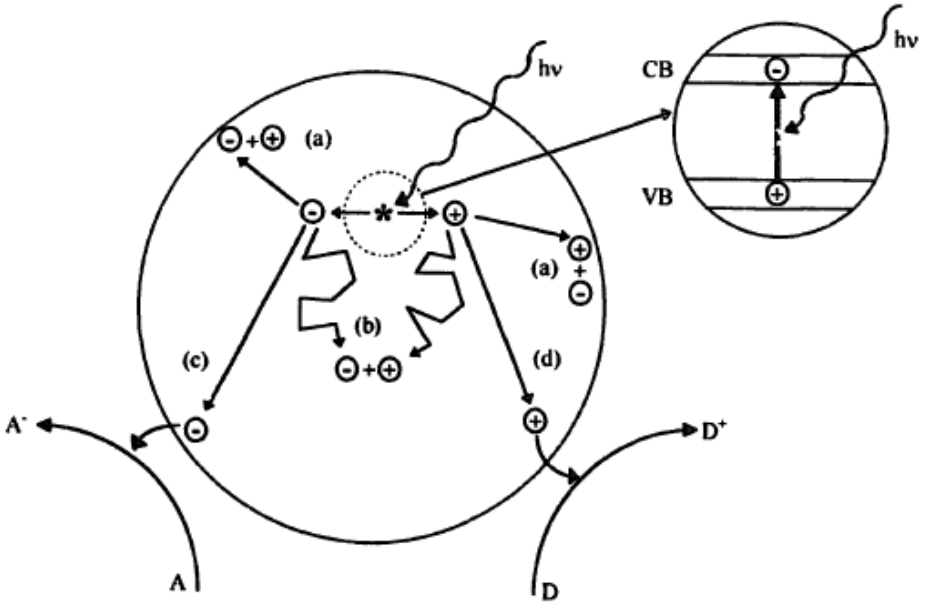
Titaanidioksidin pinnalla UV-valossa tapahtuva ilmiö (fotokatalyysi) on kiinnostanut tutkijoita, sillä siinä pystytään ei-selektiivisesti hajottamaan orgaanisia ja epäorgaanisia komponentteja pieniin ja harmittomiin komponentteihin huoneenlämpötilassa ja normaalipaineessa ilman lisäkemikaaleja ja lietteen tuotantoa.[3,4] Titaanidioksidi on helposti saatavissa oleva aine, se on helppokäyttöinen, myrkytön[5] sekä biologisesti ja kemiallisesti inertti.[6]

Fotokatalyysi perustuu molekyylien elektroniseen virittymiseen niiden absorboidessa valoa, mikä radikaalisti muuttaa molekyylin kykyä luovuttaa ja vastaanottaa elektroneja. Kun puolijohdetta (kuten TiO_2) säteilytetään UV-valolla, jolla on sopiva energia, elektronit virittyvät ja siirtyvät valenssivyöhykkeiltään korkeammalle energiatasolle ja valenssivyöhykkeillä syntyy positiivisia aukkoja (elektronien puutostilat)[3] (kuva 1, reaktio 1[7]).

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (1)$$

Fotokatalyysin käynnistämiseen tarvittava energia on suurempi tai yhtä suuri kuin puolijohteen energiaero valenssivyön yläosan ja johtumisvyön alaosan välillä.

Titaanidioksidille tämä energiaero on 3,2 eV UV-valossa jonka aallonpituus on alle 400 nm.[8,9]



Kuva 1. Elektronin (-) siirto valenssivyöhykkeeltä (VB) johtumisvyöhykkeelle (CB) fotokatalyysissa. Muodostettujen elektronien ja aukkojen (+) (rekombinaatio), titaanidioksidipartikkelin pinnalla (reaktio a) tai partikkelin sisällä (reaktio b). Partikkelin pinnalla elektronit pelkistävät elektronien luovuttajan A (reaktio c) ja aukot hapettavat elektronien donorin D (reaktio d).[6]

Fotokatalyysissa muodostuneet elektronit saavuttavat partikkelin pinnan, jossa elektronit pelkistävät liuoksessa olevia aineita joko suoraan tai muodostaen peroksidiradikaaleja reaktiossa hapen kanssa. Valenssivyöhykkeellä muodostuneet aukot titaanidioksidin pinnalla hapettavat liuoksessa olevia komponentteja[10] joko suoraan tai muodostaen hydroksyyliradikaaleja reaktiossa veden hydroksidi-ionin kanssa (reaktio 2). Hydroksyyliradikaalit ovat toiseksi vahvimmat hapettimet fluorin jälkeen.[11]

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH^\bullet \qquad (2)$$

Elektronit, aukot, titaanidioksidi ja hydroksyyliradikaalit reagoivat keskenään ja liuoksessa olevien aineiden kanssa, sekä neutraloidessaan toisiaan (reaktio rekombinaatio 3)[7] että muodostaen uusia reaktiivisia komponentteja (taulukko I).[3]

$$e^- + h^+ \rightarrow lämpö \quad (3)$$

Taulukko I Fotokatalyysissa muodostuvat hapetus-pelkistys aineet.[3]

Aine	Standardipelkistyspotentiaali* vs. vetyelektrodiin (V).
Hydratoitu elektroni	- 2,09
Hydroksyyliradikaali, $^{\bullet}OH$	2,80
Peroksidiradikaali, $O_2^{\bullet -}$	- 0,33
Otsoni, O_3	2,07
Vetyperoksidi, H_2O_2	1,78
$c^-_{CB}(TiO_2)$	- 0,50
$h^+_{CB}(TiO_2)$	2,70

*Negatiivisempi standardipelkistyspotentiaali tarkoittaa aineen vahvempaa pelkistysluonnetta.

Tämän lisäksi, muodostuneet aukot saattavat tulla siepatuksi katalyytin pinnalla (reaktio 4).[7]

$$h^+ + \equiv TiOH^{\bullet} \rightarrow \equiv TiO^{\bullet} + H^+ \quad (4)$$

Jos elektronien akseptorit (A_1) tai donorit (D_1, H_2O) ovat katalyytin pinnan läheisyydessä, elektronien siirto tapahtuu reaktioiden 5 - 11 mukaan.[7]

$$h^+ + D_1 \rightarrow A_1 \quad (5)$$

$$\equiv TiO^{\bullet} + D_1 \rightarrow A_2 \quad (6)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow H_2O^{\bullet +} \quad (7)$$

$$H_2O^{\bullet +} \rightarrow H^+ + OH^{\bullet} \quad (8)$$

$$OH^{\bullet} + \equiv TiOH \rightarrow \equiv TiO^{\bullet} + H_2O \quad (9)$$

$$OH^{\bullet} + D_1 \rightarrow A_2 \quad (10)$$

$$e^- + A_1 \rightarrow D_2 \quad (11)$$

Systeemeissä, joihin on lisätty happi, se sieppaa elektroneja reaktion 12 mukaan.[7]

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (12)$$

Hapetus-pelkistys reaktioiden johdosta hajotettava komponentti tuhoutuu harmittomiksi komponenteiksi, parhaassa tapauksessa mineralisoituu täysin hiilidioksidiksi ja vedeksi (reaktio 13).[4,11]

$$\textit{Hajotettava komponentti} \xrightarrow[h\nu \geq E]{TiO_2} CO_2 + H_2O + \textit{epäorgaaniset anionit} \quad (13)$$

Lian hajotus tapahtuu yleensä kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa aine adsorboituu katalyytin pinnalle (Huang *et al*.[12] mukaan adsorptio saavuttaa tasapainon alle 5 minuutissa). Toisessa vaiheessa lika tuhoutuu UV-valossa reaktiivisten komponenttien avulla pienemmiksi komponenteiksi, täydellisen mineraalisaation tapauksessa hiilidioksidiksi ja vedeksi. Adsorptio tapahtuu myös ilman UV-valosäteilytystä, mutta UV-valo edistää adsorptiota. Esimerkiksi, Parra *et al.*[13] kokeissa adsorption nopeus oli kolme kerta nopeampaa UV-säteilytyksessä, kuin ilman säteilytystä. Toisen vaiheen kesto vaihtelee ja todennäköisesti riippuu eniten TiO_2:n ja hajotettavan aineen konsentraatiosta.

Madaeni *et al.*[14] kokeissa tuli ilmi arvokas havainto: fotokatalyysi jatkuu titaanidioksidin pinnalla pitkän ajan säteilytyksen jälkeenkin.

Orgaanisten komponenttien fotokatalyysissa ensimmäisessä vaiheessa liuoksen kokonaishiilen (TOC - *total organic carbon*) pitoisuus alussa laskee (adsorptio katalyytin pinnalle), seuraavaksi kasvaa (moolimassalta pienemmät komponentit kuin alkuperäinen aine vapautuvat liuokseen) ja laskee (hajotus reaktiivisilla komponenteilla), kunnes liuoksessa on jäljellä fotokatalyysille immuuneja komponenttia.[12]

Fotokatalyyttista hajottamista voidaan seurata mittaamalla kehittyvän hiilidioksidin määrää. Toisaalta, se ei anna tarkkaa tietoa komponentin hajoamisesta.[4] Tarkemmat

tulokset mineralisaation kulusta saadaan seuraamalla liuoksen kokonaishiilen määrää[15], kemiallisen hapen määrää[16], biologisen hapen määrää[17] tai liuoksen absorbanssia.[8] Täydellinen mineralisaatio ei ole aina mahdollinen tai vaatii pitkiä käsittelyaikoja.[15]

Fotokatalyysissa muodostuneet elektronit ovat taipuvaisia pelkistämään hapetusasteessa IV olevat titaanidioksidin kationit hapetusasteeseen III ja fotokatalyysissa muodostetut aukot ovat taipuvaisia hapettamaan O^{2-} - anioneja. Prosessissa titaanidioksidin hapen atomit syrjäytyvät ja vapaat vakanssit muodostuvat. Vesimolekyylien hydroksyyliryhmät saattavat miehittää vapautuneet vakanssit.[18,19] Adsorboidut hydroksyyliryhmät kerääntyvät partikkelin pinnalle. Tämä kerros voi adsorboida lisää vesimolekyyleja johtuen van der Waalsin voimista ja vetysidoksista.[20] Tämä ilmiö selittää titaanidioksidin korkean hydrofiilisyyden.[18]

2.2 Titaanidioksidi fotokatalyysissa

Useimmiten titaanidioksidia käytetään vesiliuoksessa, joka sisältää hajotettavaa yhdistettä.[21-23] Titaanidioksidia käytetään myös tukiaineen pinnalla kaasujen ja nesteiden puhdistuksessa.[18]

2.2.1 Titaanidioksidin partikkelien koko ja annostelu

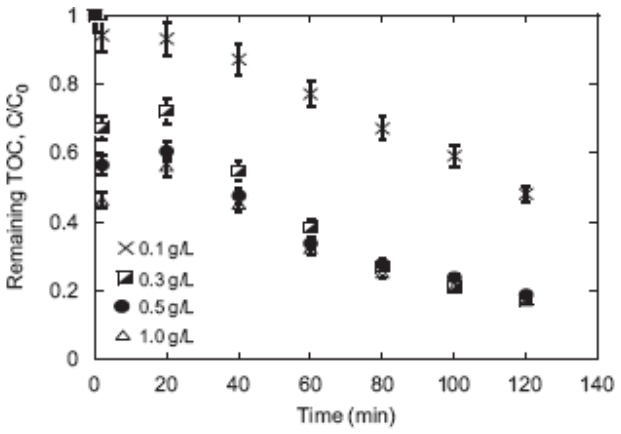
Fotokatalyysissa käytettyjen titaanidioksidipartikkelien koko vaihtelee 0,005 - 8 µm välillä.[3,5,14,24-26] Partikkeleiden koolla on merkitystä, sillä pienemmät partikkelit agglomeroituvat herkemmin kuin isommat. Isommissa partikkeleissa on taas vähemmän aktiivista pintaa saatavana. Yleisimmin käytetty titaanidioksidin kokoluokka on 20 - 30 nm.[14,24] Tällaiseen kokoon on mahdollista päästää valmistamalla titaanidioksidia tetraisoproksidista[5,27] tai pienentämällä kaupallisen jauheen kokoa esimerkiksi ultraäänen avulla.

Katalyytin annostelu vaihtelee 0,15 - 8 g/l, riippuen käytetystä menetelmästä.[4]

Fotokatalyytin tehokkaana konsentraationa pidetään konsentraatiota lähellä 1 g/L.[13,23]

Katalyytin optimaalinen annostelu on erittäin tärkeä, sillä optimia pienimmissä konsentraatioissa järjestelmän tehokkuus pienenee johtuen aktiivisen pinnan vaajasta käytöstä. Toisaalta, optimia suuremmissa konsentraatioissa tehokkuus pienenee johtuen liuoksen sameuden noususta, minkä takia valon tunkeutumiskyky heikkenee.

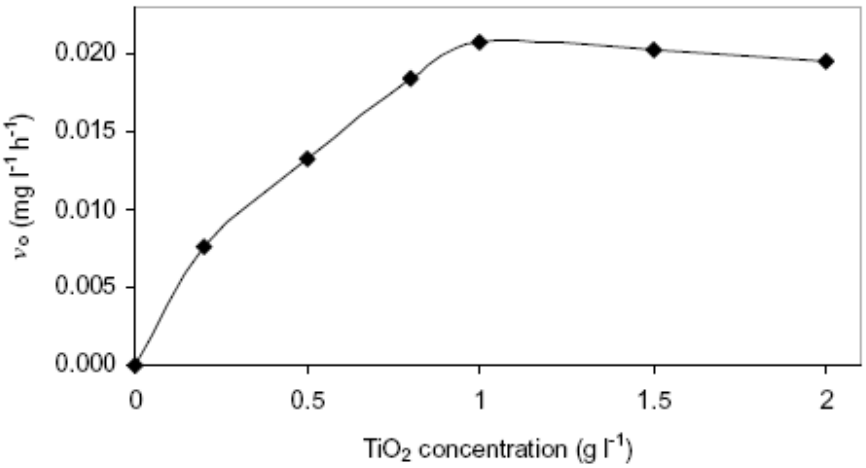
Titaanidioksidin konsentraation vaikutusta voidaan seurata kuvasta 2, jossa Huang *et al*.[12] tekemissä kokeissa hajotettiin NOM:ia (*Natural Organic Materials*) fotokatalyysin avulla. NOM:in pääkomponentteja ovat humushappo ja fulvohappo. NOM:in hajotusta seurattiin mittaamalla kokonaishiilen määrää (TOC) ajan funktiona.



Kuva 2. Titaanidioksidin konsentraation vaikutus NOM:in hajotusnopeuteen. NOM:in alkukonsentraatio oli 10 g/L.[12].

Titaanidioksidin konsentraatiossa 0,3, 0,5 ja 1 g/L kokonaishiilestä poistui 80 % 120 minuutin käsittelyn jälkeen. Konsentraatiossa 0,1 g/L poistui vain 52 % kokonaishiilestä. Toisin kuin pelkässä UV-valosäteilytyksessä ilman titaanidioksidia vain 10 % kokonaishiilestä poistui. Kuvasta voidaan myös huomata, että kokeen alussa (ensimmäiset 20 minuuttia) titaanidioksidin konsentraation vaikutus oli merkittävämpää.[12]

Parra *et al.*[13] tekemissä kokeissa tutkittiin titaanidioksidin konsentraation vaikutusta alkuhajotusnopeuteen (kuva 3).



Kuva 3. Titaanidioksidin konsentraation vaikutus antrasiinin alkuhajotusnopeuteen. Näytteitä otettiin 10 minuutin kuluttua testin alusta.[13]

Saatujen tulosten mukaan fotokatalyytin hajotusnopeus kasvoi TiO_2:n konsentraation kasvaessa kunnes se saavutti hieman laskevan vakioarvon konsentraation ylittäessä arvon 1 g/L. Katalyytin konsentraation kasvaessa yli 1 g/L alkunopeus ei kasvanut johtuen mahdollisista titaanidioksidipartikkelien aggregoitumista ja aktiivisten paikkojen keskinäisestä peittämisestä.[13]

2.2.2 Titaanidioksidin isoelektrinen piste

Titaanidioksidin isoelektrisen pisteen (IEP) arvo (pH-arvo, jossa molekyylin nettovaraus on nolla) on tärkeä ottaa huomioon, sillä TiO_2:n ollessa neutraali, varauksettomien aineiden adsorptio titaanidioksidipartikkelin pinnalla edistyy. Titaanidioksidin ollessa varautunut, vastakkaismerkkisten komponenttien adsorptio titaanidioksidipartikkelien pinnalle edistyy. Monien tutkijoiden mukaan titaanidioksidin isoelektrinen piste on pH:ssa 6,8 - 7.[9,13,22,28]

Toisaalta, esimerkiksi Nadtochenko *et al.*[29] testien mukaan titaanidioksidin partikkelien isoelektrinen piste (IEP) vaihtelee paljon (Taulukko II).

Taulukko II Titaanidioksidin isoelektrinen piste (IEP).[29]

Titaanidioksidin tyyppi	Kidemuoto	Partikkelien keskikoko, nm	IEP
Degussa P-25	anataasi-rutiili	25 - 35	7,0
Millennium S5-300A	anataasi	30 - 60	7,0
Millenium S5-300B	anataasi	30 - 60	4,9
Tayca TKS203	anataasi	6	<3

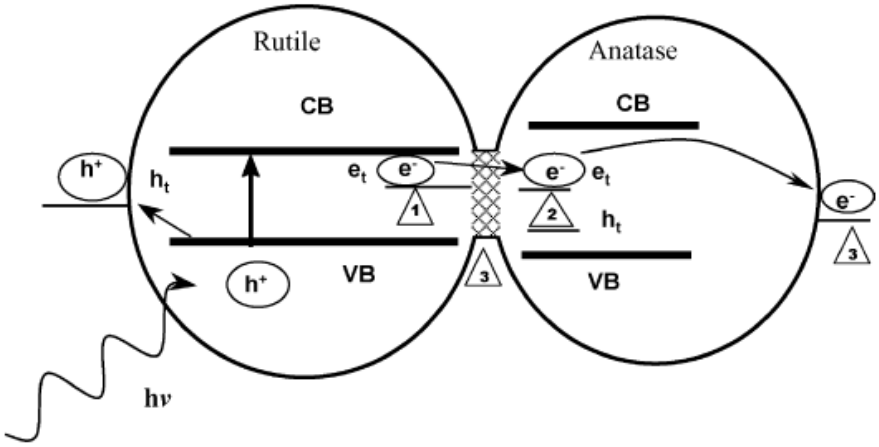
On siis suositeltavaa selvittää titaanidioksidin isoelektrinen piste ennen sen käyttöönottoa.

2.2.3 Titaanidioksidin kidemuodot

Fotokatalyysissa titaanidioksidia käytetään kahdessa kidemuodossa: anataasi ja rutiili.[30] Anataasi-muotoa pidetään fotoaktiivisempana kuin rutiili-muotoa.[3,31] Carp *et al.*[4] mukaan sellainen ero johtuu anataasi-muodon korkeammasta Fermi-tasosta (energiamäärä, joka tarvitaan elektronien irrottamiseen uloimmasta elektronikuoresta), matalammasta kyvystä adsorboida happea ja korkeammasta hydroksylaation asteesta (hydroksyyliryhmien määrä katalyytin pinnalla). Anataasi-kidemuodolla on vahva taipumus adsorboida monia orgaanisia aineita. Rutiili-kidemuodolla kyseinen taipumus on heikompi.[32]

Titaanidioksidin rutiili-muodon pinnalla fotokatalyysissa muodostettujen parien reaktiot keskenään ovat nopeampaa, minkä takia rutiili-kidemuodon pinnalle muodostuu vähemmän aktiivisia elektroneja ja aukkoja.[33] Toisaalta, katalyytin rutiili-muoto on osoittautunut tehokkaimmaksi pelkistyskemiassa.[34] Sitä voidaan soveltaa erikoisissa tapauksissa kuten esimerkiksi naftaleenin hajottamisessa.[35] Monet tutkijat käyttävät titaanidioksidin molempien kidemuotojen seosta[4,26], sillä kidemuotojen seos on osoittautunut puhtaita kidemuotoja tehokkaammaksi. Degussa P25 on yleisimmin

käytetty titaanidioksidin kidemuotojen seos, josta noin 80 % on anataasia ja 20 % on rutiilia.[33] Fotokatalyysissa muodostetut elekronit siirtyvat rutiili-kiteestä anataasi-kiteelle johtuen kidemuotojen energiaeroista elektroneja sieppaavien kohtien välillä (kuva 4).[33]



Kuva 4. CB - johtumisvyöhyke, VB – valenssivyöhyke, e - elektroni, h – aukko. Ehdotettu mallin mukaan kidemuotojen seoksen aktiivisyys on korkeampi kuin puhtaan kidemuodon. UV-valo edistää elektronin siirtoa rutiilin johtumisvyölle. Seuraavaksi elektroni siirtyy rutiilin kidehilaan (1), anataasin kidehilaan (2), kiteiden rajapinnalle ja anataasi-kiteen pinnalle (3). Aukkojen ylimäärä kertyy rutiili-kidemuodon pinnalla. Varausten erotus estää niiden rekombinaatiota.[34]

Kyseinen siirto kasvattaa välimatkaa elektronien ja aukkojen välillä ja ehkäisee rekombinaatiota, mikä edistää fotokatalyysin tehokkuutta.[33] Hurum *et al.*[33] mukaan vastaavaa varauksen siirtokompleksia ei muodostu puhtaassa rutiili- tai anataasi-kidemuodossa.

2.3 Fotokatalyysissa hajotettavat komponentit

Vesiliuoksessa TiO_2 pystyy UV-valon läsnäollessa hapettamaan monet alkuaineet niiden korkeammalle hapetusasteelle. Hiilen tapauksessa se tarkoittaa hapetusastetta +4, eli hiilidioksidin muotoa.[11] Täydellinen hajotus on mahdollinen vain jos hajotettavan aineen konsentraatio on alhainen, eikä se muodosta vaikeasti hajotettavia välituotteitta.[36] Carp *et al.*[4] selittävät ilmiötä aktiivisen pinnan saatavuudella ja liuoksen sameuden lisääntymisellä, joka johtuu likakonsentraation kasvamisesta.

Kuten aikaisemmin mainittiin, liuoksen sameus aiheuttaa valon sirontaa, mikä hidastaa fotokatalyysia.

Epäorgaaniset aineet

Monet myrkylliset epäorgaaniset ionit kuten SO_3^{2-}, HSO_3^-, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, ja HS^- voidaan hapettaa fotokatalyyttisesti harmittomiksi SO_4^{2-}- ioneiksi. PO_3^{3-} hapettuu PO_4^{3-}- ioneiksi. NO_2^-- ja NH_4^+- ionit hapettuvat NO_3^- - ioneiksi, kun taas CN^-- ioni hapettuu OCN^--, ja seuraavaksi NO_3^-- ja CO_3^{2-}- ioneiksi. Raskaat metallit (Ag^+, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Au^{3+}, Rh^{3+}, Pt^{4+}) voidaan pelkistää fotoelektroneilla ja sitten saostaa titaanidioksidin pinnalle kiteisenä.[11]

Orgaaniset aineet

Useimmat alifaattiset ja aromaattiset aineet voidaan täysin mineraalisoida hiilidioksidiksi ja harmittomiksi epäorgaanisiksi ioneiksi. Myös monimutkaisemmat komponentit kuten pestisidit (kasvimyrkyt, hyönteismyrkyt, sienimyrkyt, jne.) ja värjäysaineet voidaan täysin hajottaa fotokatalyysissa. Myös vaaralliset kemikaalit, joita käytetään aseissa (esim. orgaaninen fosfori) voidaan hajottaa täydellisesti.[11] Esimerkit fotokatalyysissa hajotettavista orgaanisista aineista on esitetty taulukossa III.[6]

Hydroksyyliradikaalit hapettavat C–H sidoksia karboksyyli-ryhmiksi, jotka dekarboksyloituvat foto-Kolbe reaktion 14 mukaan.[11]

$$\begin{aligned} &R-COO^- + h^+ \rightarrow R-COO^\bullet \rightarrow R^\bullet + CO_2(g) \rightarrow \\ &\rightarrow C_{n-1} \rightarrow C_{n-2} \rightarrow C_{n-3} \rightarrow \ldots \rightarrow CO_2 \end{aligned} \qquad (14)$$

Typpi on vaikeasti hajotettava komponentti, sillä se on inertti muodossa N_2 ja monissa hapetusasteissa -3 - +5 välillä. Nitrokomponentit hapettuvat nitriiteiksi ja nitraateiksi. Typpiatomit saattavat liittyä toisiinsa, muodostaen aromaattiset renkaat, jotka kestävät hapetusta ja jäävät -3 hapetusasteen. Tämä on yksi harvoista esimerkeistä, jossa orgaaniset aineet eivät tuhoudu huoneenlämpötilassa, sillä typen

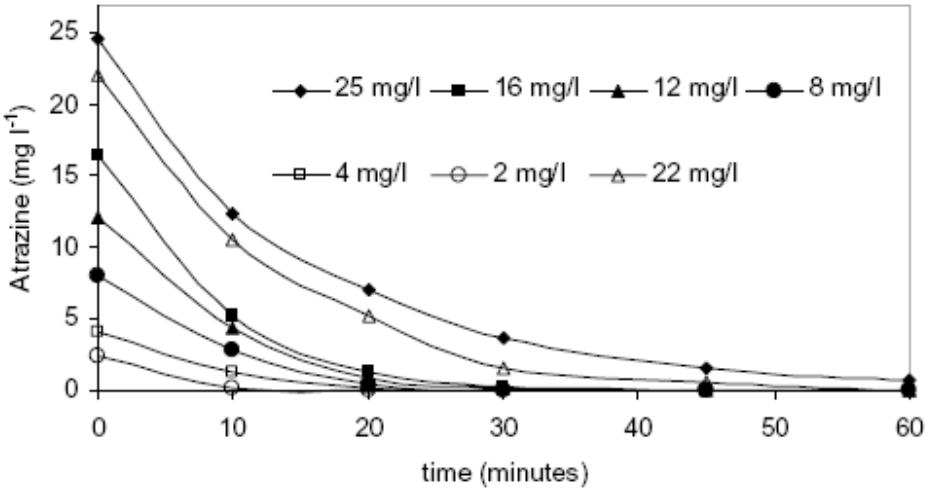
kolme atomia muodostavat aromaattisen renkaan rungon ja hiilen maksimihapetusaste +4 on saavutettu syanuurihapon molekyylissa $C_3H_3O_3N_3$.[11] Fotokatalyysi hajottaa myös bakteerit, esimerkiksi *E.coli:*in.[31]

Taulukko III Fotokatalyysissa hajotettavat orgaaniset aineet.[6]

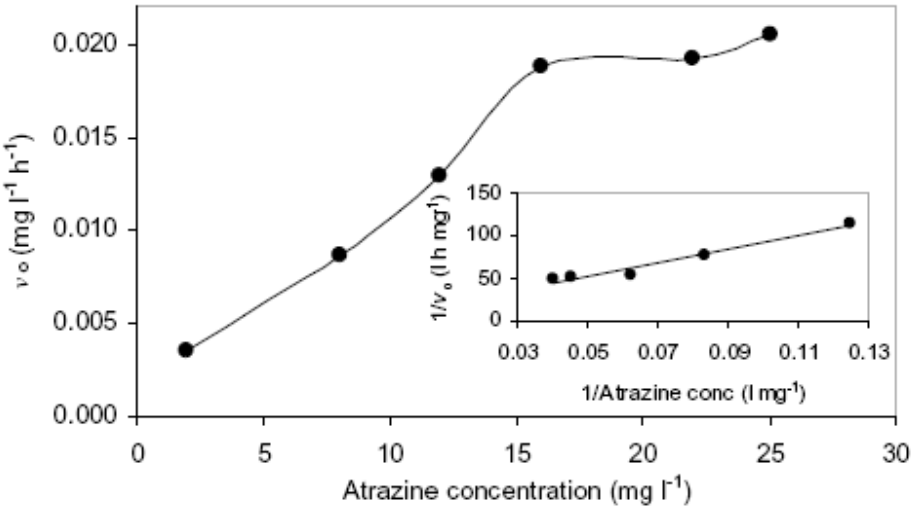
Luokka	Esimerkit
Alkaanit	Metaani, isobutaani, pentaani, sykloheksaani, parafiini
Halogeenialkaanit	Mono-, di-, tri- and tetrakloorimetaani, tribroomietaani, 1,1,1-trifluori-2,2,2-trikloorietaani
Alifaattiset alkoholit	Metanoli, etanoli, isopropyylialkoholi
Alifaattiset karboksyylihapot	Muurahais-, etaano-, dimetyylietaano-, propaano-, oksaalihappo
Alkeenit	Propeeni, syklohekseeni
Halogeenialkeenit	Perkloorieteeni, 1,2-dikloorieteeni, 1,1,2-trikloorieteeni
Aromaattiset	Bentseeni, naftaleeni
Halogeeniaromaattiset	Klooribentseeni, 1,2-diklooribentseeni, bromibentseeni
Nitrohalogeeniaromaattiset	3,4-dikloorinitrobentseeni, dikloorinitrobentseeni
Fenolit	Fenoli, hydrokinoni, resorsinoli
Halogeenifenolit	2-, 3-,4-kloorifenoli, pentakloorifenoli, 4-fluorifenoli,3,4-difluorifenoli
Aromaattiset karboksyylihapot	Bentsoe-, 4 – aminobentsoe-, ftaali-, salisyyli-, m- and p-hydroksibentsoe- , kloorihydroksibentsoehappo
Polymeerit	Polyetyleeni, polyvinyylikloridi (PVC)
Pinta-aktiiviset aineet	SDS, polyetyleeni
Kasvimyrkyt, tuholaismyrkyt	DDT, parationi
Värjäysaineet	Metyleeni sininen, metyylioranssi
Bakteerit	*E. Coli*

2.4 Hajotettavan komponentin konsentraatio

Parra *et al*.[13] tutkivat hajotettavan komponentin konsentraation vaikutusta antrasiinin hajotusnopeuteen (kuvat 5 - 6).



Kuva 5. Antrasiinin konsentraation vaikutus hajotusnopeuteen. TiO_2:n konsentraatio 1 g/L, pH ei ollut säädetty.[13]



Kuva 6. Antrasiinin alkuhajotusnopeus alkukonsentraation funktiona.[13]

Kuvista 5 ja 6 voidaan huomata, että alkunopeus riippuu vahvasti konsentraatiosta ja kasvaa lähes lineaarisesti hajotettavan komponentin konsentraation kasvaessa. Antrasiinin alkukonsenraation ollessa noin 15 g/L alkunopeus ei enää kasva. Luultavasti tässä konsentraatiossa saatavana olevien aktiivisten paikkojen hajotusnopeuden maksimi on saavutettu.[13]

Fujishima *et al*.[18] mielestä fotokatalyytit eivät sovellu suurien likamäärien hajottamiseen, vaan ne sopivat paremmin hajottamaan pieniä määriä likaa sen muodostuessa. Fotokatalyysi on hidas, äänetön, vaatimaton, itsepuhdistava menetelmä.[18]

2.5 Reaktio-olosuhteet UV-valokäsittelyssä titaanidioksidin läsnäollessa

Seuraavassa osassa tarkastellaan hajotusolosuhteiden vaikusta fotokatalyysin tehokkuuteen.

2.5.1 pH

Liuoksen happamuus vaikuttaa melkoisesti fotokatalyysin kokonaisreaktion tehokkuuteen.[37] pH:n muuttuessa muuttuvat TiO_2:n pinnan hydrofiilisyys, hajotettavan aineen nettovaraus[38] ja kalvon varaus. Liuoksen happamuus vaikuttaa samaan aikaan TiO_2:n varaukseen (reaktiot 15 - 16).[39]

$$\text{pH} < \text{IEP: Ti–OH} + H^+ \Leftrightarrow \text{TiOH2}^+ \quad (15)$$

$$\text{pH} > \text{IEP: Ti–OH} + OH^- \Leftrightarrow TiO^- + H_2O \quad (16)$$

Liuoksen pH:n ollessa alle titaanidioksidin isoelektrisen pisteen, TiO_2 on positiivisesti varautunut. Vastaavasti happamuuden ollessa yli titaanidioksidin isoelektrisen pisteen pH:n, TiO_2 on negatiivisesti varautunut.[39]

pH:ssa, joka on titaanidioksidin isoelektrisen pisteen yläpuolella, tapahtuu varattujen kationisten elektronien luovuttajien ja reseptorien adsorptio titaanidioksidin pinnalle. Titaanidioksidin isoelektrista pistettä aiheuttamassa pH:ssa tapahtuu anionisten elektronien luovuttajien ja reseptorien adsorptio katalyytin pinnalle.[4]

Vesiliuoksessa hajotettavien aineiden dissosiaatioaste riippuu myös liuoksen happamuudesta. Happamuuden ollessa alle aineen *pKa*-arvon (happovakion negatiivinen luonnollinen logaritmi) komponentit ovat suurimmalta osin molekyylimuodossa. Happovakio *Ka* kertoo kuinka suuri osa haposta protolysoituu kyseisen hapon vesiliuoksessa eli kuinka vahva happo on. Happamuuden ollessa yli hajotettavan komponentin *pKa*-arvon, komponentit ovat ioni-muodossa.[4]

Muodostettujen hydroksyyliradikaalien määrä riippuu pH:sta huomattavasti, sillä hydroksyyliradikaalit muodostuvat ketjureaktioissa myös vetyperoksidista (reaktiot 17 - 24), reaktion aukkojen ja veden ohella.[4]

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (17)$$

$$O_2^- + H^+ \overset{\leftarrow}{\rightarrow} HO_2^\bullet \ \text{p}Ka = 4{,}88 \quad (18)$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (19)$$

$$O_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (20)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (21)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow HO^\bullet + HO^- \quad (22)$$

$$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow HO^\bullet + HO^- + O_2 \quad (23)$$

$$H_2O_2 \overset{h\nu}{\rightarrow} 2HO^\bullet \quad (24)$$

Liuoksen pH:n ollessa yli 4,8 edistyy reaktion 18 käänteinen reaktio. Tämä puolestaan inhiboi vetyperoksidin muodostumista, mikä taas hidastaa hydroksyyliradikaalien muodostumista. Ainoaksi hydroksyyliradikaalien lähteeksi kyseisessä happamuudessa jää reaktio aukkojen ja veden hydroksidi-ionin OH^- välillä.[4]

Vesiliuoksissa pH:n ollessa välillä 3 - 8, titaanidioksidi muodostaa aggregaatteja joiden koko on välillä 0,3 - 0,9 μm.[24] Happamissa ja emäksissä olosuhteissa

titaanidioksidimolekyylit eivät aggregoidu yhtä herkästi, johtuen hylkivistä voimista.[30]

Lair *et al*.[40] mukaan titaanidioksidin lisäys liuokseen aiheuttaa nopean pH:n laskun. Tämä ilmiö johtuu siitä, että veden hydroksyyli-ionit adsorboituvat TiO_2:n pinnalle ja vapaat protonit aiheuttavat pH:n laskun 6:sta 4,4:ään. Emäksisissä olosuhteissa syntyy myös enemmän hydroksyyliradikaaleja reaktiossa hydroksidi-ionien kanssa (reaktio 25).[22,40]

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet \qquad (25)$$

Optimaalisen pH:n valitseminen on vaikeaa. Luultavasti parhaisiin tuloksiin päästään säätämällä liuoksen happamuus sellaiseen arvoon, jossa anataasi-kidemuodon tapauksessa hajotettavan aineen adsorptio katalyytin pinnalla nopeutuu ja rutiili-kidemuodon tapauksessa hydroksyyliradikaalien muodostus nopeutuu.

2.5.2 Suolat

Suolojen läsnäololla on myös merkitystä fotokatalyysissa, sillä ne vaikuttavat liuoksen happamuuteen ja sieppaavat hydroksyyliradikaaleja.

Lair *et al.*[40] tutkivat suolojen (karbonaatti- ja vetykarbonaatti-anionien sekä natriumkloridin) läsnäolon vaikutusta naftaleenin hajoamiseen fotokatalyysissa. Testien tulosten mukaan jopa pienet määrät karbonaatti-ioneja hidastivat huomattavasti reaktiota. Konsentraatioissa yli 0,3 mol myös vetykarbonaatti-ionit hidastivat reaktiota. Natriumkloridin läsnäolo toisaalta nopeutti reaktiota.

Karbonaatti- ja vetykarbonaattien sekä natriumkloridin läsnäollessa titaanidioksidin lisäyksestä johtuva pH:n lasku on merkityksetön, sillä liuos on puskuroitu.[40]

Happamissa olosuhteissa karbonaatti-ionit estävät sekä naftaleenin adsorptiota titaanidioksidin pinnalle että hidastavat hajotusnopeutta. Emäksissä liuoksissa karbonaattianionit eivät adsorboidu titaanidioksidin pinnalle. Sen lisäksi ne saattavat reagoida nopeammin hydroksyyliradikaalien kanssa hajotettavan aineen tavalla (reaktio 26).[39,40] Vetykarbonaatit sieppaavat viisikymmentä kertaa vähemmän hydroksyyliradikaaleja verrattuna karbonaatti-ioniin.[40]

$$CO_3^{2-} + OH^{\bullet} \rightarrow CO_3^{\bullet -} + OH^- \qquad (26)$$

Lair *et al*.[40] testeissä kloridi-ionien läsnäolo nopeutti sekä adsorptiota, että hajottamista, mikä oli yllättävää. Monien komponenttien tapauksessa pH:n ollessa alempi kuin titaanidioksidin isoelektisen pisteen pH, titaanidioksidin pinta on positiivisesti varautunut. Tällöin kloridi estää sekä adsorptiota että hajotusta[41,42] (Lair *et al*.[40] testissä pH oli 5,7). Kloridit, kuten muutkin halidit, sieppaavat fotokatalyysissa muodostetut positiivisesti varatut aukot[7], hapettuvat kloori-ioneiksi ja pelkistyvät elektroneilla takaisin kloridi-ioneiksi. Tämä vähentää aukkojen ja elektronien määrää ja hidastaa fotokatalyysia.[40] Lair *et al*.[40] selittävät fotokatalyysin nopeuttamista kloridi-inonien läsnäolossa johtuvan kloridi-ionin vahvuudesta, mikä vähentää neutraalien orgaanisten yhdisteiden, kuten naftaleenin, liukoisuutta, mikä puolestaan edistää hydrofobista adsorptiota TiO_2:n pinnalla.

Guillard *et al.*[39] mukaan suolat noudattavat seuraava järjestystä inhiboidessaan fotokatalyyttista hajoamista karbonaatti > fosfaatti > sulfaatti > kloridi> nitraatti, eli karbonaatti-ioni on vahvin inhibiittori fotokatalyysille.

Fluori on vahvin tunnettu hapetin. Chen *et al*.[7] mukaan, fluori adsorboituu titaanidioksidin pinnalle eikä hajoa, sillä parin $\cdot F/F^-$ pelkistyspotentiaali on 3,6 V, mikä tekee fluoria vastustuskykyiseksi aukkojen hapetukselle.[7]

2.5.3 Epäorgaaniset kationit

Epäorgaaniset kationit saattavat joko edistää tai hidastaa fotokatalyyttistä hajottamista. Reaktiota edistää metalli-ionien taipumus siepata joko elektroneja tai aukkoja hapetus-pelkistysreaktioissa, minkä tuloksena rekombinaatio pienenee. Vastaavasti reaktiota voi edistää Fenton-tyyppinen reaktio titaanidioksidin pinnalla, jonka tuloksena muodostuu ylimääräisiä hydroksyyliradikaaleja (reaktio 27).[4]

$$M^{(n-1)} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow M^{n+} + HO^{\bullet} + HO^- \qquad (27)$$

Fotokatalyysin hidastuminen saattaa johtua syklisistä kiertoreaktioista, joissa metalli reagoi elektronien ja aukkojen kanssa ilman hydroksyyliradikaalien syntymistä (reaktio 28).[4]

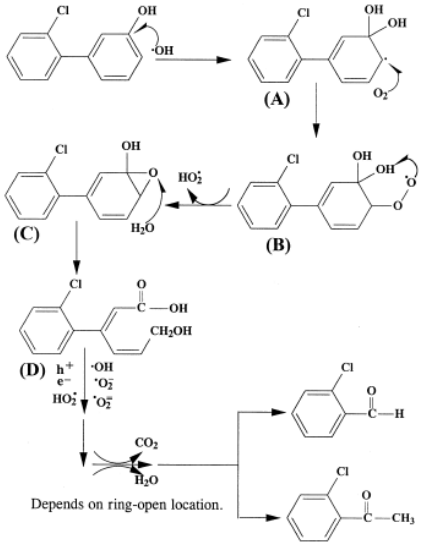
$$M^{n+} \xrightarrow{e^-} M^{(n-1)} + \xrightarrow{e^-} M^{(n-2)} + ...M^{(n-2)} + \xrightarrow{h^+} M^{(n-1)} + \xrightarrow{h^+} M^{n+} \qquad (28)$$

Kaksi muuta mahdollista syytä fotokatalyysin hidastumiseen ovat liuoksissa olevien ionien valon adsorptio ja ionien saostus titaanidioksidin pinnalla hydroksidimuodossa.[4]

2.5.4 Happi

Molinari *et al.*[3] ja Fu *et al.*[43] mukaan hapen läsnäolo on välttämätön, sillä fotokatalyysissa se sieppaa tuotetut elektronit, mikä edistää varausten erottamista ja parantaa positiivisesti varattujen aukkojen saattavuutta. Myös Huang *et al.*[12] ja Guan[20] kokeissa fotokatalyyttista hajoamista oli kiihdytetty poreilevalla hapella.

Wangim *et al*.[44] mukaan hapen läsnäolo on välttämätön aromaattisten renkaiden hajottamisessa (kuva 7).



Kuva 7. Hapesta riippuva mahdollinen rengasavausmekanismi 2-klooribifenyl-olille.[44]

Glykoli-radikaali A muodostuu reaktiossa hydroksyyli-radikaalin kanssa ennen kuin hydroksyylimolekyyli ehtii lähteä pois titaanidioksidin pinnalta. Glykoli-radikaali sieppaa titaanidioksidin pinnalle adsorboituneen molekylaarisen hapen muodostaen B-radikaalia. Seuraavaksi peroksidiradikaali reagoi renkaan orto-ryhmän kanssa muodostaen vähemmän reaktiivisen radikaalin $HO_2^{\bullet}$ ja välituotteen C, joka välittömästi altistuu hydrolyysille. Molekyyli järjestyy uudestaan ja yksi renkaista avautuu muodostaen väliaineen D, joka hajoaa fototatalyysissa reaktiossa muodostuneiden hapetus-pelkistys aineiden kanssa. Reaktion tuloksena ovat aldehydit ja ketonit, jotka ovat suhteellisen stabiileja fotokatalyysille.[44]

Hapen ylimäärä saattaa myös hidastaa fotokatalyyttistä hajottamista, sillä TiO_2:n pinta peittyy liikaa hydroksyyliryhmillä. Tämä estää lian adsorptiota katalyytin pinnalla.[4]

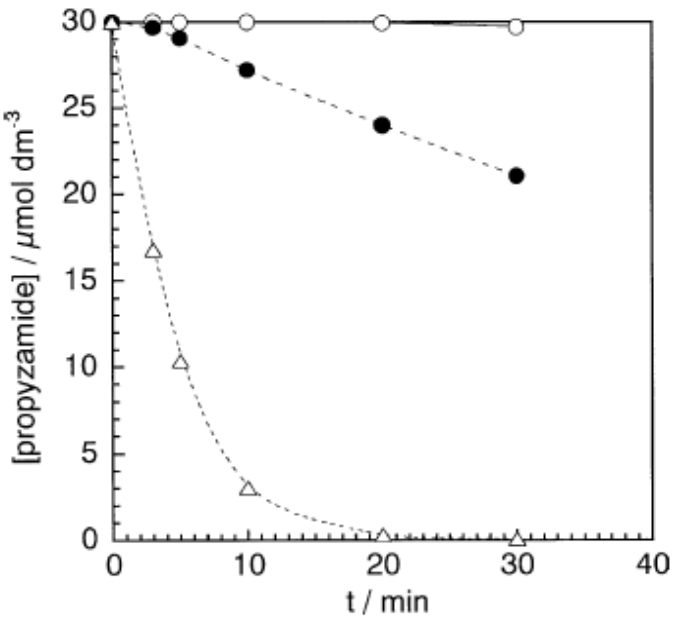
Toisaalta, Lair *et al.*[40] tulosten mukaan veteen ilmasta liuennut hapen määrä voi Henrin lain mukaan olla riittävä joissakin tapauksissa, eli lisätty happi ei ole aina välttämätön.

2.5.5 Vetyperoksidi

Vetyperoksidin läsnäolo edistää fotokatalyysia, sillä H_2O_2 on yksi tehokkaimmista elektronien sieppaajista, mikä vähentää rekombinaatiota ja parantaa aukkojen saatavuutta. Hydroksyyliradikaalit kehittyvät vetyperoksidin läsnäollessa (reaktio 29).[4,23]

$$H_2O_2 + e^-_{CB} \rightarrow HO^{\bullet} + HO^- \qquad (29)$$

Yano *et al*.[23] kokeissa tutkittiin vetyperoksidin läsnäolon vaikutusta kasvimyrkyn (*propyzamide*) fotokatalyyttiseen hajoamiseen (kuva 8).



Kuva 8. Lisätyn vetyperoksidin vaikutus kasvimyrkyn hajoamiseen. (○) Käsittely ilman UV-säteilytystä vetyperoksidin konsentraatiossa 0,588 mmol dm^{-3}. (●) UV-säteilytys ilman vetyperoksidia. (Δ) UV-säteilytys vetyperoksidin konsentraatiossa 0,588 mmol dm^{-3}. Kaikkissa kokeissa käytetty titaanidioksidin määrä oli 200 mg, liuoksen tilavuus 150 ml, pH 11,9 ja lämpötila 30 °C.[23]

Kuvasta 8 voidaan huomata, että kasvimyrkyn täydellinen hajoaminen edistyy vetyperoksidin lisäyksellä. Kasvimyrkyn hajotusta ei huomata ilman UV-valosäteilytystä.

Vetyperoksidin optimikonsentraatio vaihtelee. Chu *et al.*[45] kokeissa vetyperoksidin optimikonsentraatio oli 0,01 mmol/L. Vetyperoksidin optimikonsentraatio riippuu titaanidioksidin ja hajotettavan komponentin (tässä tapauksessa 2-kloorianiliini) konsentraatioista.[45] Korkeimmissa konsentraatioissa kuin optimikonsentraatio vetyperoksidi reagoi hydroksyyliradikaalien kanssa muodostaen radikaaleja $HO_2^{\bullet}$ (reaktio 30), jotka taas reagoivat hydroksyyliradikaalien kanssa muodostaen vettä ja happea (reaktio 26) Vetyperoksidi reagoi myös fotogeneroitujen aukkojen kanssa (reaktio 32).[4,23]

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (30)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (31)$$

$$H_2O_2 + h_{VB}^{+} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H^{+} \quad (32)$$

Liuoksen pH:ta on myös tärkeätä pitää lähellä arvoa 3,76, sillä tätä alhaisempi pH edistää yllä mainittuja reaktioita (30 - 32) Emäksisissä olosuhteissa vetyperoksidi muuttuu epästabiiliksi ja hajoaa vedeksi ja hapeksi (reaktio 33).[45]

$$2H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 \quad (33)$$

2.5.6 Muut hapettimet

Lisätyt epäorgaaniset hapettimet kuten O_3, BrO^{-3}, $S_2O_8^{2-}$, ClO^{-} edistävät fotokatalyysia, sillä hapettimet sieppaavat elektronit edistäen aukkojen saatavuutta ja hydroksyyliradikaalien ja muiden reaktiivisten radikaalien muodostumista (reaktiot 34 - 38).[4]

$$S_2O_8^{2-} + e_{CB}^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet -} \quad (34)$$

$$SO_4^{\bullet -} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HO^{\bullet} + H^+ \quad (35)$$

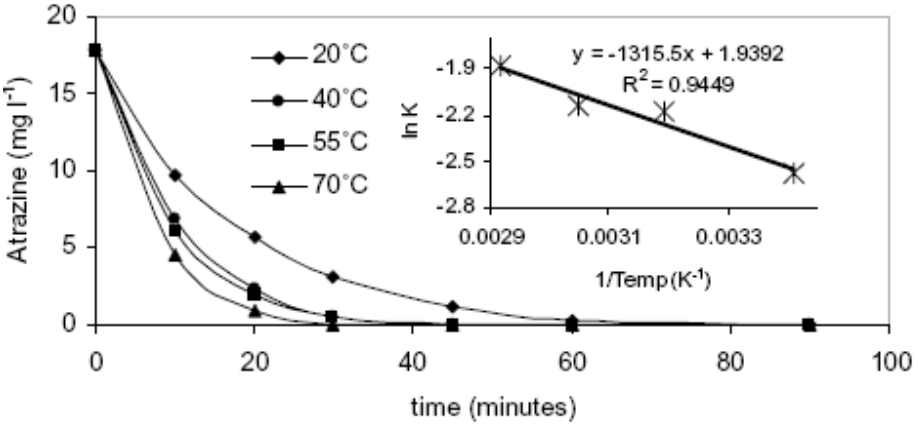
$$BrO_3^- + 2H + e_{CB}^- \rightarrow BrO_2^{\bullet} + H_2O \quad (36)$$

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e_{CB}^- \rightarrow \left[BrO_2^-, HOBr\right] \rightarrow Br^- + 3H_2O \quad (37)$$

$$O_3 + e_{CB}^- \rightarrow O_3^- \quad (38)$$

2.5.7 Lämpötila

Monien lähteiden mukaan pienillä lämpötilamuutoksilla ei ole paljon vaikutusta fotokatalyysin nopeuteen. Esimerkiksi, Herrmann *et al*.[11] mukaan lämpötilalla ei ole merkitystä välillä 10 - 80 ˚C. Toisaalta, Parra *et al*.[13] tulosten perusteella, lämpötilalla on suora vaikutus hajotusnopeuteen. Parra *et al*.[13] testeissä tutkittiin lämpötilan vaikutusta antrasiinin hajotusnopeuteen (kuva 9).



Kuva 9. Antrasiinin fotokatalyyttinen hajotus eri lämpötiloissa. Apukuvaaja kaavion sisällä näyttää Arheniuksen käyrän, jota käytettiin aktivaatioenergian laskussa.[13]

Hajotusreaktiolle on laskettu ensimmäisen kertaluvun nopeusvakiot *k* kymmenen minuuttia reaktion alusta jokaiselle lämpötilalle. Laskettu ln *k* on piirrety 1/T funktiona. Kuvaajasta (apukuvaaja) voidaan huomata että antrasiinin hajotusnopeus riippuu lämpötilasta ja kasvaa lämpötilan kasvaessaan.[13]

2.5.8 UV-valon ominaisuudet

Fotokatalyysin tehokkuus riippuu paljon UV-valon ominaisuuksista kuten aallon pituudesta, valon energiasta ja lampun ja titaanidioksidipartikkelien välisestä etäisyydestä. Kuten yllä mainittiin, fotokatalyysissa käytetään UV-valoa, jonka aallon pituus on alle 400 nm.[8,9] Esimerkiksi aallonpituudella 365 nm käytetyn valon intensiteetti vaihtelee välillä 0,5 - 6,5 mW/cm^2 riippuen välimatkasta ja altistusajasta.[3,14,20,31] Esimerkiksi, Madaeni *et al.*[14] kokeissa käytetty valon intensiteetti oli 6,5 mW/cm^2 välimatkan olleessa 30 cm ja säteilytysajan 10 min.

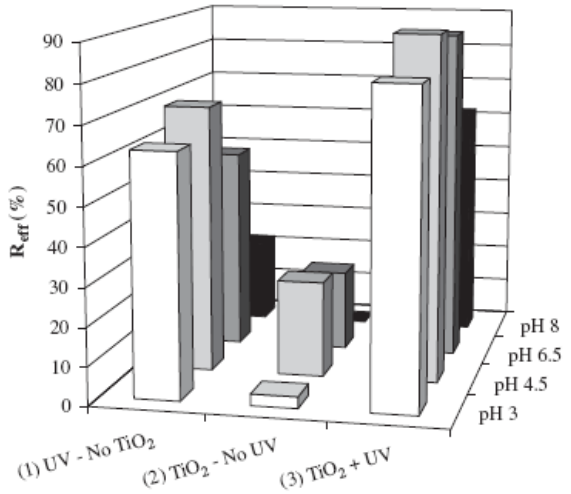
Lampun sijoittelulla on myös merkitystä. Molinarin *et al.*[3] testeissä yksi lamppu teholla 125 W oli sijoitettu liuoksen sisälle. Toinen lamppu teholla 500 W oli sijoitettu liuoksen ulkopuolelle. Ensimmäisessä tapauksessa 99 % 4-nitrofenolia oli hajotettu 1 tunnin kuluttua ja toisessa tapauksessa vasta 3 tunnin kuluttua. Tämä osoittaa että UV-lampun sijoittaminen liuoksen sisälle on paljon tehokkaampaa.[3]

2.6 Fotokatalyysi kalvotekniikassa

Kalvotekniikassa titaanidioksidia käytetään useimmiten erillisessä reaktorissa ennen suodatusta. Tällöin tarkoituksena on hajottaa jokin komponentti pienemmiksi yhdisteiksi.[24,25,46,47] Toinen tapa on päällystää kalvo TiO_2 partikkeleilla.[5,14,27,31] ja kolmas sijoittaa TiO_2:a kalvon matriisiin valmistusvaiheessa.[48] Tärkein tavoite kaikissa tapauksissa on vähentää kalvon likaantumista suodatuksessa.

Esimerkiksi, Le-Clech *et al.*[47] testeissä fotokatalyysi tehtiin erillisessä reaktorissa. Liuosta suodatettiin käsittelyn jälkeen PVDF-kalvolla. Hajotusta määritettiin analysoimalla permeaatin kokonaishiilen määrää, josta puolestaan laskettiin NOM:in

hajotustehokkuutta. Testeissä verrattiin UV-valon ja titaanidioksidin vaikutusta NOM:in hajotustehokkuuteen erilaisissa olosuhteissa (kuva 10).

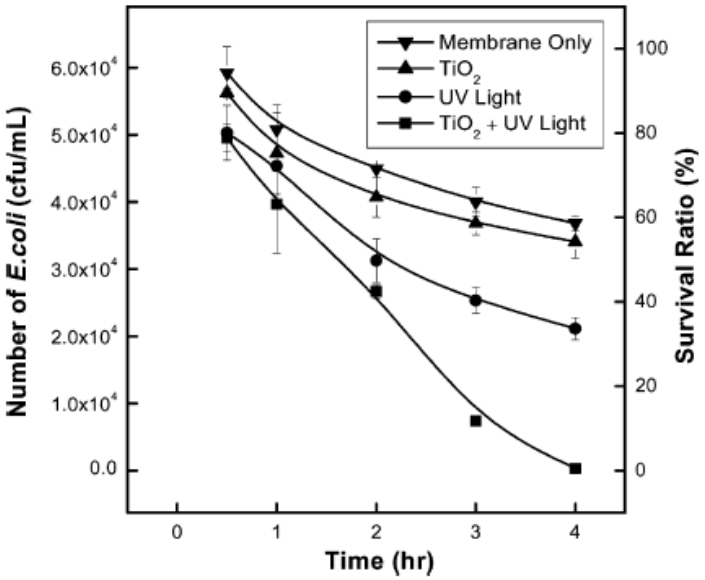


Kuva 10. Kokonaishiilen määrä permeaatissa. Liuosta käsiteltiin aluksi erillisessa reaktiorissa UV-valolla. UV-valon teho oli 75 W, ja aallonpituus 254 nm. Titaanidioksin konsentraatio oli 0,1 g/L, liuoksen tilavuus 300 cm^3, TOC käsittelyn alussa 3 mg/L.[47]

Kuvasta 10 voidaan huomata että UV-valon ja TiO_2:n yhdistelmä on tehokkain tapa hajottaa NOM:ia, kun taas TiO_2 yksinään on heikoin tapa hajottaa NOM:ia. Tässä tapauksessa pH:n optimi on 4,5, mikä on lähellä titaanidioksidin suspension luonnollista pH:ta.

Kim *et al.*[31] testeissä titaanidioksidi oli kiinnitetty PS-kalvon pinnalle. Kokeissa verrattiin *E.Colin* selviytymistä titaanidioksidin läsnäollessa, pelkässä UV-valokäsittelyssä, UV-valokäsittelyssä TiO_2:n läsnäollessa ja ilman käsittelyä (kuva 11).

Tuloksista havaitaan, että puhtaan kalvon tapauksessa 60 % bakteereista selvisi. Titaanidioksidilla päällystetyllä kalvolla ilman UV-säteilytystä *E. Colin* määrä pysyi vain hieman alempana kuin puhtaan kalvon tapauksessa. Pelkän UV-valon käyttö neljän tunnin aikana vähensi bakteerien määrän 37 %:iin. Yhdistetyn menetelmän tapauksessa neljän tunnin kuluttua liuoksessa ei ollut eläviä bakteereita olleenkaan.[31]



Kuva 11. *E. Colin* bakteerin solujen määrä ja eloonjäämissuhde titaanidioksidilla päällystetyn ja tavallisen ohutkalvokomposiitin (TFC *thin-film-composite*) pinnalla UV-säteilytyksessä ja ilman. Ravintoaineita ei ollut lisätty ja siitä johtuen solujen luonnollinen väheneminen oli välttämätön.[31]

Titaanidioksidin käytölle suspensiossa haittana on partikkeleiden erillinen erotustarve. Partikkelien sijoittaminen kalvon pinnalle tai kalvon matriisiin voi kasvattaa kalvon hydrofiilisyyttä, mikä yleensä vähentää kalvon likaantumista. Toisaalta, TiO_2 deaktivoituu käytössä eikä sitä ole mahdollista regeneroida. Titaanidioksidin sijoittamisessa kalvoon tarvitaan enemmän titaanidioksidia, sillä hajottamisen kannalta hyödyllinen TiO_2 sijaitsee vain kalvon pinnalla. Kalvon pinnalla olevat titaanidioksidin partikkelit saattavat tukkia kalvon huokoset.

2.6.1 Kalvon UV-valokestävyys

Fotokatalyysissa sopivan kalvon valinta on erittäin tärkeä. Kalvon pitää kestää sekä UV-valoa että hapettavia ja pelkistäviä olosuhteita. Monet polymeerit ovat epästabiileja kyseisissä olosuhteissa.[24]

Kalvon tuhoutumista voi seurata tarkistamalla permeabiliteetin muutosta, kalvosta veteen vapautuvan kokonaishiilenmäärää (TOC - *Total Organic Carbon*), ja

seuraamalla kalvon rejektion (kyky erottaa suodatettavia komponenttia) muutosta. Kalvon tuhoutuessa kalvon huokoset suurenevat ja muodostuvat uusia huokosia, mikä puolestaan kasvattaa kalvon permeabiliteettia. Kalvon rejektio vastaavasti pienenee. Kalvon tuhoutuessa orgaaniset aineet vapautuvat veteen.[14]

Chin *et al*.[24] tutkivat fotokatalyysin hapettavaa vaikutusta erilaisiin polymeerikalvoihin. Kalvon kestävyyttä mitattiin seuraamalla permeabiliteetin muutosta ja kalvosta vapautuvien orgaanisten komponenttien määrää. Kymmenen kalvoa (47 mm halkaisijaltaan) oli valittu ja asetettu 50 ml vettä sisältäviin Petri-maljoihin (taulukko IV).[24]

Taulukko IV Käytetyt kalvot Chin *et al*.[24] UV-valokestävyystesteissä.

	Kalvon tyyppi	Huokosten koko tai katkaisukoko* toimittajan mukaan
1	Polyvinylideenifluoridi (PVDFphobic)	0,22 µm
2	PVDF-MP	0,22 µm
3	PVDF-Pall	0,1 µm
4	Polykarbonaatti (PC)	0,1 µm
5	Polysulfoni (PS)	600 kDa
6	Polytetrafluorietyleeni (PTFE)	0,2 µm
7	Polypropyleeni (PP)	0,1 µm
8	Polyakriilinitriili (PAN)	~40 kDa
9	Polyetterisulfoni (PES)	50 kDa
10	Selluloosa-asetatti (CA)	0,2 µm

*Katkaisukoko on moolimassa, jota ylittäessä aineesta pidättyy yli 90 % (Da = g/mol).

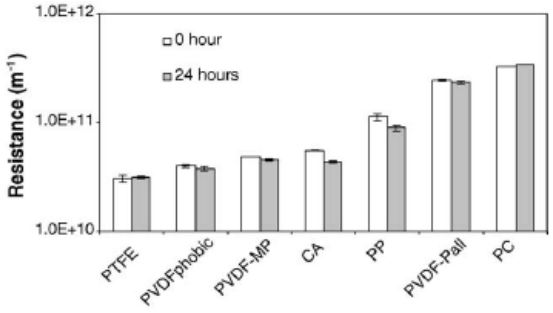
Kalvoja säteilytettiin 24 tunnin ajan kahdella 20 W NEC UV-A mustavalolampulla. Lamppujen ja kalvojen välimatka oli 7 cm, valon intensiteetti 2,1 mW/cm^2. Sovellettu paine oli 100 kPa ultrasuodatuskalvojen tapauksessa ja 20 kPa mikrosuodatuskalvojen tapauksessa. Suodatustapa oli dead-end (umpinainen virtaus).[24]

Kalvojen kestävyyttä seurattiin permeaatin vuon muutoksen perusteella, josta laskettiin kalvojen vastuksen muutos $\Delta R\%$ (yhtälö 39).

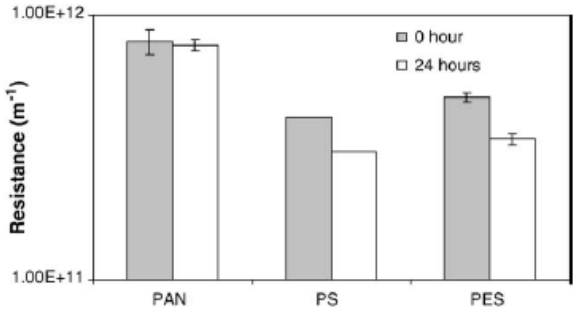
$$\Delta R\% = \left[\left(\frac{1}{J_i} - \frac{1}{J_f} \right) \times J_i \right] \times 100\% \qquad (39)$$

Jossa J_i on permeaatin vesivuo ennen säteilytystä ja J_f säteilytyksen jälkeen.

Chin *et al*.[24] kokeissa saadut tulokset on esitetty kuvissa 12 ja 13.



Kuva 12. Mikrosuodatuskalvojen vastuksen muutos 24 tunnin UV-säteilytyksen jälkeen.[24]



Kuva 13. Ultrasuodatuskalvojen vastuksen muutos 24 tunnin UV-säteilytyksen jälkeen.[24]

Kuvista 12 ja 13 nähdään, että vuorokauden säteilytyksen jälkeen kalvon vastus ei muuttunut paljon PTFE-, PVDFphobic-, PVDF-pall- ja PC-mikrosuodatuskalvojen tapauksessa. Vastus pieneni PP-kalvon tapauksessa 20 %, CA-kalvolla 20 % ja PVDF-MP-kalvolla 6 %. Ultrasuodatuskalvojen tapauksessa PAN-kalvo kesti UV-valoa, mutta PS- ja PES-kalvojen vastus pieneni 26 ja 30 %.[24]

Vastuksen muutoksen perusteella kalvot noudattavat seuraava järjestystä kestävyyden perusteella:
PES<PS<PP=CA<PVDF-MP<PC<PVDF-pall=PTFE=PAN=PVDFphob.[24] Eli PES-kalvo oli herkin UV-valolle ja PVDFphob-kalvo kestävin. Testien tulokset ovat yhteneviä Molinarin *et al.*[3] tulosten kanssa.

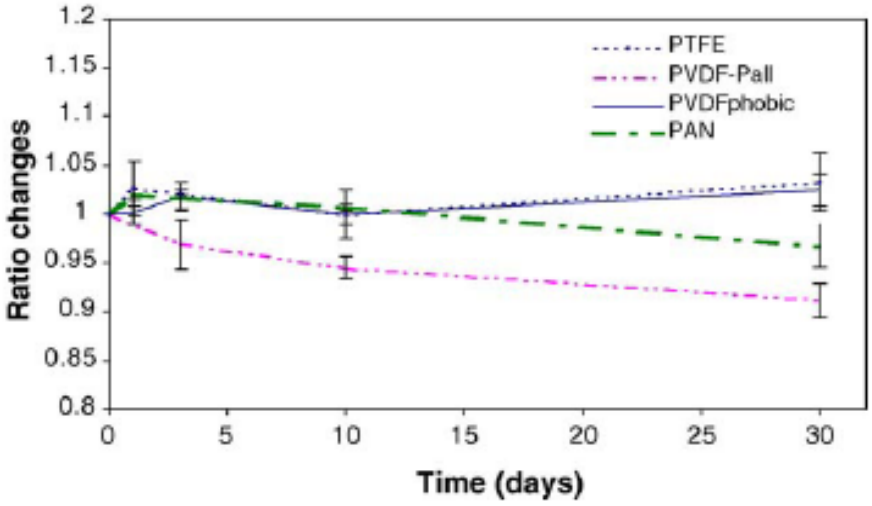
Taulukossa V on esitetty fotokatalyysissa kalvosta veteen vapautunut kokonaishiilen määrä 24 tuntia säteilytyksen jälkeen.[24]

Taulukko V Vapautunut kokonaishiili (TOC) 24 tunnin UV-säteilytyksen jälkeen.[24]

Kalvo	TOC, ppm	Kalvo	TOC, ppm
PC	2,4	PVDF-MP	4,8
PTFE	0,8	PVDFphobic	1,11
CA	1,1	PVDF-Pall	1,4
PES	11,6	PAN	2,43
PS	18,6	PP	1,45

TOC-testien perusteella kalvot noudattavat seuraava järjestystä kestävyyden perusteella:
PS<PES<PVDF-P<PC=PAN<PP<PVDFphobic<CA<PVDF-Pall<PTFE.[24] Eli PS-kalvo oli herkin UV-valolle ja PTFE-kalvo kestävin.

PTFE-, PVDF-Pall, hydrofobinen PVDF- ja PAN-kalvo valittiin pitempiaikaiseen testiin, jossa kalvoja säteilytettiin 30 päivän ajan. Kuvassa 14 on esitetty kalvojen vastuksen muutos säteilytyksen aikana ja taulukossa VI on esitetty vapautunut kokonaishiilen määrä.[24]



Kuva 14. Kalvojen vastuksen muutos 30 päivän UV-säteilytyksen jälkeen.[24]

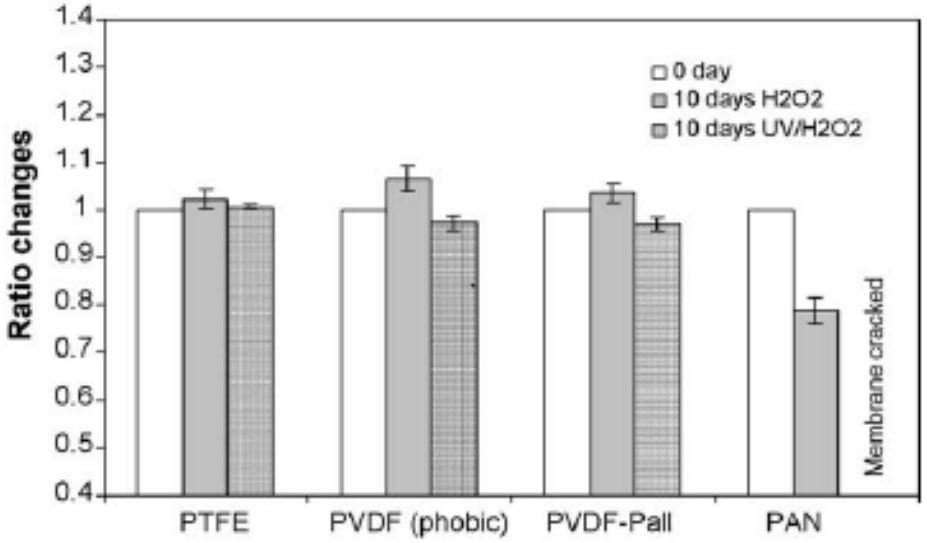
Taulukko VI Vapautunut kokonaishiili (TOC) 30 päivän UV-säteilytyksen jälkeen.[24]

Kalvo	TOC, ppm
PTFE	13,0
HydrophilicPVDF-Pall	109,0
Hydrophobic PVDF	3,6
PAN	29,0

Kuvasta 14 ja taulukosta VI nähdään, että hydrofiilisen PVDF-Pall-kalvon vastus muuttui eniten ja vapautti eniten orgaanisia aineita. Luultavasti tässä tapauksessa kalvon modifioitu pinta on alttiimpi UV-säteilylle.[24]

Chin *et al.*[24] tutkivat myös kalvojen stabiilisuutta lisätyn vetyperoksidin (200 mM) läsnäollessa UV-valon läsnäollessa ja ilman UV-valoa 10 päivän aikana (kuva 15).

Kuvan 15 perusteella kalvojen vastus ei ollut huomattavasti muuttunut PTFE-, PVDF-phobic- sekä PVDF-Pall-kalvojen tapauksessa, mutta PAN-kalvon vastus laski noin 22 %.[24] Kiinnostavaa on että Molinari *et al.*[46] testeissä juuri PAN-kalvo oli todettu kestävän UV-valoa.



Kuva 15. Kalvojen vastuksen muutos 10 päivän vetyperoksidikäsittelyn jälkeen UV-valon läsnäollessa ja ilman valoa. UV-valon intensiteetti oli 2,1 mW/cm^2.[24]

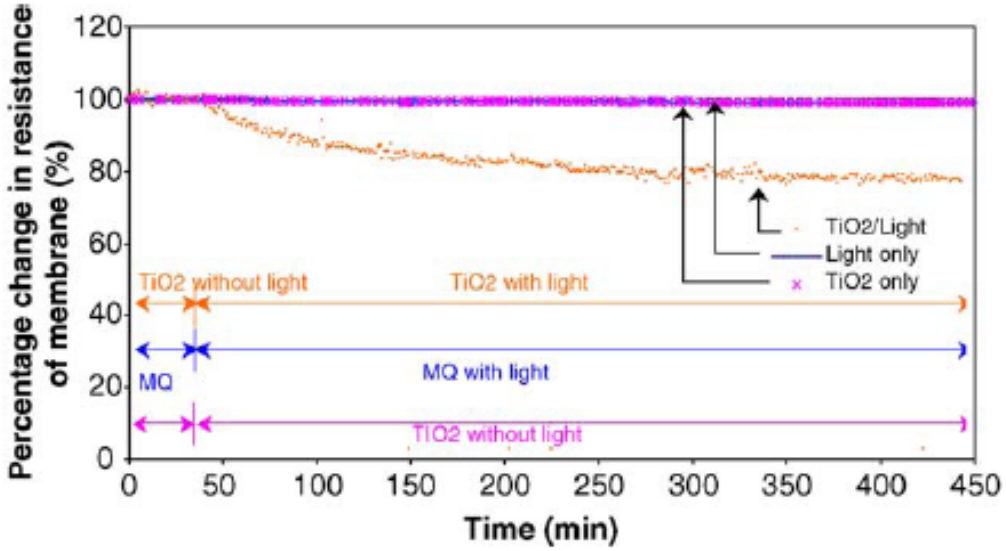
Chin *et al*.[24] päättelivät, että PP-kalvo, joka sisältää vain metyyli-ryhmiä ei kestänyt UV-valoa, sillä kvanttienergia yhdistettynä UV-valoon (300-400nm) on riittävän tehokas rikkomaan kemiallisia sidoksia metyyliryhmissä (-CH-).[24] Geretovszky *et al*.[26] mukaan PES- ja PS-kalvot eivät kestäneet UV-valoa, sillä ne sisältävät rikkiä, joka on altis UV-valolle.[24] PC-kalvossa UV-valossa tapahtuu suora virittyminen, joka hajottaa CO-O sidoksen. PAN-kalvo tuhoutuu hapettavassa ympäristössä, sillä se on rakenneltaan $(-CH_2CHCN)_n$ ja sisältää enemmän heikkoja -CH- sidoksia kuin PTFE-$(-CF_2CF_2-)_n$ ja PVDF-kalvo $(-CH_2CF_2-)_n$, jotka pysyvät muuttumattomina UV-valokäsittelyssä.[24]

2.6.2 Suodatustavan vaikutus kalvon kestävyyteen.

Chin *et al.*[24] tutkivat myös suodatustavan vaikutusta kalvon kestävyyteen fotokatalyysissä. PES-kalvoa sovellettiin kalvon kestävyystesteissä, sillä kalvo oli altein fotokatalyyttisille olosuhteille. Kaksi suodatustapaa testattiin: cross-flow (poikittaisvirtaus, jossa kalvon pinnalla ei muodostu kakkua) ja dead-end (umpinainen virtaus, jossa kalvon pinnalla muodostuu kakku).[24]

Cross-flow-suodatustapa

Poikittaisvirtauksessa virtausnopeuden pitää pysyä kriittisen poikkivirtausnopeuden yläpuolella, jolloin partikkelit eivät saostu kalvon pinnalle. Käytetyssä nopeudessa kalvon vastus ei muuttunut ajan funktiona (kuva 16), mikä osoittaa, että TiO_2:n partikkelit eivät muodostuneet kerrostumia kalvon pinnalle.[24]



Kuva 16. Kalvon vastuksen muutos poikkittaisvirtaussuodatuksessa. Virtauksen nopeus 0,8 m/s, vakiovuo 30 L/(m^2 h).[24]

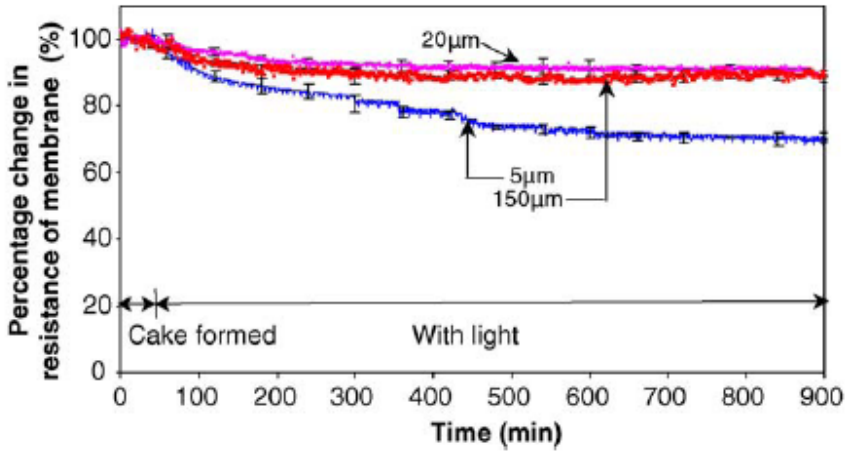
UV-valo ei myöskään muuttanut kalvon ominaisuuksia (tässä tapauksessa sovellettu UV-valon intensiteetti oli puolitoista kerta pienempi ja altistusaika noin kolme kerta lyhyempi kuin kymmenen kalvon testeissä). Kalvon nopea hajoaminen huomattiin kun TiO_2 partikkelit lisättiin järjestelmään. Kalvon vastus pieneni noin 21 %, johtuen fotokatalyysissa muodostuneiden hapettavien komponenttien läsnäolosta.[24]

Dead-end-suodatustapa

Kalvon puhdistusta ajatellen, kalvon pinnalle muodostettu kakku edistää fotokatalyysia, sillä titaanidioksidin partikkelien aktiiviset paikat asettuvat lähelle hajotettavia komponentteja. Toisaalta, UV-valon pääsy titaanidioksidin pinnalle

vaikeutuu, mikä voi estää fotokatalyysia. Paksumpi titaanidioksidin kerros suojaa myös kalvoa tuhoutumisesta UV-valosäteilytyksessä.

Valon tunkeutumista kakun läpi seurattiin Chin *et al.*[24] kokeissa kalvon kestävyyden perusteella (kuva 17).



Kuva 17. Titaanidioksidin kakun paksuuden vaikutus kalvon vastuksen muutokseen.[24]

Kuvasta 17 huomataan, että kakun paksuudella 5 µm ja 15 tuntia säteilytyksen jälkeen kalvon vastus pieneni noin 30 %, mutta kakun paksuudella 20 µm vain 11 %. Tämä johtuu luultavasti valon pienemmästä tunkeutumista paksumman kakun läpi. Kakun ollessa 150 µm kalvon vastus pysyi lähellä 20 µm tasoa. Eli tämän tutkimuksen mukaan, valon tunkeutumissyvyys on yli 20 µm.[24] Peilland *et al.*[49] mukaan valon tunkeutumissyvyys on noin 1,7 - 3,3 µm titaanidioksidilla päällystetyssä kankaassa vesiliuoksissa. Danion *et al.*[50] kokeissa valon tunkeutumissyvyys oli 0,6 µm. Kyseinen ero tuloksissa saattaa johtua erilaisista kakun huokoisuudesta ja titaanidioksidipartikkelien asettumisesta kalvon pinnalla.[24]

Hydroksyyli- ja perhydroksyyliradikaalit ovat lyhytikäisiä komponentteja (elinaika nanosekunteja tai millisekunteja) kun taas vetyperoksidi on pitempiaikainen. Esimerkiksi vesivuon ollessa 30 L/(m^2 h) ja titaanidioksidikakun paksuudella 5 µm

hapettavat komponentit saavuttavat kalvon pinnan 1,8 sekunnissa, eli lyhytaikaiset komponentit eivät saavuta kalvon pintaa esimerkkitapauksessa.[24]

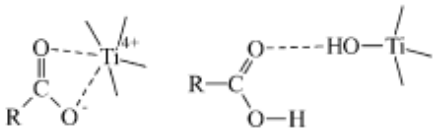
Fujima *et al.*[18] mukaan, läheinen kontakti titaanidioksidin ja hajotettavan substraatin välillä fotokatalyysissa on tärkeää, jotta hajotus tapahtuisi tehokkaasti. Reaktion nopeus pienenee kun välimatka titaanidioksidin ja hajotettavan substraatin välillä kasvaa. Eli kakun pitää olla riittävän ohut, että UV-valo pääsisi TiO_2 partikkelien pinnoille.

Molinari *et al*.[46] tutki suodatettavan titaanidioksidiliuoksen konsentraation vaikutusta kakun paksuuteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Kokeissa suodatettiin 600 ml titaanidioksidisuspensiota konsentraatiossa 0,05, 0,1, 0,2 0,3 g/L ja paineessa 1-1,8 baaria. Muodostetuissa kakuissa titaanidioksidin määrä oli 0,76, 2,04, 4,08 ja 6,12 mg/cm^2 (hyödyllinen kalvon pinta-ala oli 19,63 cm^2). Molinari *et al.*[46] mukaan titaanidioksidin määrä vähän yli 2,04 mg/cm^2 (eli 0,1 g/L liuosta käytettyyn pinta-alaan) oli optimaalinen, sillä pienemmässä konsentraatiossa muodostettu kakku ei peittänyt koko kalvoa eikä pysynyt hyvin paikallaan. Paksuimmissa kakuissa titaanidioksidin partikkelit agglomeroituvat.[46]

2.6.3 Titaanidioksidin kiinnittymismekanismi kalvon pintaan

Tämän työn kannalta on tärkeää tutkia mekanismia, jonka perusteella TiO_2 kiinnittyy kalvoon, sillä kalvon puhdistuksessa se on ei-toivottu ilmiö. Titaanidioksidipartikkelit kiinnittyvät kalvon pintaan reagoidessaan karboksyyliryhmän[27,32,51], hydroksyyliryhmän[14], tai rikkihapporyhmän[5] kanssa.

Kim *et al.*[31] ehdottivat kahta eri vaihtoehtoa titaanidioksidin kiinnittymismekanismeiksi polymeerin pinnalla oleviin karboksyyliryhmiin (kuva 18).



a) b)

Kuva 18. Titaanidioksidin kiinnittämismekanismit ohut-kalvokomposiitin (TFC) pinnalla a) karboksyyliryhmän kaksihampainen koordinaatio titaanidioksidia nähden b) karbonyyliryhmän vetysidoksia titaanidioksidin pinnalla olevien hydroksyyliryhmien kanssa.[31]

Ensimmäisessä tapauksessa titaanidioksidi muodostaa sidoksia karboksyyliryhmän kahteen happiatomiin, toisessa titaanidioksidin pinnalla oleva hydroksyyliryhmä muodostaa vetysidoksia karbonyyliryhmään.[31] Jotta vältettäisiin titaanidioksidin kiinnittymisen kalvon pinnalle, kalvo ei saisi sisältää vapaita karboksyyli- hydroksyyli- ja rikkihapporyhmiä.

3 ULTRAÄÄNIKÄSITTELY

Kirjallisuusosan toisessa osassa tarkastellaan ultraäänen ja titaanidioksidin rinnakkaista soveltuvuutta kalvon puhdistukseen.

Ultraääni aiheuttaa merkittäviä muutoksia nestemäisessä väliaineessa. Paineen sykkiminen aiheuttaa kavitaatioilmiön, jossa muodostuu ja hajoaa pieniä kaasukuplia.[52] Yano *et al*.[23] ja Wang *et al*.[32] uskovat että kuplien hajoaminen synnyttää lyhyessä aikavälissä paljon ”kuumia” pisteitä, joissa on korkeat lämpötilat (yli 5000 K) ja paineet (yli 1000 atm). Tämä aiheuttaa vesimolekyylien hajoamista, jonka tuloksena muodostuu radikaaleja, muun muassa hydroksyyliradikaaleja[53] (reaktio 40).[54]

$$H_2O \xrightarrow{))))} H^{\bullet} + OH^{\bullet} \qquad (40)$$

Ultraäänelle altistettu väliaine adsorboi ääniaaltoja, mikä aiheuttaa lämpötilan nousua.[52] Korkeat lämpötilat edistävät myös elektronien ja aukkojen syntyä, joiden reaktiossa veden kanssa syntyy lisää hydroksyyliradikaaleja.[32]

3.1 Titaanidioksidi ultraäänikäsittelyssä

Orgaanisten komponenttien hajoamista ultraäänen vaikutuksesta titaanidioksidin läsnäollessa ei tunneta vielä hyvin. Toistaiseksi kaksi mahdollista selitystä on olemassa: sonoluminesenssi ja ‘‘kuumat pisteet”.[55]

Sonoluminesenssissa ultraääni synnyttää valoa, jonka aallonpituus on alle 375 nm[22,32,56], joka on fotokatalyysissa käytetty valon aallonpituus. Tässä aallonpituudessa titaanidioksidi virittyy muodostaen elektroni-aukko pareja.[21]

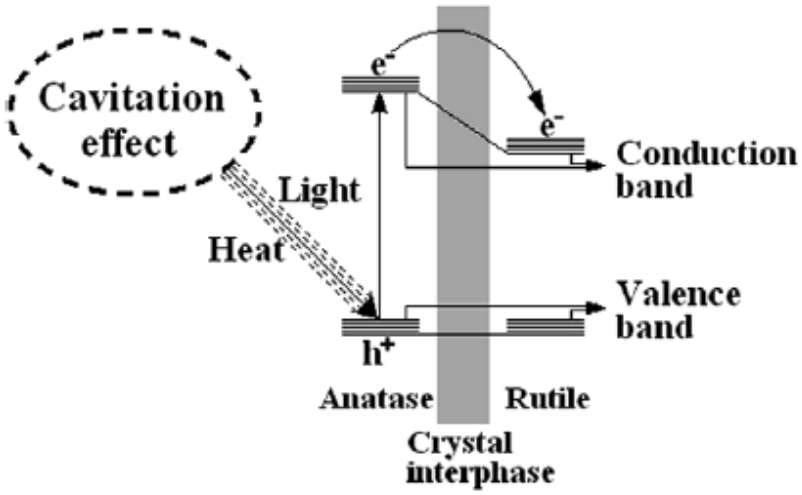
”Kuumien pisteiden” korkea lämpötila edistää positiivisesti varattujen aukkojen syntymistä, mikä edistää hydroksyyliradikaalien muodostamista titaanidioksidin pinnalla. Titaanidioksidin läsnäolo lisää aktiivista pintaa.[22] Kiinteän faasin läsnäolo edesauttaa kavitaatiota, sillä mikrokuplat pyrkivät rikkoutumaan pienempiin, mikä kasvattaa ”kuumien pisteiden” määrää. Suuremmasta pinta-alasta johtuen syntyy enemmän hydroksyyliradikaaleja ja järjestelmä pystyy hajottamaan enemmän likaa.[54]

Näiden ilmiöiden lisäksi ultraäänen sokkiaallot aiheuttavat TiO_2:n pinnalla olevien happiatomien suistamista kiteen ristikosta, mikä synnyttää lisäaukkoja. Myös nämä aukot voivat hajottaa lian joko suoraan tai muodostetuilla hydroksyyliradikaaleilla reaktiossa aukkojen ja veden välillä.[32]

3.1.1 Titaanidioksidin kidemuoto.

Myös ultraääni-käsittelyssä kidemuotojen seoksen käyttö on suositeltavaa, sillä se erottaa muodostettuja aukkoja ja elektroneja ja vähentää rekombinaatiota.

Ultraäänessä syntyvän valon ja lämmön vaikutuksesta elektronit virittyvät molemmissa kiteissä samaan aikaan. Edelleen valon ja lämmön vaikutuksesta elektronit siirtyvät rutiili-kiteelle, mikä vähentää rekombinaatiota (kuva 19).[32]



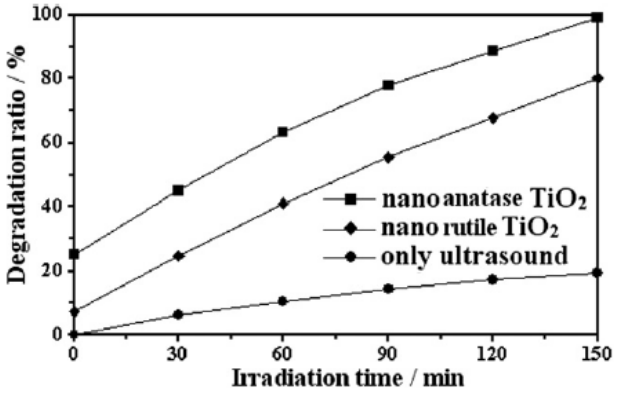
Kuva 19. Elektronien ja aukkojen mahdollinen siirtymismekanismi TiO_2 kidemuotojen seoksessa.[32]

Periaate on kuitenkin sama: elektronit siirtyvät jommallekummalle kiteelle ja varaukset erottuvat. Elektronit jäävät rutiili-kiteisiin (tai anataasi-kiteisiin), vähentäen pelkistysreaktioita ja edistäen hydroksyyli-radikaalien syntyä reaktiossa veden kanssa.[32]

Ultraäänikäsittelyssä lian hajotustapa myös riippuu titaanidioksidin kidemuodosta. Anastaasi-muodon tapauksessa positiivisesti varatut aukot hajottavat suoraan titaanidioksidin pinnalle adsorboituvat komponentit. Rutiili-muodon tapauksessa muodostuneet elektronit reagoivat ensin vesimolekyylien kanssa muodostaen hydroksyyliradikaaleja, jotka hajottavat puolestaan liuoksessa olevia aineita.[20]

Kuten fotokatalyysissa, myös ultraäänikäsittelyssä titaanidioksidin anataasi-kidemuotoa pidetään tehokkaampana. Esimerkiksi Wang *et al.*[21] kokeet osoittivat, että anataasi-muoto on tehokkaampi värjäysaineen (*acid red*) hajoamisessa (kuva 20).

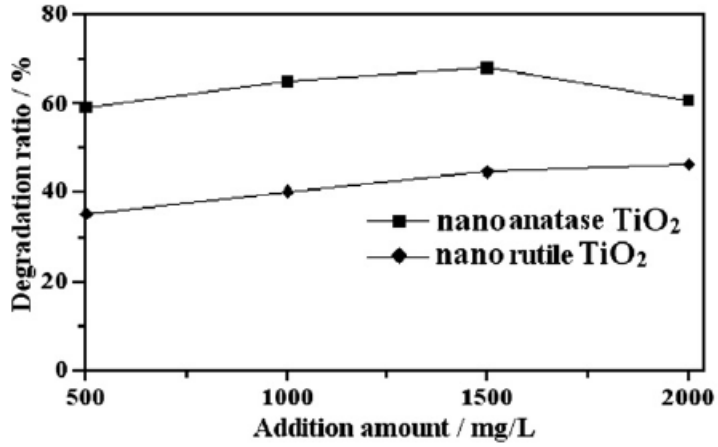
Kuvasta 20 huomataan että 150 minuutin kuluttua käsittelyn alusta värjäysaine oli hajotettu täysin anataasi-muodon läsnäollessa. Rutiili-muodon tapauksessa vastaava luku oli 80 % ja ilman katalyyttia vain 19 %.



Kuva 20. Värjäysaineen hajotus ajan funktiona. Ultraäänen taajuus 40 kHz, teho 50 W.[21]

3.1.2 Titaanidioksidin annostelu

Kuten fotokatalyysissa, myös ultraäänikäsittelyssä titaanidioksidin läsnäollessa lian hajotusnopeus riippuu titaanidioksidin annostelusta. Wang *et al.*[21] tutkivat titaanidioksidin konsentraation vaikutusta värjäysaineen (*acid red*) hajotusnopeuteen (kuva 21).



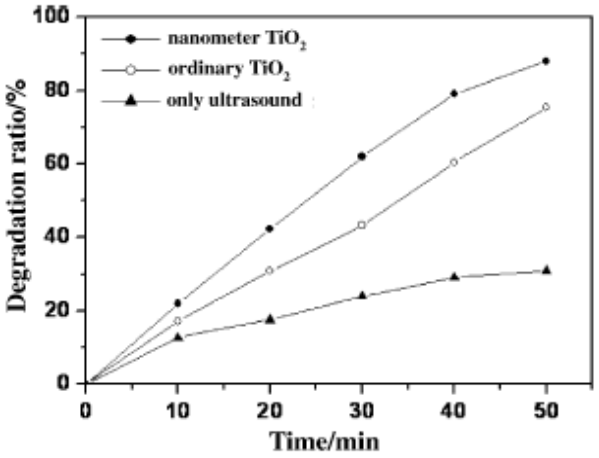
Kuva 21. TiO_2:n annostelun vaikutus värjäysaineen hajotusnopeuteen. Ultraäänen taajuus oli 40 kHz, teho 50 W. Testeissä liuokset käsiteltiin ultraäänellä 60 min aikana.[21]

Kuvan 21 mukaan molempien kidemuotojen optimaalinen katalyytin määrä oli 1500 mg/L, luultavasti johtuen siitä, että suuremmissa titaanidioksidin konsentraatioissa

partikkelit saattoivat peittää toisiaan. Pienemmissä konsentraatioissa on vähemmän aktiivisia paikkoja saatavana.[21]

3.1.3 Titaanidioksidin koko

Titaanidioksidin partikkeleiden koolla on myös vaikutusta lian hajotusnopeuteen. Wang *et al.*[22] testeissä tutkittiin titaanidioksidin koon vaikutusta hyönteismyrkyn (*methyl parathion*) hajotusnopeuteen. Kokeissa kahta titaanidioksidin kokoluokkaa verrattiin *ordinary* (90 - 50 nm) ja *nanometer* (30 - 50 nm) (kuva 22).



Kuva 22. Titaanidioksidin koon vaikutus hyönteismyrkyn hajotusnopeuteen ultraäänikäsittelyssä. Hyönteismyrkyn konsentraatio 50 mg L^{-1}, TiO_2:n konsentraatio 1 g L^{-1}. Ultraäänen intensiteetti 40 kHz, teho 50 W.[22]

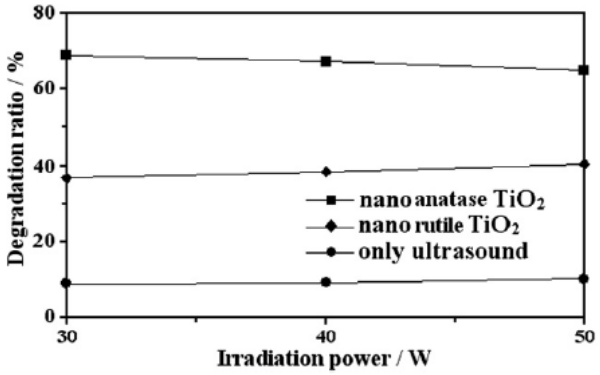
Kuten fotokatalyysissa, pienempikokoinen TiO_2 osoittautui tehokkammaksi, johtuen katalyytin pinnan paremmasta saatavuudesta.[22]

3.2 Reaktio-olosuhteet ultraäänikäsittelyssä titaanidioksidin läsnäollessa

Hajotettavan aineen hajoamistehokkuuteen vaikuttavat myös käytettävän ultraäänen energia, liuoksen lämpötila ja pH.

3.2.1 Ultraäänen teho

Ultraäänen tehon vaikutus ultraäänikäsittelyssä riippuu jonkun verran myös titaanidioksidin kidemuodosta. Ultraäänen tehon vaikutusta tutkittiin Wang *et al.* [21] testeissä, joissa tutkittiin värjäysaineen (*acid red*) hajotusta (kuva 23).

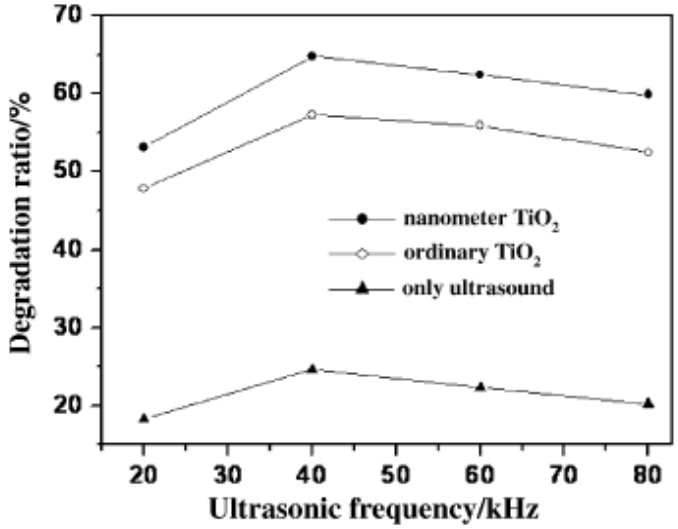


Kuva 23. Ultraäänen tehon vaikutus värjäysaineen hajotusnopeuteen. Ultraäänen taajuus 40 kHz, teho 30 - 50 W, vaikutusaika 60 min.[21]

Wang *et al.*[21] huomasivat, että ultaäänikäsittelyssä ilman katalyyttia rutiili-muodon tapauksessa hajotusaste kasvoi lievästi säteilytehon kasvaessa, kun taas anataasi-muodon tapauksessa hajotusaste lievästi pieneni. Wang *et al.* [21] mielestä mahdollinen syy siihen voi olla se että värjäysaineesta suurin osa hapettuu hydroksyyliradikaalien rutiili-muodon tapauksessa. Tehon lisääminen lisäsi kavitaatiota, mikä puolestaan edisti uusien hydroksyyli-radikaalien syntymistä ja värjäysaineen hajoamista. Anataasi-muodon tapauksessa päähajotus tapahtuu katalyytin pinnalla. Säteilyn suuri teho saattaa aiheuttaa adsorboitujen molekyylien desorptiota titaanidioksidin pinnalta. Sen lisäksi titaanidioksidin anataasi-muoto voi hajota korkeissa ultraäänitehoissa.[21]

3.2.2 Ultraäänen taajuus

Ultraäänen taajuuden vaikutusta tutkittiin Wang *et al*.[22] testeissä, joissa sovellettiin ultraääniä taajuudella 20 - 80 kHz hyönteismyrkyn (*methyl parathion*) hajotuksessa (kuva 24).

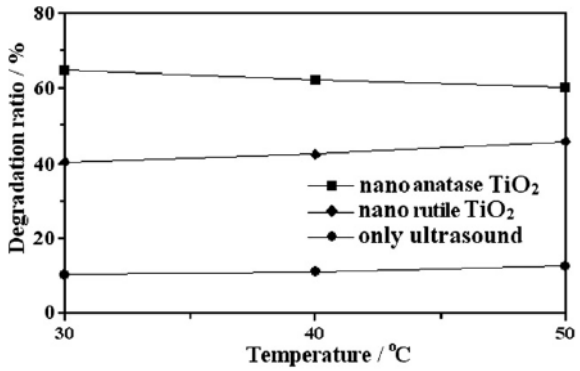


Kuva 24. Ultraäänen taajuuden vaikutus hyönteismyrkyn hajotusnopeuteen erilaisissa ultraäänen taajuuksissa**.** Hyönteismyrkyn konsentraatio 50 mg L^{-1}, TiO_2:n konsentraatio 1 g L^{-1}. Ultraäänen intensiteetti 40 kHz, teho 50 W.[22]

Kuvasta 24 huomataan, että ultraäänikäsittelyssä taajuudella 40 kHz hyönteismyrkyn hajoaminen oli suurin.

3.2.3 Lämpötila

Myös lämpötilan vaikutus utraäänikäsittelyssä riippuu titaandioksidin kidemuodosta. Lämpötilan vaikutusta värjäysaineen (*acid red*) fotokatalyyttiseen hajoamiseen tutkittiin Wang *et al.*[21] testeissä, (kuva 25).

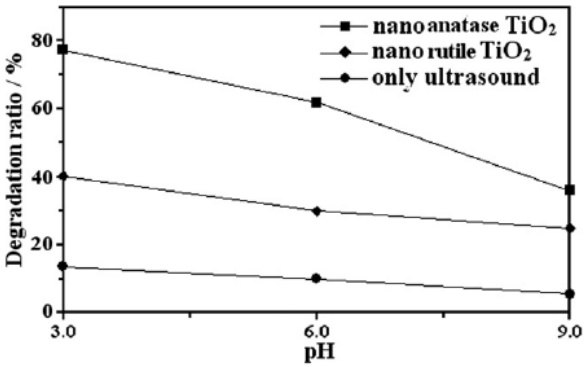


Kuva 25. Liuoksen lämpötilan vaikutus värjäysaineen hajotusnopeuteen. Titaanidioksidin määrä 1,0 g/L. Ultraäänen taajuus 40 kHz, teho 50 W, käsittelyaika 60 min.[21]

Titaanidioksidin anataasi-muodolla reaktio hidastui lämpötilan kasvaessa, sillä orgaanisten komponenttien kyky adsorboitua titaanidioksidin partikkelien pinnalle anataasi-muodossa heikkenee korkeimmissa lämpötiloissa.[21] Rutiili-muodon tapauksessa hajotusaste kasvaa lievästi lämpötilan kasvaessa, johtuen luultavasti siitä, että korkeammat lämpötilat edistävät hydroksyyli-radikaalien syntyä. Sen lisäksi korkeat lämpötilat heikentävät kavitaatiota, sillä pienet kuplat ehtivät poistua liuoksesta ennen kasvua ja hajoamista ultraäänen läsnäollessa. Nämä ilmiöt vähentävät ultraäänen vaikutusta.[21]

3.2.4 pH

Kuten fotokatalyysissa, liuoksen happamuudella on paljon merkitystä erityisesti anataasi-muodon tapauksessa. Wang *et al.*[21] kokeissa tutkittiin liuoksen happamuuden vaikutusta katalyytin suorituskykyyn värjäysaineen (*acid red*) ultraäänikäsittelyssä (kuva 26).



Kuva 26. Liuoksen pH:n vaikutus värjäysaineen hajotusnopeuteen. Titaanidioksidin määrä oli 1,0 g/L, Ultraäänen taajuus 40 kHz, teho 50 W ja käsittelyaika 60 min. [21]

Kuva 26 osoittaa että anataasi-muodon tapauksessa värjäysaineen määrä pienenee nopeasti pH:n kasvaessa, kun taas määrä pienenee vähitellen rutiili-muodon tapauksessa ja pelkässä ultraäänikäsittelyssä.

Tässäkin tapauksessa ero hajotettavan aineen hajotusnopeuksissa johtuu kide-muotojen erilaisista hajotustavoista ja erilaisista kyvyistä adsorboida hajotettavaa ainetta. Kuten aiemmin mainittiin, TiO_2 anataasi-muodossa hajottaa hajotettavaa ainetta enimmäkseen katalyytin pinnalla ja rutiili-muodossa OH-radikaalien avulla. Kyseinen värjäysaine (*acid red*) on ioni, jonka varaus on negatiivinen myös happamissa olosuhteissa. Titaanidioksidilla on positiivinen varaus happamissa olosuhteissa, mikä edistää värjäysaineen adsorptiota ja hajotusta. OH-anionit saattavat toimia titaanidioksidin pinnalla olevien aukkojen sieppaajina muodostaen hydroksyyli-radikaaleja. Tämän takia rutiili-muodon tapauksessa värjäysaineen hajoamisnopeus ei muuttunut jyrkästi pH:n muuttuessaan 7:stä 9:ään.[21]

3.3 Ultraäänikäsittely kalvotekniikassa

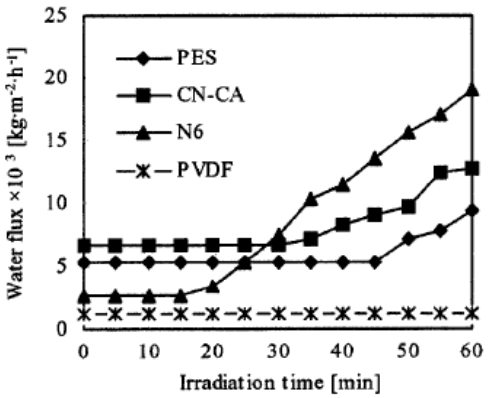
Ultraäänikäsittelyä käytetään kalvojen puhdistuksessa. Tärkein huomioitava tekijä myös tässä käsittelyssä on kalvojen kestävyys.

3.3.1 Kalvon ultraäänikestävyys

Monet polymeeriset kalvot eivät kestä pitkäaikaista altistusta ultraäänelle, sillä kavitaatio saattaa edistää depolymeerisaatiota väliaikaisesti hajaannuttamalla aggregaatteja tai pysyvästi rikkomalla kemialliset sidokset polymeerien ketjuissa.[52,57]

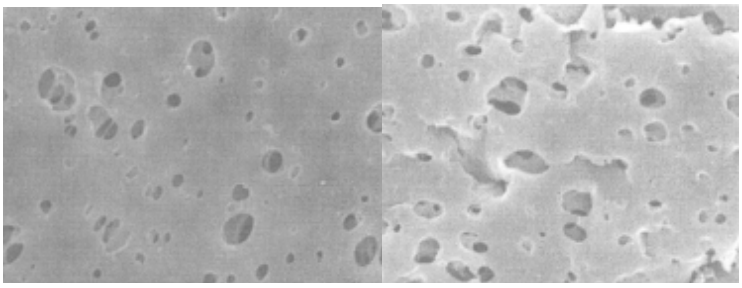
Wang *et al.*[57] tutkivat ultraäänen vaikutusta polymeerikalvojen suorituskykyyn. Kokeessa käytetyt polymeerikalvojen materiaalit olivat polyeetterisulfoni (PES), seos selluloosanitraattia ja selluloosaasetaattia (CN-CA), nailon 6 (N6) ja polyvinyylideenifluoridi (PVDF)) (kuva 27).

Kaikkien kalvojen, paitsi PVDF-kalvon, vesivuo oli muuttunut, mistä voi päätellä että ultraääni muuttaa PES-, N6- ja CN-CA-kalvon ominaisuuksia.



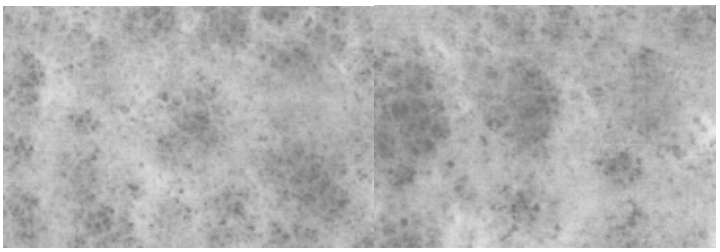
Kuva 27. Vesivuon muutos ultraäänikäsittelyssä. Ultraäänen taajuus 40 kHz, intensiteetti 2,1 W cm^{-2}, paine 20 kPa, lämpötila 20 °C.[57]

Kuvista 28 ja 29 voidaan verrata rakennemuutoksia ultraäänessä eniten ja vähiten tuhoutuneissa kalvoissa.



a) b)

Kuva 28. a) Käsittelemätön PES-kalvo, b) PES-kalvo 50 minuutin ultraäänikäsittelyn jälkeen.[57]



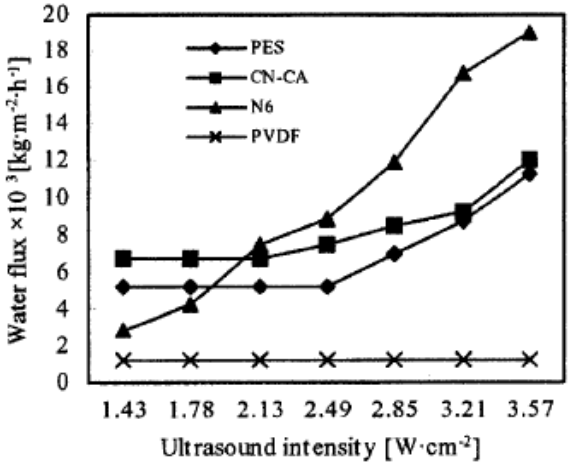
a) b)

Kuva 29. a) Käsittelemätön PVDF-kalvo, b) PVDF-kalvo 50 minuutin ultraäänikäsittelyn jälkeen.[57]

Kuvista 28 ja 29 näkee selvästi, että PES-kalvon rakenne on muuttunut käsittelyssä. PVDF-kalvon tapauksessa muutokset eivät ole ainakaan visuaalisesti selvästi havaittavissa.

3.3.2 Ultraäänen intensiteetin vaikutus kalvon kestävyyteen

Wang *et al.*[57] tutkivat myös ultraäänen intensiteetin vaikutusta. Testeissä seurattiin vesivuon muutosta ultraäänen intensiteetin muuttuessaan (kuva 30).



Kuva 30. Vesivuon muutos intensiteetin funktiona ultraäänikäsittelyssä. Ultraäänen taajuus oli 40 kHz, paine 20 kPa, lämpötila 20 °C.[57]

Kuva 30 osoittaa, että kaikkien, paitsi PVDF kalvon vesivuo kasvoi, intensiteetin kasvaessa.[57] Luultavasti kalvot tuhoutuivat ultraäänen korkeimmissa intensiteeteissä.

Masselin *et al.*[52] tutkivat ultraäänen vaikutusta polymeerikalvoihin. Testeissä käytetyt kalvojen materiaalit olivat: polyeetterisulfoni (PES), polyvinyylideenifluoridi (PVDF) ja polyakryylinitriili (PAN) erilaisissa katkaisukoissa (taulukko VII).

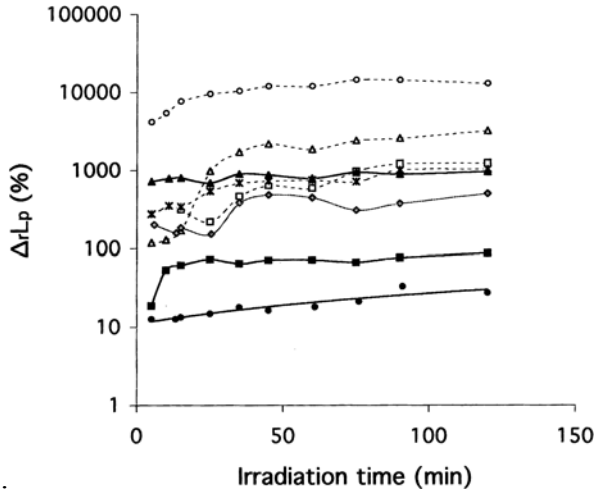
Muutoksia kalvoissa tutkittiin seuraamalla veden suhteellista permeabiliteettia (yhtälö 41, kuva 31).[52]

$$\Delta rL_p = 100\frac{L_p(t) - L_p^0}{L_p^0} \tag{41}$$

jossa $L_p(t)$ on permeabiliteetti aikana t ja L_p^0 permeabiliteetti ennen ultraäänikäsittelyä

Taulukko VII. Masselin *et al.*[52] testeissä käytetyt kalvot.

Kalvomateriaali	Katkaisukoko, kDa	Viittaus
Polyeetterisulfoni (PES)	3	PES3
	10	PES10
	30	PES30
	100	PES100
Polyvinyylideenifluoridi (PVDF)	40	PVDF40
	40	PAN40
Polyakryylinitriili (PAN)	50	PAN50a
	50	PAN50b



.

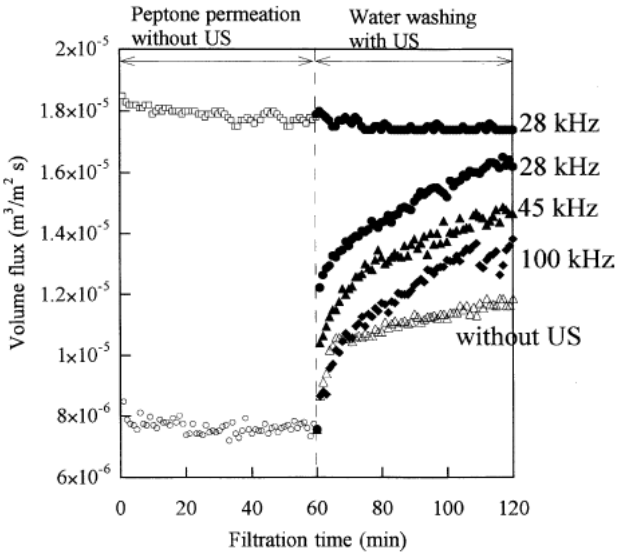
Kuva 31. Suhteellisen permeabiliteetin muutokset ultraäänikäsittelyssä. (○)PES3; (Δ) PES10; (□) PES30; (×) PES100; (◊) PVDF40; (●) PAN40; (▲) PAN50a; (■) PAN50b. Ultraäänen taajuus 47 kHz.[52]

Kaikkien kalvojen permeabiliteetti oli muuttunut jo ensimmäisten viiden minuutin aikana. Pienimmät muutokset havaittiin PAN40 kalvossa. Eniten tuhoutui PES-kalvo, jonka katkaisukoko oli pienin. Masselin *et al.*[52] testit osoittavat, että kalvon pinta tuhoutuu ultraäänen vaikutuksesta käytetyllä taajuudella.

3.3.3 Kalvon puhdistus ultraäänen avulla

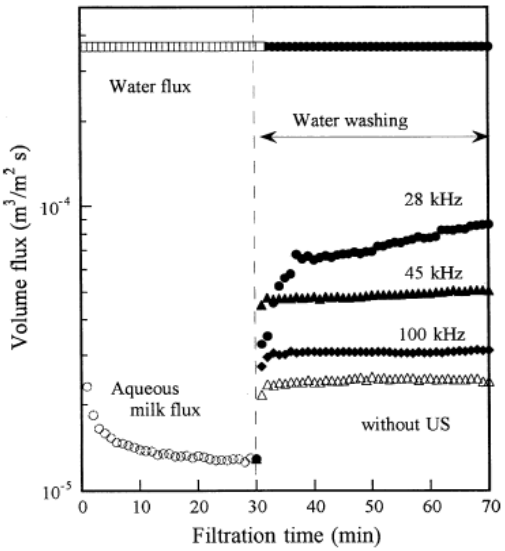
Monet tutkijat ovat tutkineet ultraäänen soveltuvuutta kalvojen puhdistukseen. Ultraääni puhdistaa kalvoa kavitaation välityksellä. Ultraäänen läpäistessä nestemäistä väliainetta, väliaine supistuu ja laajenee, mikä aiheuttaa mikrokuplien muodostumista, kasvaamista ja hajoamista. Kuplien hajoaminen vapauttaa energiaa, joka jossakin tapauksissa voi olla suurempi kuin energia, joka pitää lian kalvon pinnalla. Tällainen ilmiö puhdistaa kalvoa.[58]

Kobayashi *et al*.[59] tutkivat ultraäänen soveltuvuutta peptonilla liatun polysulfonikalvon ja maitoliuoksella liatun selluloosakalvon puhdistukseen (kuvat 32, 33). Referenssina käytettiin puhdasta kalvoa.



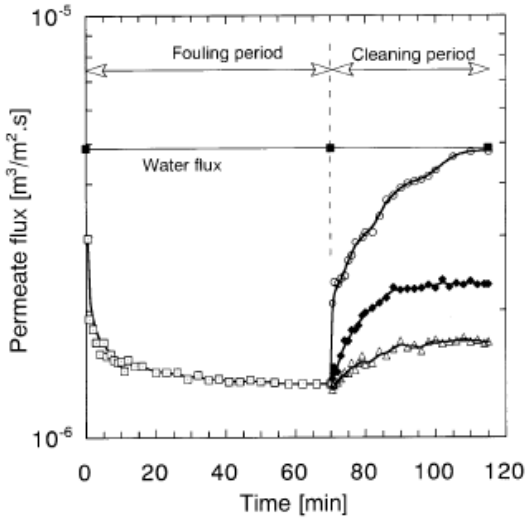
Kuva 32. Permeaatin vuo peptonin suodatuksessa ja vesivuo kalvon puhdistuksessa polysulfonikalvolla eri taajuuksilla. Käytetty peptonin konsentraatio oli 0,5 paino-%, paine 60 kPa, lämpötila 20 °C, ultraäänen intensiteetti 23 W cm^{-2}.[59]

Ultraäänikäsittely paransi liattujen kalvojen vesivuota. Kokeissa tehokkain intensiteetti oli 28 kHz ja Kobayashi *et al.*[59] tutkimusryhmä päätteli, että ultraääni matalalla taajuudella 28 kHz on tehokkain tutkituista taajuuksista kalvon puhdistuksessa tutkituissa olosuhteissa. Tulokset ovat yllättäviä, sillä ultraäänen taajuuden kasvaessa kalvojen vesivuo ei ollut kasvanut. Kalvojen tuhoutumista ei tarkasteltu Kobayashi *et al.* [59] testeissä.



Kuva 33. Permeaatin vuo maidon suodatuksessa ja vesivuo kalvon puhdistuksessa selluloosakalvolla eri taajuuksilla. Käytetty maidon konsentraatio oli1 paino - %, paine oli 60 kPa, lämpötila 20 °C. Ultraäänen intensiteetti oli 23 W cm^{-2}.[59]

Chai *et al.*[58] testeissä vertailtiin kolmea eri puhdistusmenetelmää. Tarkastellut menetelmät olivat ultraäänikäsittely, vesipesu ja ultraäänikäsittely yhdistettynä vesipesuun. Kokeissa polysulfonikalvot liattiin peptonilla, puhdistettiin yhdellä kolmesta menetelmällä ja permeaatin vuota mitattiin (kuva 34).



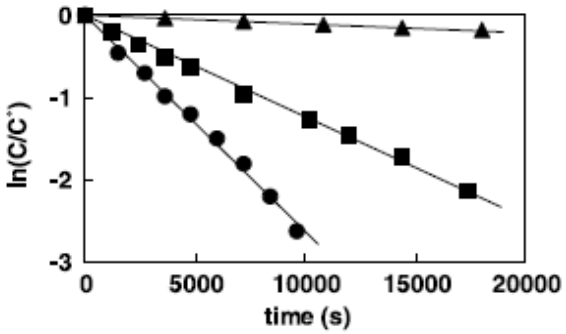
Kuva 34. Permeaatin vuon muutos PS-kalvolla. (Δ) ultraäänikäsittely, (♦) vesipesu, (○) yhdistetty vesipesu ja ultraäänikäsittely. Liuoksen lämpötila oli 20 ˚C, peptonin konsentraatio 1 paino -%, ultraäänen intensiteetti oli 2,73 W cm^{-2}, taajuus 45 kHz.[58]

Kuvasta 34 voidaan päätellä, että ultraäänikäsittely yhdistettynä vesipesuun on tehokkain kalvopuhdistusmenetelmä kolmesta tutkitusta menetelmästä, sillä ainoastaan ultraäänikäsittely vesipesun rinnalla paransi kalvon permeabiliteettia puhtaan kalvon tasolle.

4 UV-VALON JA ULTRAÄÄNEN YHTÄAIKAINEN KÄYTTÖ

UV-valon ja ultraäänen samanaikaisen käytön on raportoitu olevan tehokkaampi kuin menetelmien peräkkäinen erillinen käyttö. Ultraäänikäsittely saattaa edistää fotokatalyysia kasvattamalla katalyytin aktiivista pintaa ja hajottamalla muodostuneita aggregaatteja.[54,60,61] Tämän lisäksi, ultraääni edistää kavitaation välityksellä muodostetun vetyperoksidin hajottamista, jonka tuloksena syntyy reaktiivisia radikaaleja.[62]

Mrowetz *et al.*[62] testeissä väriaineen (*acid orange 8*) hajoamista seurattiin soveltamalla ultraääntä titaanidioksidin läsnäollessa, UV-valoa katalyytin läsnäollessa ja yhdistämällä molempia menetelmiä (kuva 35).

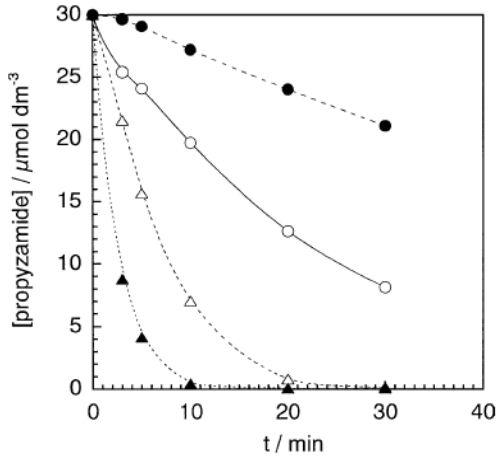


Kuva 35. Värjäysaineen konsentraation logaritmi ajan funktiona. (▲) ultraäänikäsittely TiO_2 partikkelien läsnäollessa, (■) säteilytys UV-valolla titaanidioksidin läsnäollessa, (●) molempien menetelmien samanaikainen käyttö. UV-valon aallonpituus oli 315 - 400 nm , ultraäänen taajuus 20 kHz, teho 15 W.[62]

Kuva 35 osoittaa että reaktio oli nopein yhdistetyn menetelmän tapauksessa.[62]

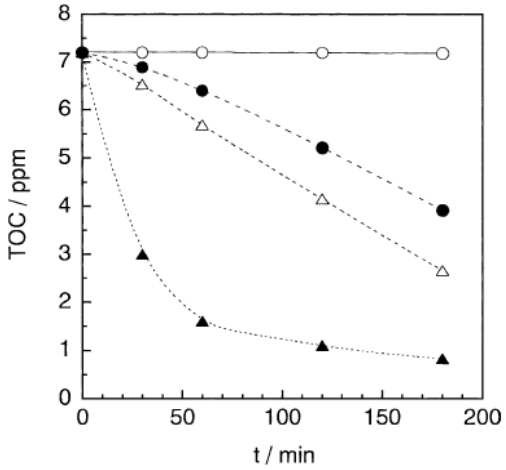
Yano *et al.*[23] testeissä tutkittiin fotokatalyysin ja ultraäänikäsittelyn tehoa erillään ja yhdistettynä titaanidioksidin läsnäollessa kasvimyrkyn (*propyzamide*) hajottamisessa. Myös vetyperoksidin läsnäolon vaikutusta testattiin (kuva 36).

Yhdistetty menetelmä osoittautui tehokkaimmaksi, erityisesti lisätyn vetyperoksidin läsnäollessa.[23]



Kuva 36. Kasvismyrkyn hajotus ajan funktiona. (●) säteilytys UV-valolla titaanidioksidin läsnäollessa, (○) ultraäänikäsittely titaanidioksidipartikkelien läsnäollessa, (Δ) molempien menetelmien samanaikainen käyttö, (▲) molempien menetelmien samanaikainen käyttö vetyperoksidin läsnäollessa. Käytetty titaanidioksidin konsentraatio oli 200 mg, vetyperoksidin konsentraatio oli 0,588 mmol dm^{-3}, liuoksen tilavuus 150 ml, pH 5,88 ja lämpötila 30 °C. UV-valon teho oli 100 W, ultraäänen taajuus 200 kHz, teho 200 W.[23]

Kyseisen kasvismyrkyn mineraalisaatiota seuraattiin TOC-analyysin avulla (kuva 37).[23]

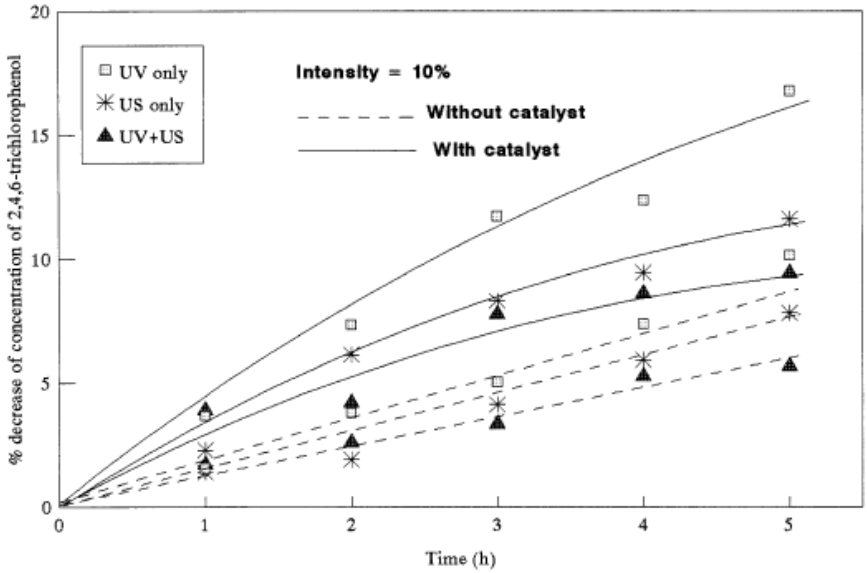


Kuva 37. Kasvismyrkyn hajotus ajan funktiona. (●) säteilytys UV-valolla titaanidioksidin läsnäollessa, (○) ultraäänikäsittely titaanidioksidipartikkelien läsnäollessa, (Δ) molempien menetelmien samanaikainen käyttö, (▲) molempien menetelmien samanaikainen käyttö vetyperoksidin läsnäollessa. Käytetty titaanidioksidin konsentraatio oli 200 mg, vetyperoksidin konsentraatio oli 0,588 mmol dm^{-3}, liuoksen tilavuus 150 ml, pH 5,88 ja lämpötila 30 °C. UV-valon teho oli 100 W, ultraäänen taajuus 200 kHz, teho 200 W.[23]

Yano *et al.*[23] huomasivat, että kokonaishiilen sisältö ei muuttunut pelkän ultraäänikäsittelyn tapauksessa. Kasvismyrkyn konsentraation nopean laskun pääteltiin johtuvan siitä, että kasvismyrky oli muuttunut tuotteeksi, jonka hiilimäärä on samanlainen.[23]

Tämän lisäksi Yano *et al.*[23] päättelivät, ettei ole mahdollista mineralisoida kyseistä kasvismyrkyä täysin hiilidioksidiksi ja vedeksi pelkällä ultraäänellä. Yhdistetyn menetelmän tapauksessa täydellinen hajotus on mahdollinen.[23]

Shigaonkar *et al.*[63] testeissä trikloorifenolin hajoamista verrattiin titaanidioksidin läsnäollessa ja ilman titaanidioksidia soveltamalla ultraääniä, UV-valoa ja yhdistämällä molempia menetelmiä (kuva 38).



Kuva 38. 2,4,6-trikloorifenolin hajotus ultraäänikäsittelyssä, säteilytyksessä UV-valolla ja menetelmien samanaikaisessa käytössä. UV-valon teho oli 15 W, ultraäänen intensiteetti 40 W cm^{-2}, ultraäänen taajuus 22 kHz, trikloorifenolin konsentraatio 100 ppm, TiO_2:n konsentraatio 0,1 g L^{-1}.[63]

Tässä tapauksessa katalyytin läsnäolo paransi trikloorifenolin hajoamisnopeutta kaikissa tapauksissa. UV-säteilytys katalyytin läsnäollessa osoittautui tehokkaammaksi kuin ultraäänikäsittely.[63] Yhdistetty menetelmä katalyytin

läsnäollessa osoittautui heikoimmaksi menetelmäksi. Eli yhdistetty menetelmä ei kaikissa tapauksessa ole tehokkain.

5 TITAANIDIOKSIDIN DEAKTIVOITUMINEN JA REGENERAATIO

Titaanidioksidi deaktiovoituu käytössä kun katalyytin pinnalle kertyy rikkitrioksidia, joka muodostuu rikkidioksidista. Juuri rikkitrioksidin kerääntymisellä titaanidioksidin pinnalla voi selittää katalyytin värin muutoksen valkoisesta keltaiseksi.[64] Shang *et al.*[64] kokeissa TiO_2:a regeneroitiin onnistuneesti ultraäänen avulla ja ultraäänikäsittelyssä metanolin läsnäollessa. Vorontsov *et al.*[65] kokeissa titaanidioksidia regenerointiin onnistuneesti vedellä UV-valon läsnäollessa, kunnes kaikki titaanidioksidin pinnalle adsorboituneet aineet mineralisoivat täysin.

6 KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO

UV-valolla ja ultraäänellä aktivoitu titaanidioksidi voi hajottaa lian pienemmiksi komponentteiksi ja jopa täysin mineralisoida hajotettavia komponetteja hiilidioksidiksi ja vedeksi.

Monet polymeeriset kalvot eivät kestä pitkiä käsittelyaikoja UV-valolla ja ultraäänellä. Titaanidioksidin läsnäollessa muodostuvat hapettavat ja pelkistävät komponentit nopeuttavat kalvon tuhoutumista.

UV-valokäsittelyssä on tärkeää ottaa huomioon valon energia, eli huomioida valon aallonpituus, intensiteetti, välimatka kalvon ja valon lähteen välillä ja erityisesti käsittelyaika. Ultraäänikäsittelyssä on huomioittava vastaavasti ultraäänen teho, intensiteetti, taajuus ja käsittelyaika.

Liuoksen happamuus on myös otettava huomioon UV-valo- ja ultraäänikäsittelyssä, sillä liuoksen pH määrittää titaanidioksidin, hajotettavan aineen ja kalvon varauksia ja täten niiden keskinäisen vuorovaikutuksen. Myös titaanidioksidin partikkelien koko, annostelu, kidemuoto sekä isoelektrinen piste on otettava huomioon.

Hajotustehokkuuteen vaikuttavat myös hapen määrä, lisätyt hapettimet, lämpötila, epäorgaanisten suolojen ja kationien läsnäolo. Optimaaliset hajotusolosuhteet riippuvat myös hajotettavan aineen ominaisuuksista.

KOKEELLINEN OSA

7 TYÖN TARKOITUS

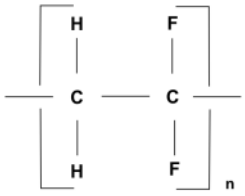
Työn kokeellisessa osassa tutkittiin kalvon kestävyyttä UV-valo- ja ultraäänikäsittelylle titaanidioksidin läsnäollessa sekä käsittelyjen sopivuutta liattujen kalvojen puhdistukseen. Kalvon puhdistumista määritettiin puhtaan veden permeabiliteetin avulla. Tavoitteena oli liatun kalvon permeabiliteetin palautus puhtaan kalvon tasolle käsittelyn avulla. Lisäksi tavoitteena oli löytää käsittelyn optimiolosuhteet.

8 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

8.1 Suodatuskalvo

Suodatuskalvoksi valittiin PVDF (polyvinyylideenifluoridi)-ultrasuodatuskalvo, jonka valmistaja on Microdyn-Nadir GmbH.

Polyvinyylideenidifluoridin yksikkö on esitetty kuvassa 39.



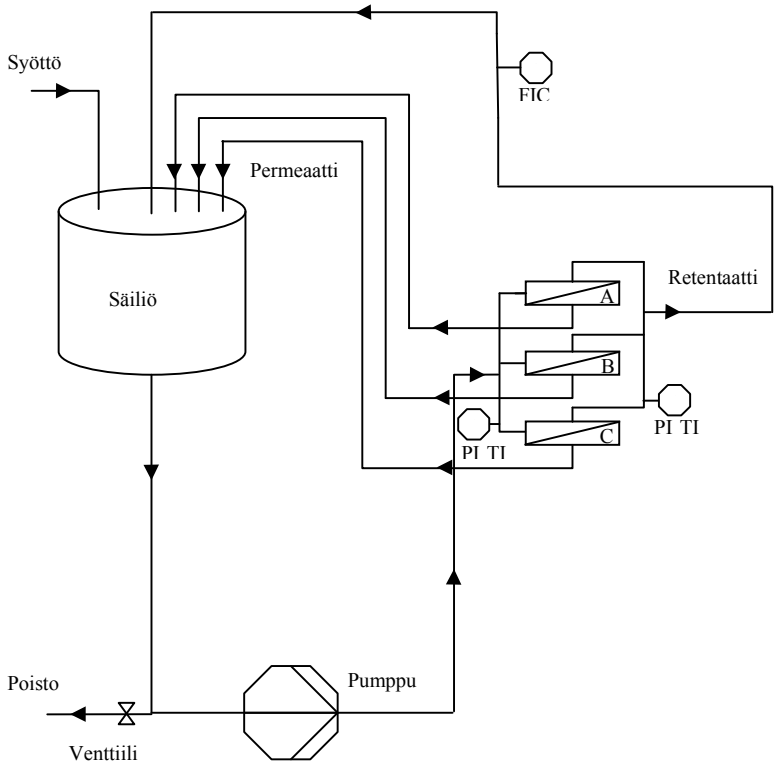
Kuva 39. Polyvinyylideenifluoridin yksikkö.[66]

Kalvon rakenne määrittää kalvon kemiallisen ja termisen kestävyyden.[67] Chin *et al.*[24] ja Wang *et al.*[57] mukaan PVDF-kalvo kestää hyvin UV-valo- ja ultraäänikäsittelyä. Fan *et al.*[68] ja Buonomenna *et al.*[69] mukaan PVDF-kalvo on negatiivisesti varattu, hydrofobinen kalvo.

Valmistajan mukaan käytetyn kalvon katkaisuluku (moolimassa, jota suuremmasta aineesta pidättyy yli 90 %) oli 200 kDa (kg/mol).

8.2 Suodatuslaitteisto

Suodatukset ja permeaatin massavirran mittaukset suoritettiin 3-kenno tasomoduuli-suodatuslaitteistolla (kuva 40).



Kuva 40. 3-kennotasomoduulisuodatuslaitteiston yksinkertaistettu laitekaavio. Laitteiston suodatustapa on poikittaisvirtaus (cross-flow) ja tilavuus yhteensä noin 20 L.

Pumpun kehittämän paine-eron avulla ionivaihdettua vettä kierrätettiin kalvojen yli. Keskimääräinen paine kalvojen yli oli 1,1 baaria. Lämpötila säädettiin lisäämällä puhdasta vettä ja laskemalla laitteiston toiminnasta lämmennyttä vettä pois laitteistosta. Kalvoja läpäisseen liuoksen (permeaatti) massavirtaa mitattiin ja sen perusteella laskettiin kalvon permeabiliteettia. Kalvon pinta-ala oli 0,0046 m^2.

8.3 Analyysilaitteet

8.3.1 TOC-analysaattori

Käsittelyissä kalvojen pinnalta vapauttuvien orgaanisten komponenttien määrää, fotokatalyysin etenemistä sekä kalvon rejektion (pidätyskyvyn) muutosta analysoitiin TOC-5050A analysaattorin avulla (Shimadzu, Japani). TOC-analysaattori mittaa orgaanisen hiilen määrän (*TOC*) liuoksessa. Orgaanisen hiilen määrän perusteella voidaan arvioida liuoksen orgaanisten aineiden määrää ja määrän muutoksia. Tässä työssä esitetyt tulokset TOC-pitoisuudelle laskettiin liuoksen tilavuudelle 1 litra.

8.3.2 Elektronimikroskooppi

Titaanidioksin kokoa varmistettiin elektronimikroskoopin avulla (JEOL JSM-5800, USA).

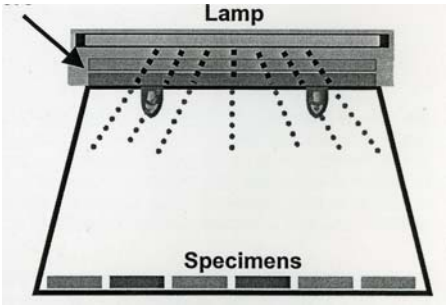
8.4 Titaanidioksidi

Kokeissa käytettiin Degussa P-25 titaanidioksidia, joka on titaanidioksidin kidemuotojen seos (80 % anataasi- ja 20 % rutiili-muoto).[33] Tällaisen titaanidioksidin isoelektrinen piste on pH:ssa 7.[29] Titaanidioksidipartikkeleiden koko oli noin 7 μm elektronimikroskoopilla suoritetun mittauksen mukaan. Toisaalta, Chin *et al.*[24] mukaan titaanidioksidin Degussa P-25 koko on noin 21 nm. Luultavasti partikkelit agglomeroituivat varastoinnin aikana.

8.5 UV-valo- ja ultraäänikäsittelyssä käytetyt laitteet

8.5.1 UV-laitteisto 1 (UV1)

UV-valoa emitoiva säteilytyslaitteisto oli Q-Sun Xe-1-B Xenon Test Chamber, (Q-Panel Lab Products, USA). Lampun ja näytteiden etäisyys oli noin 23 cm. Lampun ja näytteiden sijoittuminen laitteistossa UV1 on esitetty kuvassa 41. Laitteistossa ei ole mahdollisuutta säteilytettävien liuosten sekoitukseen.



Kuva 41. Näytteiden sijoittuminen Q-Sun Xe-1-B laitteistossa.[70]

8.5.2 UV-laitteisto 2 (UV2)

Kokeiden yhteydessä kokeiltiin myös toisenlaista UV-valoa emitoivaa UV-laitteistoa (Heraeus, Saksa). Tässä järjestelmässä 35 cm pitkä UV-lamppu upotettiin osittain liuoksen sisälle mahdollisimman syvälle siten, että magneettisekoittaja pystyy liikkumaan vapaasti. Kalvo asetettiin astiaan seinälle muovisen pidikkeen avulla. Lampun energia oli 15 W ja välimatka kalvoon 5 cm, käsiteltävän liuoksen tilavuus oli 1 L.

8.5.3 Ultraäänilaitteisto

Ultraäänilaitteistona käytettiin Finnsonic Oy:ssa valmistettua laitteistoa, jonka tuottaman ultraäänen taajuus on 40 kHz ja lähtöteho 100 W.

8.6 Käytetyt malliaineet.

Kalvojen likaantumisessa käytettiin seuraavia malliaineita: polysakkaridi *Locust beam* moolimassalta 310 000 g/mol, humushappo, metyleenin sininen, öljy ja BSA *(bovine albumine serum*).

Rejektiotesteissä malliaineena käytettiin dekstraania (hiilihydraatti, polymeeri, jonka rakenneyksikkönä on glukoosi), jonka moolimassa oli 150 g/mol.

8.7.1 Mittausten suoritus

Mittausten tarkoituksena oli selvittää kalvon läpäisykyvyn muutosta käsittelyjen jälkeen, eli selvittää minkä verran kalvo likaantuu suodatuksen aikana ja kuinka paljon liasta voidaan poistaa UV-valo- tai ultraäänikäsittelyllä titaanidioksidin läsnäollessa ja ilman titaanidioksidia.

Kalvon likaantumisen toivottu vaikutus oli kalvon permeabiliteetin huomattava lasku. Kalvon puhdistuksen toivottu vaikutus oli permeabiliteetin nousu puhtaan kalvon permeabiliteetin tasolle.

Permeaatin massavirran mittaukset suoritettiin alla kuvatussa järjestyksessä.

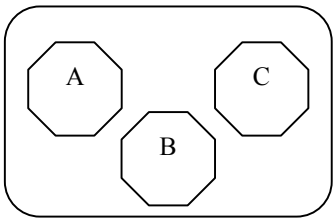
1. Esikäsittely.
2. Stabilointisuodatus vedellä.
3. Kalvojen likaaminen
    a) adsorptiolla.
    b) suodatuksessa erillisessä laitteistossa.
4. Stabilointisuodatus vedellä likaamisen jälkeen.
5. Kalvojen puhdistus UV-valo- tai ultraäänikäsittelyssä TiO_2:n läsnäollessa tai ilman titaanidioksidia.
6. Stabilointisuodatus vedellä käsittelyn jälkeen.

Kokeellisessa osassa suoritettujen kokeiden tulokset on esitetty kuvissa 44-63 ja liitteissä I - XXII.

8.7.1 Kalvojen esikäsittely

Samaan aikaan suodatettavat kalvot leikattiin kalvorullan vierekkäisistä paikoista jotta niiden vesivuot olisivat lähellä toisiaan ja näin helpommin verrattavissa. Kalvoja esikäsiteltiin ultraäänellä vesiliuoksessa ennen suodatusta, jotta suojaavat säilöntäaineet poistuisivat.

Menettely esikäsittelyssä oli seuraava: kalvot asetettiin ultraäänilaitteistoon dekanterilaseissa joissa oli 300 ml vettä kuvan 42 esittämällä tavalla.



Kuva 42. Kalvojen ABC esikäsittely ultraäänellä.

Kalvot esikäsiteltiin ultraäänellä yhteensä 30 minuutin ajan. Dekantterilasien vesi ja paikat vaihdettiin 10 minuutin välein, siten että jokainen kalvo oli käsitelty ultraäänellä samalla voimakkuudella, sillä ultraäänilaitteiston keskiosassa käsittely on voimakkaampaa kuin laitteiston päädyissä.

8.7.2 Stabilointisuodatus vedellä

Suodatuksen edetessä paineenalainen kalvo painuu kasaan, kunnes prosessi pysähtyy (kalvo stabiloituu). Stabiilissä pisteessä puhtaan veden vuo ei enää muutu vakio-olosuhteissa suodatettaessa. Työssä vuon katsottiin olevan stabiili kun permeaatin massavirta muuttui alle 0,2 g/min.

Kalvojen stabiloitumiseksi (permeaatin massavirran stabiloitumiseksi) puhdasta vettä oli suodatettava 4 - 6 tunnin ajan.

8.7.3 Kalvojen likaaminen

Puhdistusmenetelmän toimivuuden tarkastamiseksi kalvo piti ensin liata.

Kalvojen likaaminen adsorptiolla

Aluksi kalvoja yritettiin liata adsorptiolla. Tällaisessa menetelmässä kalvot otettiin ulos moduuleista ja asetettiin erottava puoli ylöspäin teräksisiin kaukaloihin, joiden mitat olivat $258 \times 33 \times 11\,\text{mm}$. Kalvojen päälle kaadettiin 50 ml likaa sisältävää liuosta. Tätä likaamistapaa testattiin ensimmäisenä, sillä tällaisessa käsittelyssä lika asettuu enimmäkseen kalvon pinnalle ja on näin ollen paremmin saatavana reagoimaan titaanidioksidin kanssa ja mahdollinen puhdistusefekti näkyisi selvimmin.

Aluksi kalvoa koettiin liata polysakkaridilla (*locust beam)*, sillä se on varaukseton ja saattaisi tarttua hydrofobisen kalvoon herkästi. Polysakkaridin konsentaatio oli 1000 ppm, adsorptioaika 15 minuuttia (kalvo B) ja 30 minuuttia (kalvo C) (Liite I).

Seuraavissa testissä adsorptiota yritettiin edistää liikuttaen kalvoja sisältäviä kaukaloja. Liikuttelun tarkoituksena oli edistää polysakkaridin partikkelien tarttumista kalvojen pintaan. Muuten olosuhteet olivat kuin edellisessa kokeessa. (Liite II).

Ajansäästön vuoksi samoja kalvoja käytettiin seuraavissa testeissä, joissa koettiin adsorboida humushappoa ja metyleenin sinistä kalvojen B ja C pintoihin. Humushapon konsentraatio oli 1000 ja metyleenin sinisen 500 ppm, adsorption kesto 30 minuuttia (Liite III).

Seuraavassa kokeessa adsorptioaikaa pidennettiin ja yritettiin adsorboida humushappoa kalvoon B konsenraatiossa 1000 ppm ja öljyä konsentraatiossa 100g/L, adsorption kesto 14 tuntia (Liite IV).

Seuraavassa kokeessa öljyn konsentraatio oli 300 g/L ja adsorption kesto 16 tuntia molemmilla kalvoilla (Liite V).

Seuraavaksi kalvoja koettiin liata BSA:lla (*bovine albumine serum).* konsentraatiossa 10 000 ja 100 000 ppm. Asorption kesto kokeessa oli 20 tuntia (Liite VI, VII, kuvat 49 ja 50).

Salgin *et al*.[71] tutkimuksessa BSA:n adsorption maksimi huomattiin pH:ssa 3,78. Kopac *et al*.[72] mukaan BSA:n adsorption maksimi on pH:ssa 4. Salgin *et al.*[72] mukaan isoelektristä pistettä alhaisemmassa pH:ssa (pH, jossa aineen varaus on nolla), BSA on positiivisesti varattu ja adsorboituu helpommin negatiivisesti varattuun kalvoon. Konsentraatiossa 1000 ppm BSA:n liuoksen pH on luonnostaan noin 6,9 eli BSA on negatiivisesti varautunut. Näiden tietojen perusteella BSA liuoksen pH:ta päätettiin säätää arvoon 4.

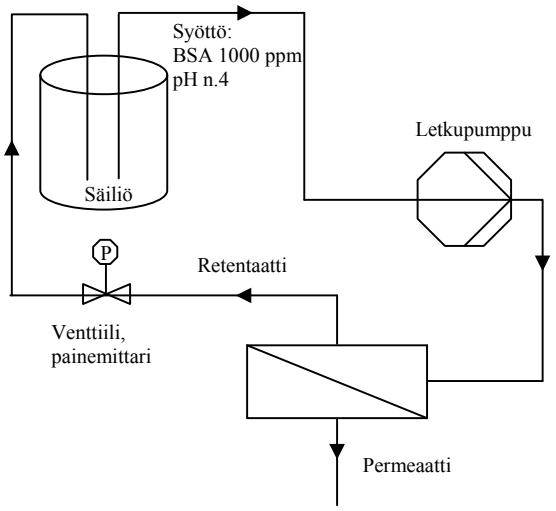
Suodatuksessa 8 (Liite VIII) BSA konsentraatiossa 10 000 ppm yritettiin adsorboida kalvoon pH:ssa 4. Adsorption kesto kokeesa oli 14 tuntia.

Kalvojen likaaminen suodatuksessa erillisessä laitteistossa

Lopuksi päädyttiin perinteiseen kalvojen likaantumismenetelmään eli likaaminen suodatuksessa. Kalvojen likaantuminen suoritettiin erillisessä laitteistossa (kuva 43) isomman laitteiston likaantumisen välttämiseksi.

Letkupumppu kehitti paine-eroa, jonka avulla BSA:n liuosta ajettiin kalvon yli. Painetta säädettiin venttiilin avulla ja yritettiin pitää 1 baarin tasolla. Letkupumpun pyörimisnopeus oli 80 rpm, syöttönopeus 800 ml/min, syötettävän liuoksen tilavuus 1 L. Permeaattia ei palautettu uudestaan suodatettavaksi.

Suodatuksessa 9 koettiin saada kalvot likaantumaan ensin ilmakehän paineessa puolen tunnin aikana, BSA:n konsentraation ollessa 1000 ppm (Liite IX).



Kuva 43. Laitteisto kalvojen likaamiseksi malliaineella.

Alkaen suodatuksesta 10 (Liite X, kuva 51) kalvoja liattiin kuvassa 43 esitetyn laitteiston avulla. BSA:n liuoksen pH oli lähellä 4, suodatusaika 90 minuuttia ja paine 1 baari.

8.7.4 Stabilointisuodatus vedellä likaamisen jälkeen

Adsorptiolla likaamisen jälkeen kalvoja huuhdeltiin vesisuihkulla, laitettiin takaisin moduuleihin ja suodatettiin puhtaalla vedellä kunnes vuot olivat stabiileja.

Erillisessä suodattimessa suodattamalla liattuja kalvoja huuhdottiin puhtaalla vedella noin 20 minuutin ajan paineessa 1 baari. Seuraavaksi moduulit kalvoineen asetettiin takaisin 3-kennoon ja suodatettiin stabilointipisteeseen.

Likaamisen jälkeen kalvo stabiloitui yleensä 1 - 1,5 tunnin kuluttua.

8.7.5 Kalvojen puhdistus UV-valo- tai ultraäänikäsittelyssä TiO_2:n läsnäollessa tai ilman titaanidioksidia.

Kalvojen puhdistusyritykset päätettiin aloittaa titaanidioksidin konsentraatiolla 1 g/L, sillä monien lähteiden mukaan kyseinen konsentraatio on tehokkain.[13,21,23] Titaanidioksidisuspensiota käsiteltiin ultraäänihauteessa 5 minuutin ajan ennen käyttöä.

Käsittely UV-laitteistossa 1

Laitteiston valon intensiteetin ja käsittelylämpötilan arvot saatiin näytteiden tasolle kiinitettyihin antureiden avulla. Laitteiston tuottaman UV-valon aallonpituus oli 340 nm. Tämä on fotokatalyysiin soveltuva aallonpituus.[8,9] Valon intensiteettiä säädettiin tasolle 0,01 W/cm^2, mikä oli laitteiston intensiteetin minimi. Käytännössä säteilytyksen alussa intensiteetti nousi hetkellisesti (noin 20 s ajaksi) maksimissaan tasolle 1,4 W/cm^2 ja laski 0,22 W/cm^2 tasolle, jossa se sitten pysyi. Fotokatalyysissa tarvittavan valon intensiteetin on oltava milliwattien luokka.[3,14,18,31] Näin ollen saatavissa olevan laitteiston valon intensiteetti oli kymmeniä kertoja suurempi. Suuremmissa intensiteeteissä kalvo altistuu UV-valon korkeammalle energialle ja kalvon tuhoutumisriski kasvaa.

Kalvot asetettiin laitteistoon samoissa kaukaloissa, joissa koettiin liata kalvoja adsorptiolla. Veden tai titaanidioksidisuspension tilavuus oli 40 ml.

Laitteiston taso, johon kalvoja sisältävät kaukalot asetettiin, oli hieman kallellaan. Tämän seurauksena kalvojen eri osat saivat osakseen eri määrän UV-valon energiaa, johtuen hieman erilaisesta välimatkasta ja nestekerroksen paksuudesta. Tulosten kannalta suurempi ero ilmaantui kun kalvo säteilytettiin titaanidioksidin läsnäollessa, sillä osa kalvosta sai pinnalleen suuremman määrän saostuvaa titaanidioksidia kuin toinen osa kalvosta. Pinnalle saostunut TiO_2 toisaalta suojasi kalvon tuhoutumisesta UV-valossa, toisaalta lian ja TiO_2:n läheinen kontakti edisti lian mahdollista fotokatalyyttistä hajottamista.

Tässä laitteistossa liattuja kalvoja käsiteltiin ilman titaanidioksidia ja TiO_2:n konsentraatiossa 1 g/L 10 minuutin ajan (Liite VI, kuva 49, Liite VII, kuva 50, Liite X, kuva 51), TiO_2:n konsentraatiossa 2,5 g/L 20 minuutin ajan (Liite XI, kuva 53) TiO_2:n konsentraatiossa 12,5 g/L 20 minuutin ajan (Liite XII, kuva 54), TiO_2:n konsentraatiossa 20 g/L ja 30 g/L 20 minuutin ajan (Liite XIII, kuva 55).

Konsentraatiossa 1 g/L titaanidioksidisuspension pH on 4,4. Konsentraation kasvaessa 12,5 %:sta 30 %:iin, suspension pH laskee lähelle arvoa 3,7 ja pysyy lähes vakiona.

Käytetyn titaanidioksidin isoelektrinen piste on pH:ssa 7[9,13,22,28], BSA:lla taas pH:ssa 4,8[71], eli molempien komponenttien pitää olla negatiivisesti varautuneita pH:n ollessa alle 4.

Repulsiovoimasta johtuen samanmerkkiset varaukset hylkivät toisiaan, mikä estää adsorptiota. Ilman adsorptiota titaanidioksidin pinnalle lian hajottaminen voi tapahtua vain muodostettujen hydroksyyliradikaalien avulla. Täten titaanidioksidiliuoksen pH:ta päätettiin säätää arvoon 5,5. Kyseisessä pH:ssa BSA on positiivisesti varautunut, mikä edistää adsorptiota negatiivisesti varatun titaanidioksidin pinnalle.

Suodatuksissa 14 ja 15 liattuja kalvoja käsiteltiin titaanidioksidisuspension pH:ssa 5,5 (Liite XIV, kuva 56, Liite XV, kuva 57).

Käsittely UV-laitteistossa 2

Kyseisessä laitteistossa liattuja kalvoja käsiteltiin 10 minuutin ajan UV-valossa titaanidioksidin läsnäollessa ja ilman TiO_2:a. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1 g/L (liite XVI, kuva 52).

Käsittely ultraäänilaitteistossa

Ultraäänikäsittelyssä kalvot asetettiin dekantterilaseihin, joihin oli kaadettu 200 ml ionivaihdettua vettä. Dekantterilasit asetettiin ultraäänilaitteistoon ja käsiteltiin ultraäänellä siten että kalvot saivat osakseen saman verran ultraäänikäsittelyä.

Kyseisessä laitteistossa liattuja kalvoja käsiteltiin 90 minuutin ajan titaanidioksidin läsnäollessa ja ilman TiO_2:a, titaanidioksidin konsentraation ollessa 1 g/L (Liite XVII, kuva 58). Seuraavassa suodatuksessa liattuja kalvoja käsiteltiin 20 minuutin ajan, titaanidioksidisuspension konsentraatiossa 1 g/L ja pH:n ollessa 5,5 (Liite XVIII, kuva 59).

8.7.6 Stabilointisuodatus vedellä käsittelyn jälkeen

Vettä suodatettiin uudestaan käsittelyjen jälkeen 1,5 - 2 tunnin ajan, kunnes kalvot stabiloituivat uudestaan paineen alla. Kokeissa verrattiin stabiloitujen kalvojen permeabiliteettia ja uudestaan stabiloitujen kalvojen permeabiliteettia käsittelyjen jälkeen.

8.8 Kalvon kestävyys

Kalvon kestävyyttä tutkittiin seuraamalla muutoksia kalvon permeabiliteetissa, rejektiossa sekä käsittelyssä vapautuvien orgaanisten komponenttien määrässä.

8.8.1 Permeabiliteetti

Koko rullasta leikattujen kalvojen permeabiliteetti stabilointipisteessä vaihteli 187-287 kg/(m^2 h bar) välillä. Suurimmalla osalla kalvoista permeabiliteetti oli lähellä 210 kg/(m^2 h bar). Rullan vierekkäisistä paikoista leikatuista kalvoista permeabiliteettiero oli vain 0 - 4 % ja näinollen samassa kokeessa käytettyjä kalvoja voitiin vertailla.

Kokeissa testattiin puhtaiden kalvojen permeabiliteetin muutosta käsittelyjen jälkeen (Liitteet XIX, XX, XXI, kuva 44). Kuusi puhdasta, suodatuksessa stabiloitunutta kalvoa altistettiin seuraaville käsittelyille:

1) 20 minuutin UV-säteilytys laitteistossa UV1

2) 20 minuutin UV-säteilytys laitteistossa UV1 titaanidioksidin läsnäollessa
3) 60 minuutin UV- säteilytys laitteistossa UV1
4) UV-säteilytys laitteistossa UV1 60 minuutin aikana titaanidioksidin läsnäollessa
5) 90 minuutin ultraäänikäsittely
6) 90 minuutin ultraäänikäsittely titaanidioksidin läsnäollessa.

Kaikissa tapauksessa TiO_2:n konsentaatio oli 1 g/L. Stabiloidun, ei-käsitellyn kalvon permeabiliteettia verrattiin saman kalvon permeabiliteettiin käsittelyn jälkeen.

8.8.2 Käsittelyssä vapautuva TOC

Kalvon tuhoutumista käsittelyajan funktiona tarkastettiin analysoimalla käsittelyssä käytetyn vesiliuoksen hiilen sisältöä. Kokeissa puhtaita, stabiloituja kalvoja käsiteltiin UV-valolla ja ultraäänellä ilman titaanidioksidia.

UV-valokäsittelyssä kalvot käsiteltiin teräksisissä kaukaloissa. Liuoksen tilavuus oli 40 ml, käsittelyaika 0, 10, 20 ja 60 minuuttia (Liite XXII, kuva 45).

Ultraäänikäsittelyssä kalvot käsiteltiin dekantterilaseissa. Liuoksen tilavuus oli 200 ml ja käsittelyaika 0, 30 ja 90 minuuttia (liite XXII, kuva 46).

Kokeissa vertailtiin myös kahden UV-laitteiston (UV1 ja UV2) vaikutusta kalvoon permeabiliteettiin. Tämän lisäksi kokeissa tarkastettiin titaanidioksidin läsnäolon vaikutusta orgaanisten aineiden määrään käsittelyliuoksessa (Liite XXII, kuva 47).

8.8.3 Kalvon rejektio

Kalvon tuhoutumista tarkastettiin myös rejektiotesteissä (Liite XXII, kuva 48). Kokeissa neljä puhdasta stabiloitua kalvoa altistettiin käsittelylle:

1) 20 minuutin UV-käsittely laitteistossa UV1

2) 60 minuutin UV-käsittely laitteistossa UV1
3) 60 minuutin UV-käsittely laitteistossa UV2
4) 90 minuutin ultraäänikäsittely.

Käsittelyn jälkeen kalvot laitettiin takaisin moduuleihin ja dekstraaniliuosta konsentraatiossa 200 ppm suodatettiin 3-kennossa. Myös ei käsiteltyjä kalvoja testattiin. Permeaattinäytteitä otettiin 30 minuutin ajan suodatuksen alusta. Näytteet analysoitiin TOC-analysaattorilla. Tulokset on esitetty Liitteessa XXII ja kuvassa 47.

8.8.4 Liattujen kalvojen käsittelyssä vapautuva TOC

Liattujen kalvojen käsittelyssä vapauttavien orgaanisten komponenttien määrää tutkittiin. Puhdasta kalvoa pidettiin ionivaihdetussa vedessä tilavuudeltaan 200 ml. Käsittelyveden orgaanisen hiilen määrää tutkittiin TOC-analysaattorilla (Liite XXII, kuva 60).

8.9 Hajotettavan komponentin mineralisoitumiskokeet

Käytettävän laitteiston ja titaanidioksidin soveltuvuutta BSA:n fotokatalyyttiseen mineralisoitumiseen tutkittiin samanlaisissa käsittelyolosuhteissa, ilman kalvoja.

Kokeissa käsiteltiin BSA:ta konsentraatiossa 1000 ppm UV-valolla UV-laitteistossa UV1, UV-laitteistossa UV2 ja ultraäänihauteessa. Kaikissa tapauksessa BSA:ta käsiteltiin sekä TiO_2:n läsnäollessa konsentraatiossa 1 g/L, että ilman katalyyttiä. Säännöllisin väliajoin otetut näytteet analysoitiin TOC-analysaattorilla.

UV-käsittely laittestossa UV1

Ensin yritettiin säteilytyttää BSA:ta samoissa kaukaloissa, joissa säteilytettiin kalvoja. Tällaisessa käsittelyssä 40 minuutin säteilytyksen jälkeen liuoksen vesi oli haihtunut melkein kokonaan.

Kaksi dekantterilasia tilavuudeltaan 100 ml täytettiin 80 millitralla BSA liuoksella konsenraatiossa 1000 ppm. On huomioitava, ettei tässä laitteistossa ole mahdollista järjestää liuoksen sekoitusta. Mahdollinen fotokatalyysi olisi todennäköisemmin tapahtunut liuoksen yläosassa, sillä se altistuu UV-valolle enemmän kuin liuoksen alaosa. Dekantterilasit laitettiin vierekkäin laitteistoon ja sätelytettiin 60 minuutin ajan. Näytteittä otettiin 20 minuutin välein ja analysoitiin TOC-analysaattorilla (Liite XXII, kuva 61).

UV-käsittely laitteistossa UV2

Työn yhteydessä kokeiltiin myös laitteiston UV2 soveltuvuutta BSA:n fotokatalyyttiseen mineralisoitumiseen. Koetta varten valmistettiin 2 litraa BSA:ta konsentraatiossa 1000 ppm. Yhteen niistä lisättiin myös titaanidioksidia konsentraatiossa 1 g/L. Liuokset säteilytettiin erikseen 60 minuuttia. Näytteet otettiin 20 minuutin välein ja analysoitiin TOC-analysaattorilla (Liite XXII, kuva 62).

Ultraäänikäsittely

Tässä kokeessa kahta liuosta tilavuudeltaan 200 ml käsiteltiin ultraäänellä 90 minuutin ajan. Dekantterilasien paikat vaihdettiin 15 minuutin välein, jotta käsittely olisi mahdollisimman samankaltaista. Näytteet otettiin 30 minuutin välein ja analysoitiin TOC-analysaattorilla (Liite XXII, kuva 63).

9 KÄYTETYT YHTÄLÖT

Kalvon permeabiliteettia (veden läpäisyä) määritettiin yhtälön 42 avulla.

$$L = \frac{\dot{m}_k}{Ap} \tag{42}$$

jossa	L	permeabiliteetti	kg/(m^2 h bar)
	$\dot{m}_k$	korjattu permeaatin massavirta	kg/h
	A	kalvon pinta-ala	m^2
	p	paine	bar

Lämpötilavaihtelujen aiheuttamat muutokset permeaatin massavirtaan korjattiin viskositeetin avulla (yhtälö 43).

$$\dot{m}_k = \dot{m}\frac{\mu_m}{\mu_v} \tag{43}$$

jossa	$\dot{m}$	permeaatin massavirta	kg/h
	μ_m	viskositeetti mittauslämpötilassa	mPas
	μ_v	viskositeetti vakiolämpötilassa	mPas

Veden viskositeetti laskettiin yhtälöllä 44.[73]

$$\mu_{m,v} = \frac{100}{2{,}1482\left[\left(T - 281{,}435\right) + \sqrt{\left(8078{,}4 + \left(T - 281{,}435\right)^2\right)}\right] - 120} \tag{44}$$

jossa	T	lämpötila	ºC

Kalvon rejektiota laskettiin yhtälöllä 45.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \tag{45}$$

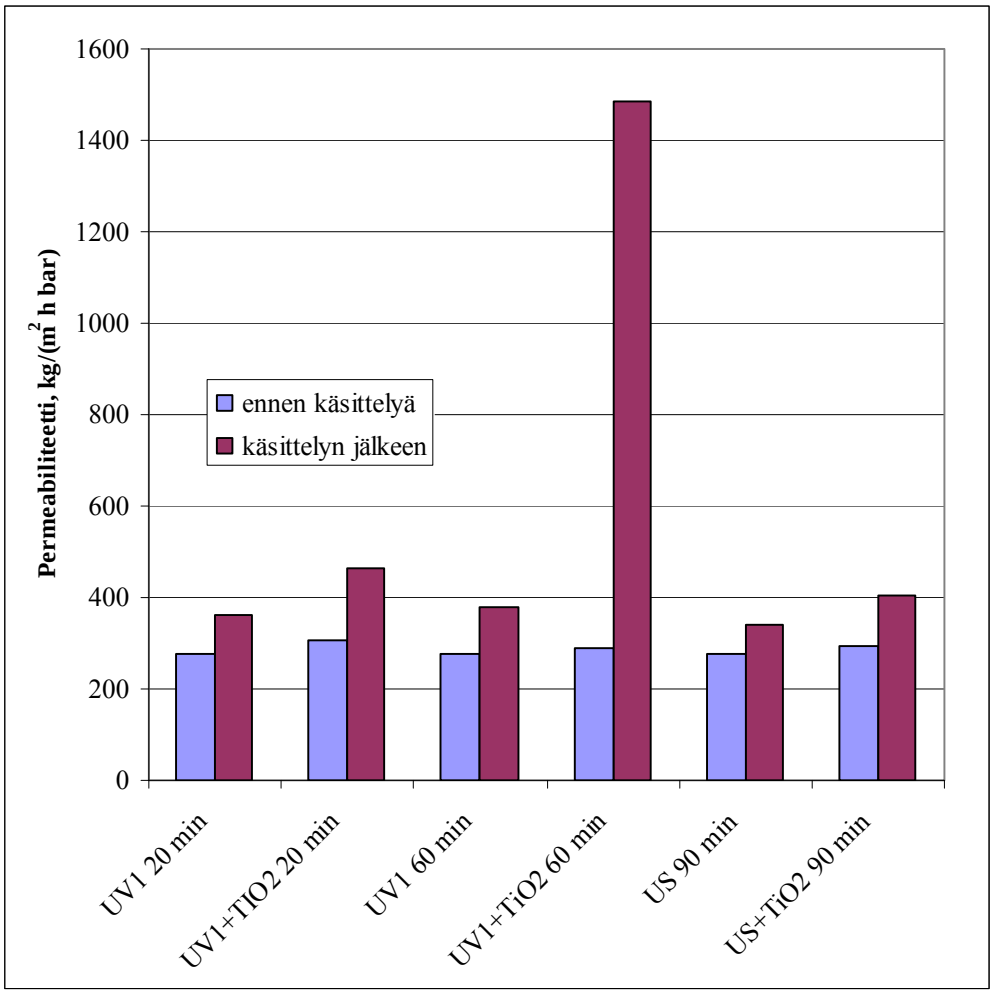
jossa	R	kalvon rejektio	%
	C_p	permeaatin kokonaishiilikonsentraatio	mg/L
	C_f	syötön kokonaishiilikonsentraatio	mg/L

10 TULOKSET JA NIIDEN KÄSITTELY

10.1 Kestävyystestien tulokset

10.1.1 Permeabiliteetti

Kalvojen permeabiliteetin muutokset käsiteltyjen jälkeen on esitetty kuvassa 44 (Liite XIX, XX, XXI).

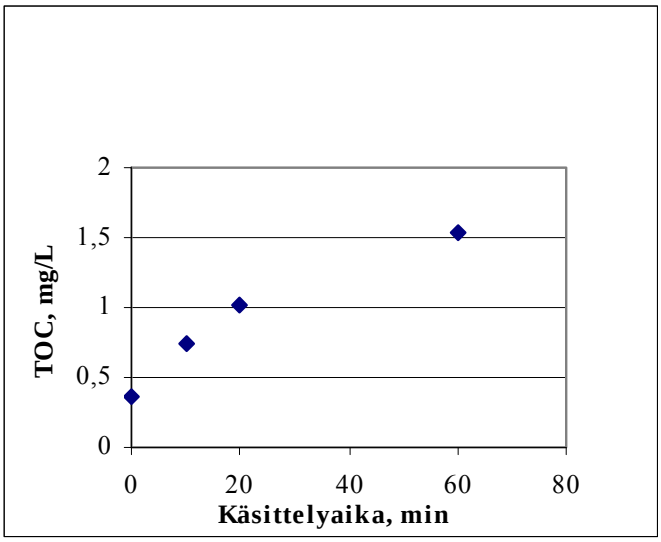


Kuva 44. UV-valo- ja ultraäänikäsittelyn vaikutus kalvon permeabiliteettiin TiO_2:n läsnäollessa.

Käsiteltyjen kalvojen permeabiliteettien muutokset suhteessa ei käsiteltyjen kalvojen permeabiliteetteihin olivat seuraavia: 1) 129 % 2) 152 % 3) 135 % 4) 515 % 5) 123 % 6) 138 %. Kuvasta 43 voidaan huomata, että UV-valo- sekä ultraäänikäsittely kasvattivat permeabiliteettia, erityisesti titaanidioksidin läsnäollessa. Kiinnostavaa on huomata, ettei 60 minuutin UV-säteilytys kasvattanut juurikaan kalvon permeabiliteettia verrattuna 20 minuuttia säteilytettyyn kalvoon, mutta TiO_2:n läsnäollessa muutos oli huomattava.

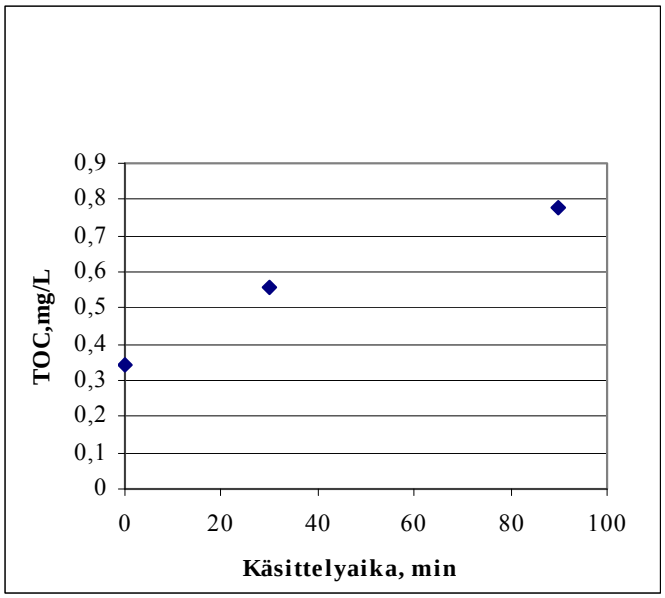
10.1.2 Käsittelyssä vapautuva TOC

Kalvosta vapautuva TOC UV-valokäsittelyssä ilman titaanidioksidia on esitetty kuvassa 45 (Liite XXII).



Kuva 45. UV-käsittelyssä (UV1) vapautuva TOC.

Kalvosta vapautuva TOC ultraäänikäsittelyssä ilman titaanidioksidia on esitetty kuvassa 46 (Liite XXII).



Kuva 46. Ultraäänikäsittelyssä vapautuva TOC.

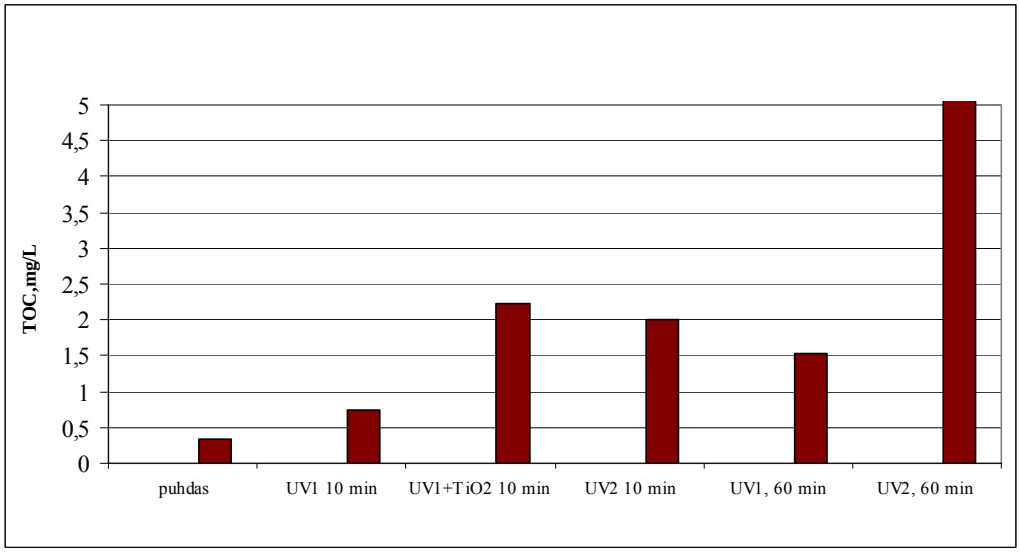
Kuvista 45 ja 46 voidaan huomata että myös puhdas kalvo vapauttaa orgaanisia komponentteja.

Sekä UV-käsittelyssä että ultraäänikäsittelyssä vapauttavien orgaanisten komponenttien määrä kasvaa ajan funktiona, siten että ilmiö on nopeampi UV-käsittelyssä. Kaikkissa tapauksissa vapauttavien orgaanisten komponenttien määrä on vähäinen.

Kuvassa 47 (Liite XXII) on esitetty kahdessa eri UV-laitteistossa käsittelyliuoksesta mitatut hiilipitoisuudet. Myös titaanidioksidin läsnäolon vaikutusta tutkittiin.

Kuvasta 47 voidaan huomata, että UV-laitteistossa UV2 orgaanisia komponentteja vapautuu suurempi määrä, varsinkin käsittelyajan ollessa 60 min (palkkia ei ole esitetty kuvassa 47 kokonaisuudessaan, sillä siinä tapauksessa muiden arvojen ero ei olisi selvä mittakaavaeron takia. Kokonaishiilen määrä kyseisessä käsittelyssä oli 49 mg/L). Eli UV-käsittely laitteistolla UV2 on tuhoisampi testattavalle kalvolle. Kuvan 47 mukaan titaanidioksidin lisääminen kasvattaa kokonaishiilen määrä käsittelyliuoksessa hieman. Toisaalta, kokonaishiilen sisältöä käsittelyliuoksessa

titaanidioksidin läsnäollessa on vaikea arvioida, sillä TiO_2 on saattanut fotokatalyyttisesti hajottaa käsittelyssä vapauttavia orgaanisia komponentteja.



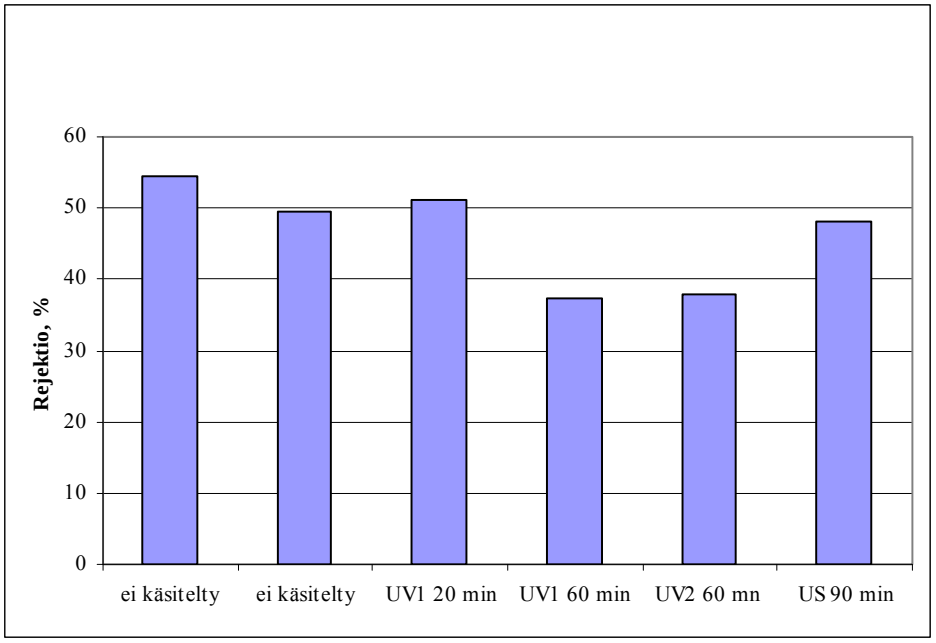
Kuva 47. Käytettyjen UV-laitteistojen vertailu.

10.1.3 Kalvon rejektio

Kalvojen rejektiot, kun niillä suodatettiin dekstraaniliuosta, on esitettu kuvassa 48 (Liite XXII).

Rejektion pieneminen osoittaa, että kalvon pidätyskyky on huonontunut, eli kalvon huokoset ovat laajentuneet. Rejektion kasvaaminen kertoo puolestaan, että kalvo pidättää enemmän suodatettavaa ainetta, eli huokoset ovat pienentyneet.

Rejektiokokeiden perusteella voidaan huomata että jopa puhtaan, ei käsitellyn kalvon rejektio vaihtelee (ensimmäisten kahden kalvon rejektioissa ero on 5 %), 20 minuutin UV-käsittely UV1 laitteistossa ja 90 minuutin ultraäänikäsittely ei muuta kalvon rejektiota merkittävästi, eli kalvo kestää kyseisiä käsittelyjä. 60 minuutin UV-käsittely sekä laitteistossa UV1 että UV2 laskivat kalvon rejektiota noin 27 % yksikköä, eli 60 minuutin UV-käsittely muuttaa kyseisen kalvon erotuskykyä.



Kuva 48. Rejektion muutos käsittelyssä.

10.2 Kalvojen likaaminen

Kalvojen likaamisessa adsorptiolla ei alentanut niiden permeabiliteettia (suodatus 1, Liite I). Samaa osoittivat suodatuksen 2 tulokset (Liite II), jossa kaukaloja liikutettiin usein adsorption aikana.

Metyleeni sinisen ja humushapon adsorptiokokeissa (Liite III) kaikkien kalvojen, mukaan lukien puhtaan kalvon, permeabiliteetin asteittaista laskua voidaan selittää kalvojen adsorptiossa tarttuneilla, mutta paineen alla irtoavilla likaavilla komponenteilla. Luultavasti tavallinen huuhtelu vesisuihkulla ei riittänyt ja ainetta irtosi korkeammassa paineessa. Adsorptiossa liatusta kalvosta irtosi väri ja tarttui muihin kalvoihin.

Öljyn adsorptio epäonnistui myös (liitteet IV, V), sillä kalvojen permeabiliteetti palasi puhtaiden kalvojen permebiliteetin tasolle kalvojen stabiloituessa suodattimessa.

Kuvissa 49 ja 50 (Liite VI, VII) on esitetty BSA:n adsorption tulokset. Kuvista huomataan, että BSA:lla käsittelyn jälkeen kaikkien kalvojen permeabiliteetit olivat laskeneet, myös puhtaan kalvon permeabiliteetti. Kaikkien kalvojen permeabiliteetit olivat lähellä toisiaan. Luultavasti adsorption jälkeen tehty kalvojen huuhtelu ei riittänyt myöskään tässä tapauksessa. Mahdollisesti myös tässä tapauksessa BSA:ta irtosi kalvoista suodatuksessa ja likasi kaikki samaan aikaan suodatettavat kalvot.

Suodatuksessa erillisessa laitteistossa 30 minuutin ajan ilmakehän paineessa kalvon likaantuminen oli vähäinen (Liite IX) ja suodatusaikaa päätettiin pidentää 90 minuuttiin.

Adsorptiotestissa, jossa BSA:ta yritettiin adsorboida kalvoon pH:ssa 4 (Liite VIII) kalvon permeabiliteetti nousi käsittelyn jälkeen, eli likaaminen ei onnistunut odotetulla tavalla.

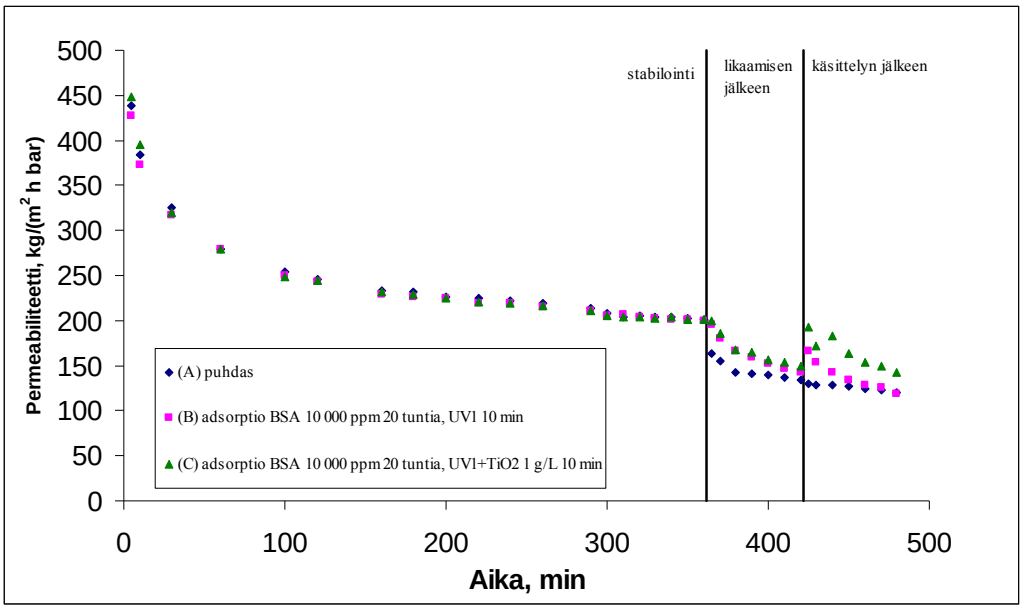
Likaamisessa kuvassa 43 esitetyllä tavalla saavutettiin noin 70 % permeabiliteetin laskun verrattuna puhtaan, stabilisoidun kalvon permeabiliteettiin.

10.3 Kalvojen puhdistus

Kalvon puhdistumista UV-valo- ja ultraäänikäsittelyssä titaanidioksidin läsnäollessa ja ilman TiO_2:a seurattiin kalvon permeabiliteetin muutoksella.

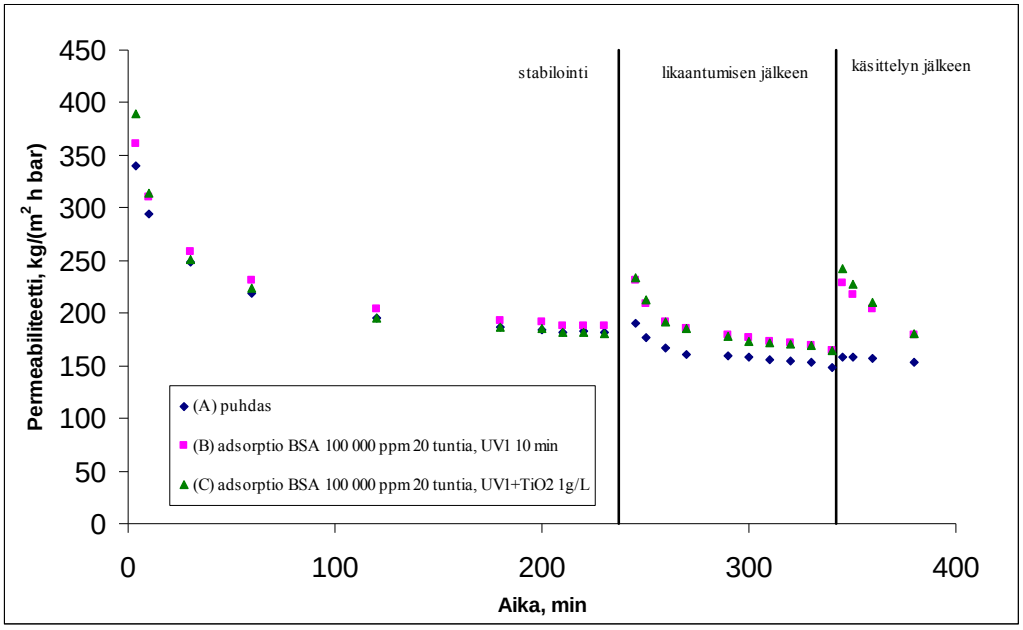
10.3.1 Liattujen kalvojen käsittely UV-valolla TiO_2:n läsnäollessa

BSA:n adsorptiolla liatut kalvot käsiteltiin UV-valolla laitteistossa UV1 titaanidioksidin läsnäollessa konsentraatiossa 1g/L ja ilman TiO_2:a. Permeabiliteettien muutokset on esitetty kuvissa 49 ja 50 (Liitteet VI, VII).



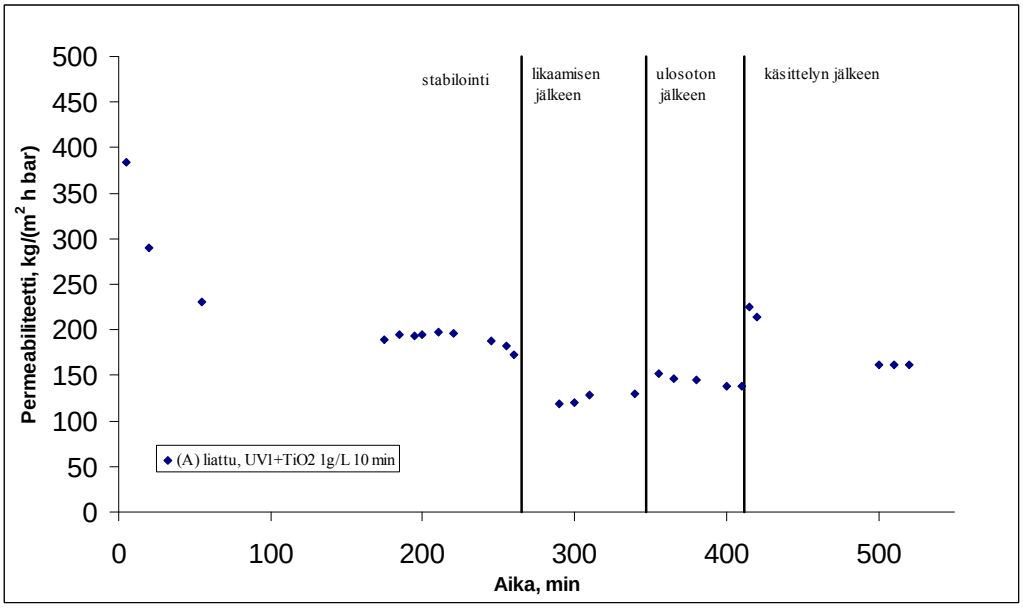
Kuva 49. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 ˚C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 4,1 m/s (Suodatus 6).

Likaamisen jälkeen kalvojen permeabiliteetit olivat: suodatuksessa 6 71 % (kalvo B) ja 74 % (kalvo C), suodatuksessa 7 91 % (kalvo B) ja 87 % :iin (kalvo C) puhtaan veden permeabiliteetista. Kuvista 49 ja 50 voidaan huomata, että myös puhtaiden kalvojen permeabiliteetti laski. Tästä voidaan päätellä että halutulla tavalla likaaminen ei onnistunut. UV-käsittelyn jälkeen suodatuksessa 6 kalvojen permeabiliteetti oli laskenut 59 (kalvo B) ja 70 %:iin (kalvo C), suodatuksessa 7 kalvojen permeabiliteetti oli taas kasvanut 99 (kalvo B) ja 95 %:iin (kalvo C). Vaikka permeabiliteetti oli kasvanut, voidaan huomata kuvasta 50, että se olisi selvästi stabilisoitunut uudestaan liattujen kalvojen tasolle tai sen alle suodatuksen jatkuessa pitemmin.



Kuva 50. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 ˚C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 4,2 m/s (Suodatus 7).

Suodatuksessa 10 (Liite X) liattua kalvoa käsiteltiin UV-valolla laitteistossa UV1 10 minuuttia TiO_2:n konsentraation ollessa 1 g/L. Permeabiliteettien muutokset käsittelyen jälkeen on esitetty kuvassa 51.

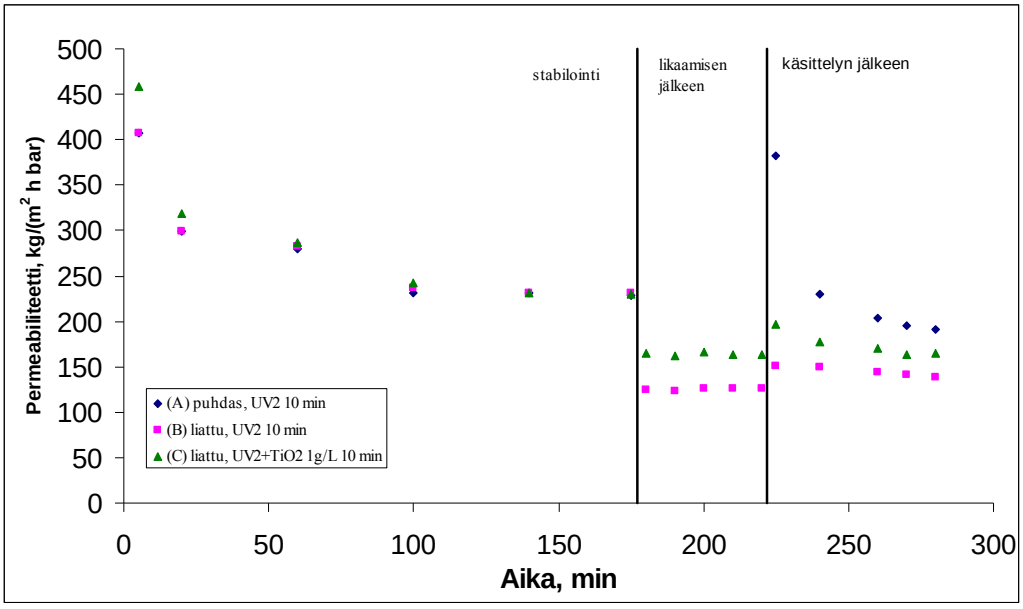


Kuva 51. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 ˚C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 2,5 m/s.

UV-käsittelyn jälkeen kalvon permeabiliteetti oli laskenut 74 %:iin likaantumisessa ja noussut 93 %:iin puhtaan kalvon permeabiliteetista. Kokeessa testattiin myös kalvon ulosoton vaikutusta moduulista. Uudestaan stabiloituneen kalvon permeabiliteetti oli 7 % korkeampi, eli ulosotolla on vaikutusta kalvon permeabiliteettiin.

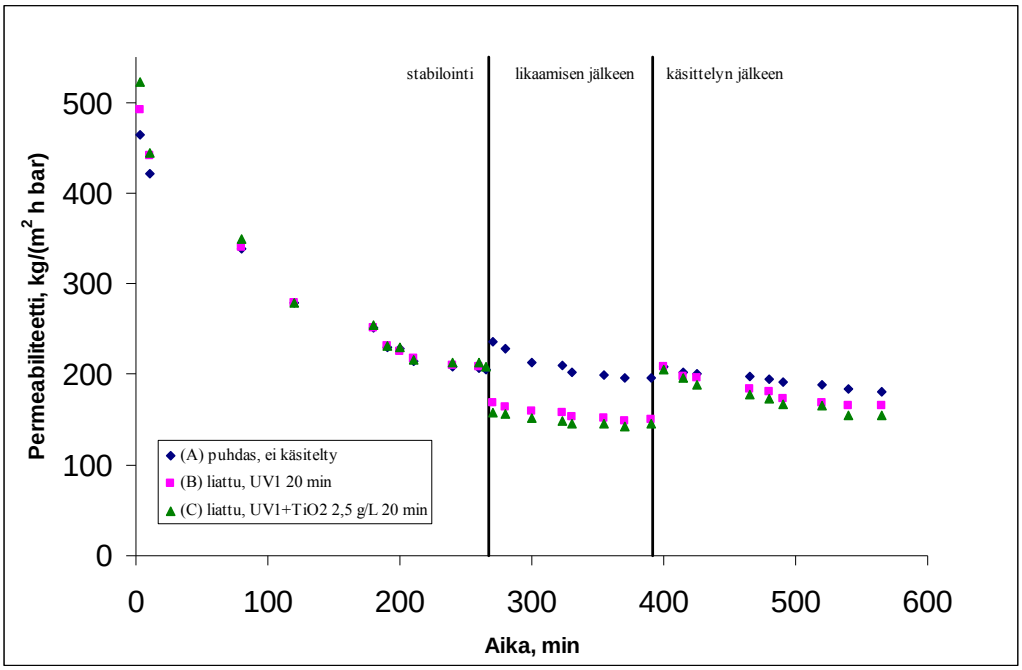
Käsittelyn vaikusta toisessa UV-valolaitteistossa UV2 kalvon permeabiliteettiin on esitetty kuvassa 52. Tässä kokeessa puhdasta kalvoa ei suodatettu kalvojen likaamisen jälkeen, ettei se likaannu. Kalvoa A käsiteltiin myös UV-valolla (Liite XVI).

Kuvasta 52 huomataan, että puhtaan kalvon permeabiliteetti ei kasva käsittelyn jälkeen, eli kalvo ei tuhoudu käsittelyajan ollessa 10 minuuttia. Myös liattujen kalvojen permeabiliteetti palaa vähittelen likaamisen jälkeen permeabiliteetin tasolle, eli kalvo ei puhdistu tällaisessa systeemissä.



Kuva 52. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 °C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 2,7 m/s.

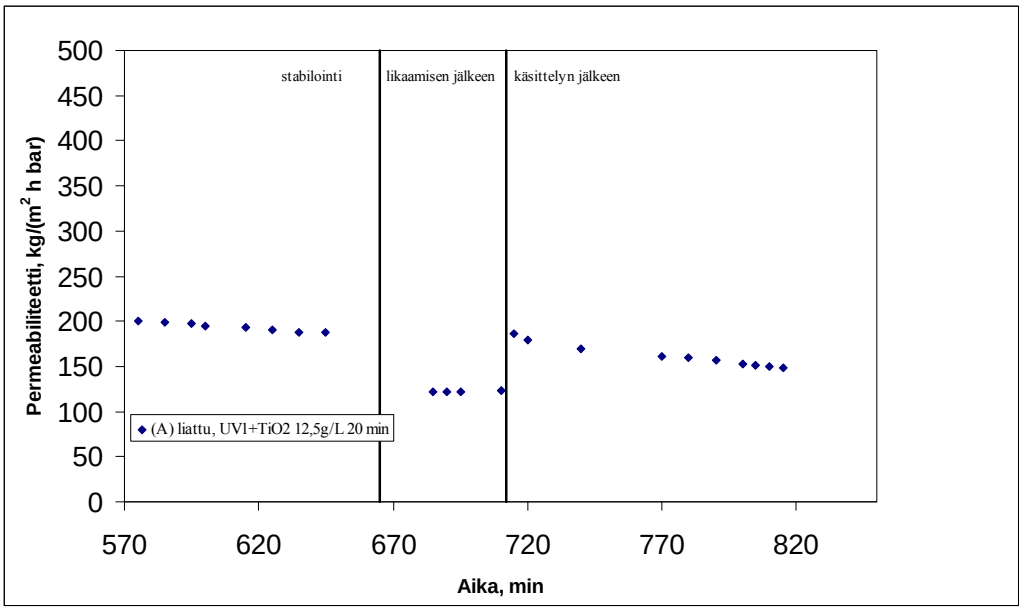
Suodatuksessa 11 (Liite XI) katalyytin konsentraatio oli 2,5 g/L ja käsittelyaikaa 20 minuuttia. Kokeissa kalvoja säteilytettiin UV-valolaitteistossa UV1. Permeabiliteettien muutokset käsittelyen jälkeen on esitetty kuvassa 53.



Kuva 53. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 ˚C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 3,4 m/s.

Kuvasta 53 nähdään, ettei kalvon puhdistamista ole saavutettu. Kokeessa liatun kalvon permebiliteetti väheni 71 %:iin puhtaan kalvon permeabiliteetista ja kasvoi 72 %:iin käsittelyn jälkeen.

Seuraavassa kokeessa titaanidioksidin konsentraatio oli 12,5 g/L. Permeabiliteettien muutokset käsittelyen jälkeen on esitetty kuvassa 54 (Liite XII).

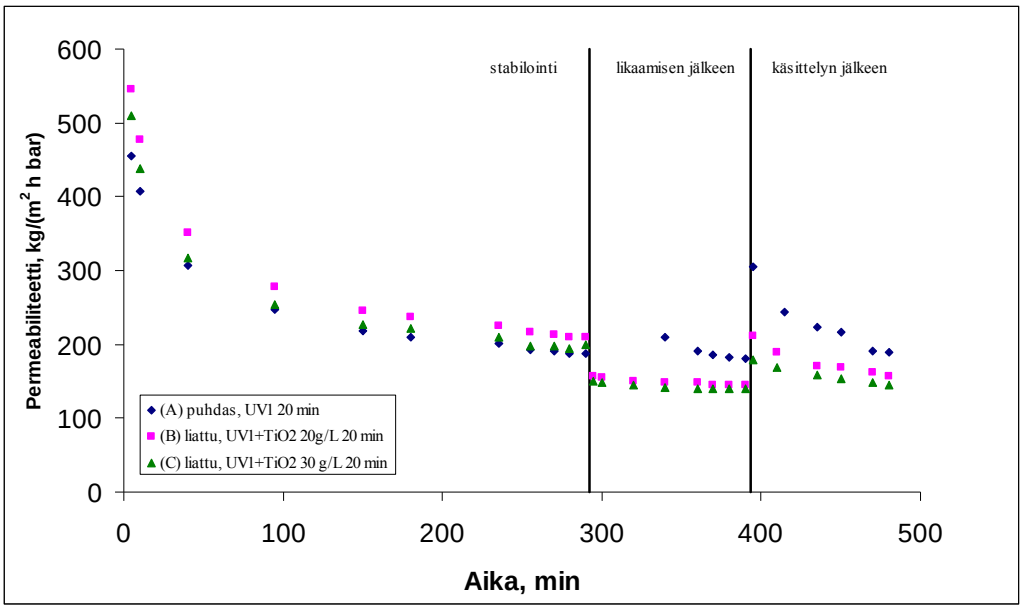


Kuva 54. Permeabiliteetin muutos kalvon stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 °C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 3,3 m/s.

Kokeessa liatun kalvon permebiliteetti pieneni 66 %:iin puhtaan kalvon permeabiliteetista ja kasvoi 79 %:iin käsittelyn jälkeen. Kuvasta voidaan huomata, että jos otetaan huomioon puhtaan kalvon permeabiliteetin vähäinen lasku suodatuksessa, kalvon permeabiliteetti palautui puhtaan kalvon tasolle. Tällainen nousu ei voinut johtua ainoastaan kalvon ulosotosta moduulista, eli kalvon puhdistumista huomataan.

Suodatuksessa 13 (Liite XIII) TiO_2:n konsentraatio oli 20 ja 30 g/L. Liattuja kalvoja käsiteltiin laitteistossa UV1. Permeabiliteettien muutokset käsittelyjen jälkeen on esitetty kuvassa 55.

Kuvasta 55 nähdään, ettei kalvon puhdistumista saavuteta. Kokeessa liatun kalvon permebiliteetti väheni molemmilla liatuilla kalvoilla 70 %:iin puhtaan kalvon permeabiliteetista ja kasvoi 75 %:iin (kalvo B) ja 79 %:iin (kalvo C) käsittelyn jälkeen.



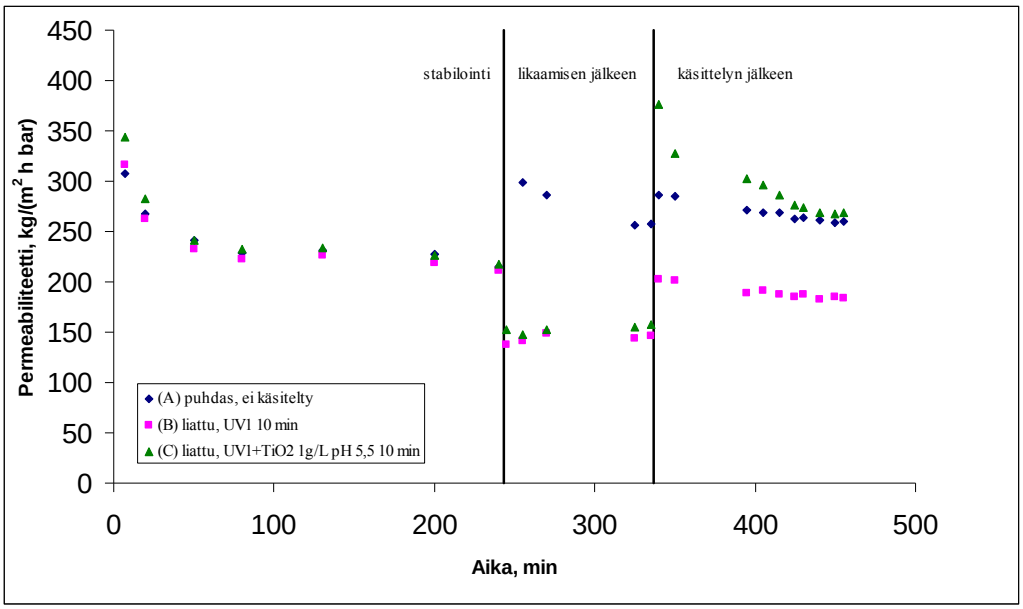
Kuva 55. Permeabiliteetin muutos kalvon stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 ˚C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 3,1 m/s.

Näiden kokeiden perusteella voidaan päätellä, että korkeat titaanidioksidin konsentraatiot eivät edistä fotokatalyysia.

UV-käsittely pH:ssa 5,5

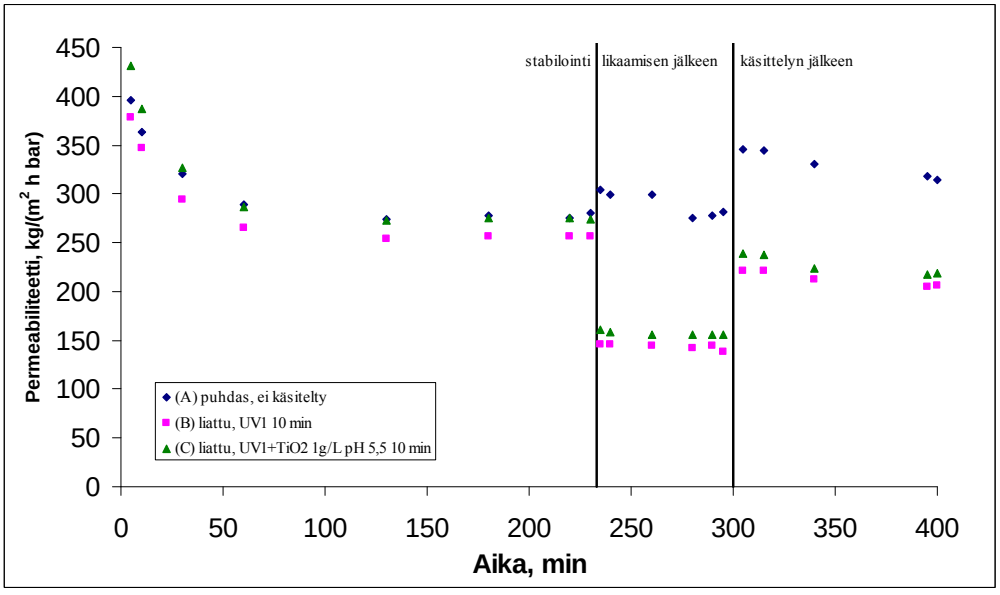
Suodatuksessa 20 (Liite XIV) titaanidioksidisuspension pH:ta oli säädetty arvoon 5,5. Permeabiliteettien muutokset käsittelyjen jälkeen on esitetty kuvassa 56.

Kyseisessä kokeessa kalvojen likaantumisprosenttia ja puhdistettavuusprosenttia on vaikea arvioida, sillä tässä syöttönopeudessa kalvot stabiloituvat uudestaan paljon korkeammalle permeabiliteetin tasolle. Tuloksista voidaan kuitenkin sanoa että kalvon C permeabiliteetti nousi puhtaan kalvon permeabiliteetin tasolle.



Kuva 56. Permeabiliteetin muutos kalvon stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 °C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 6,7 m/s.

Suodatuksen 15 (Liite XV) mukainen toistokoe kuitenkin osoitti että edellinen tulos oli luultavasti virheellinen (kuva 57).

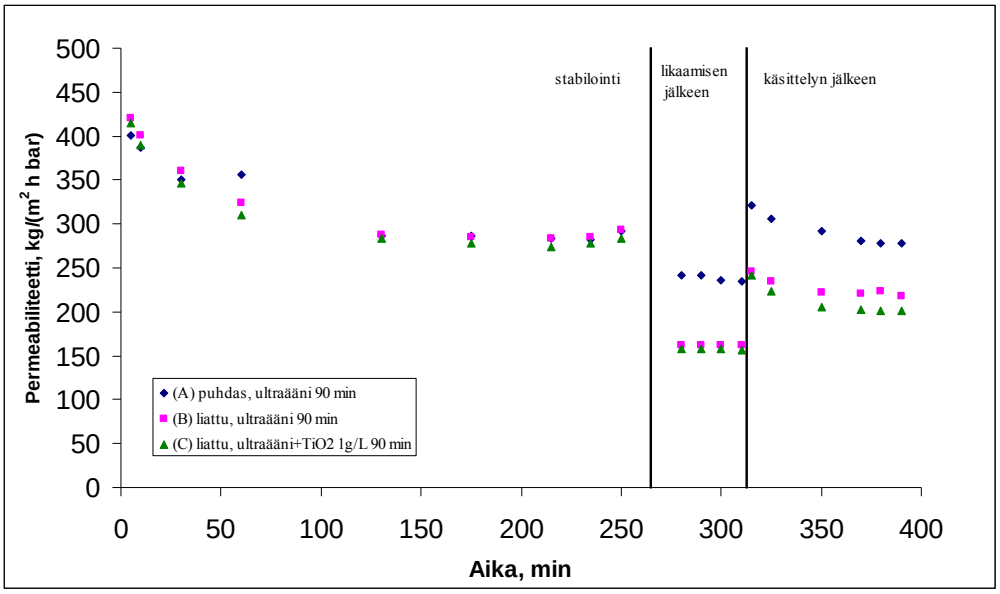


Kuva 57. Permeabiliteetin muutos kalvon stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 °C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 7,5 m/s.

Toistokokeen tuloksista huomataan, ettei kalvojen B ja C välillä ole huomattava eroa. UV-käsittely TiO_2:n läsnäollessa ei palauttanut liatun kalvon permeabiliteettia puhtaan kalvon tasolle.

10.3.2 Liattujen kalvojen käsittely ultraäänellä TiO_2:n läsnäollessa

Työssä kokeiltiin myös ultraäänen ja titaanidioksidin rinnakkaista soveltuvuutta kalvon puhdistukseen. TiO_2:n konsentraatio kokeessa oli 1 g/L. Permeabiliteettien muutokset käsittelyen jälkeen on esitetty kuvassa 58 (Liite XVII).

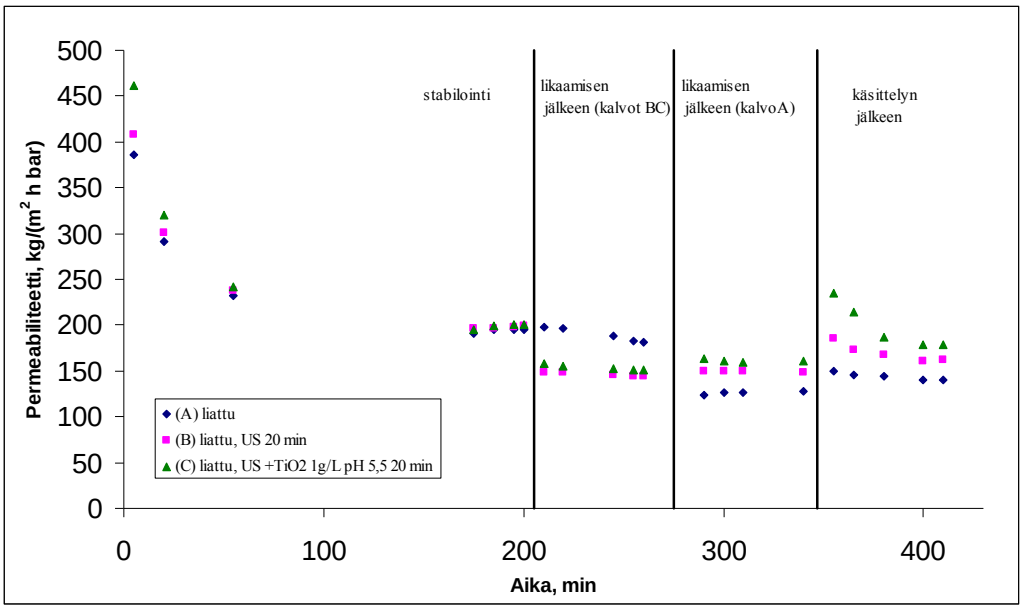


Kuva 58. Permeabiliteetin muutos kalvon stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 ˚C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 8,0 m/s.

Kuvasta 58 voidaan havaita, ettei ultraäänikäsittely TiO_2:n läsnäollessa parantanut kalvon permeabiliteettia. Pelkällä ultraäänellä käsittellyn kalvon permeabiliteetti oli jopa hieman korkeampi, kuin kalvolla, joka oli käsitelty TiO_2:n läsnäollessa.

Ultraäänikäsittely pH:ssa 5,5.

Titaanidioksidin pH:n säätämistä arvoon 5,5 kokeltiin myös ultraäänikäsittelyssä. Permeabiliteettien muutokset käsittelyen jälkeen on esitetty kuvassa 59 (Liite XVIII).



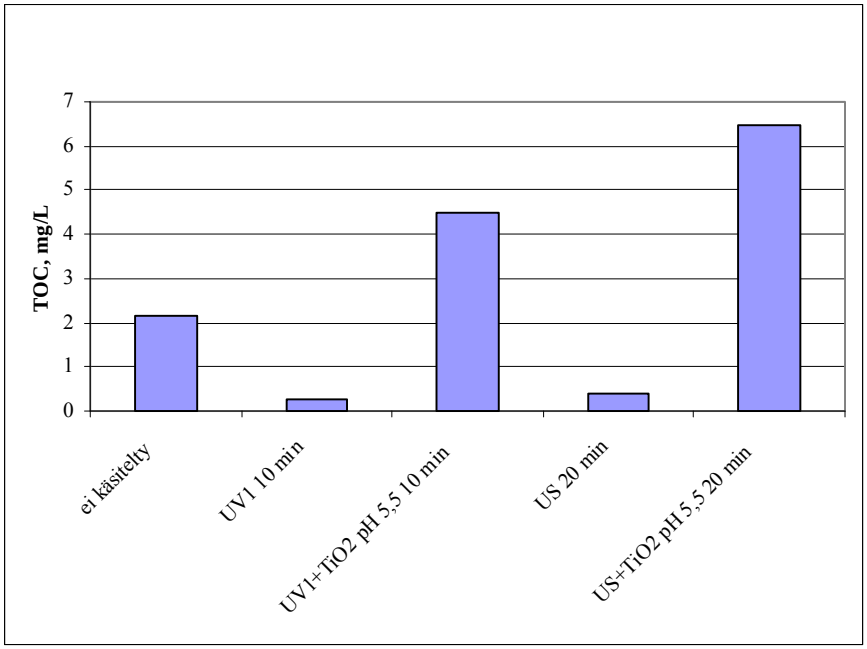
Kuva 59. Permeabiliteetin muutos kalvon stabilointipisteeseen saakka, sekä likaamisen ja käsittelyn jälkeen. Suodatuslämpötila oli 22,4 ˚C, paine 1,1 baaria, veden syöttönopeus 2,5 m/s.

Kyseisessä kokeessa liattujen kalvojen B ja C permeabiliteetti oli laskenut 72 ja 76 %:iin ja käsittelyjen jälkeen noussut 81 ja 89 %:iin, eli jonkunlaista kalvon puhdistumista huomataan, myös jos otetaan ulosoton vaikutuksen huomioon.

10.3.3 Liattujen kalvojen käsittelyssä vapautuva TOC

Liattujen kalvojen käsittelyveden orgaanisen hiilen määrää on esitetty kuvassa 60 (Liite XXII).

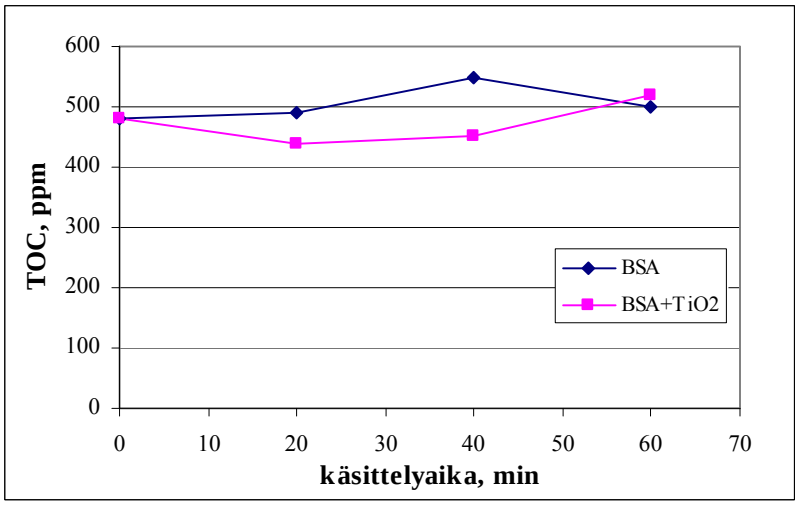
Kuvasta 60 huomataan, että myös käsittelemätön (likaamisen jälkeen kalvoa suodatettiin vedellä noin 1,5 tuntia) kalvo vapauttaa orgaanisia komponentteja. On myös selvästi havaittavissa se että TiO_2:n läsnäollessa hiiltä sisältäviä komponentteja vapautuu enemmän kuin pelkässä UV-valo- tai ultraäänikäsittelyssä, eli menetelmä voisi toimia.



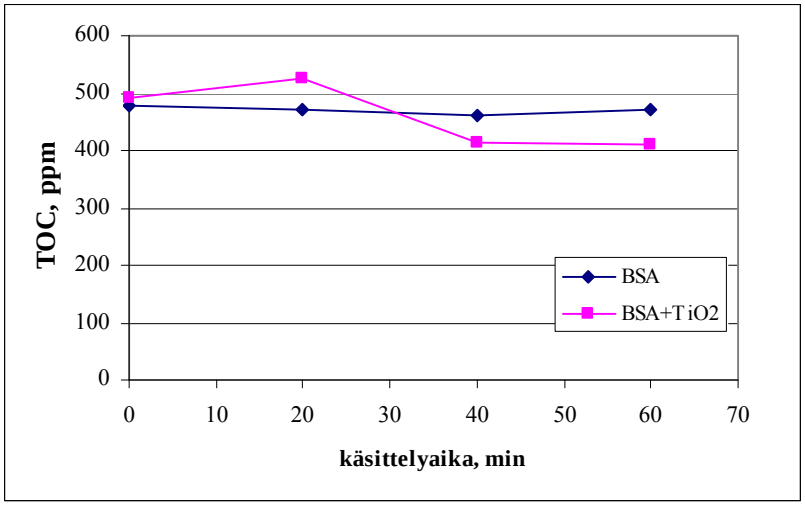
Kuva 60. Käsittelyssä liattujen kalvojen vapautuva kokonaishiili.

10.4 Hajotettavan komponentin mineralisoitumiskokeet

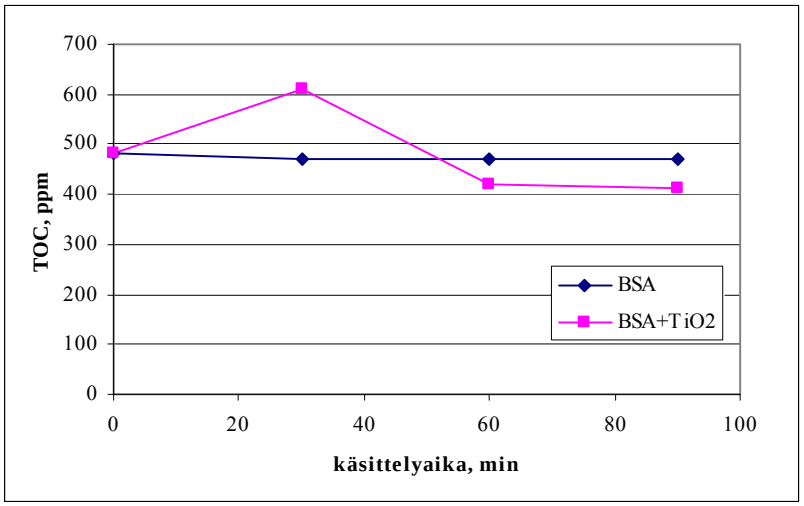
Kokonaishiilen (TOC) konsentraation muutos käsitelyssä käytetyssä laitteistossa voidaan seurata kuvista 61 - 63 (Liite XXII).



Kuva 61 Kokonaishiilen konsentraation muutos UV-valokäsittelyssä laitteistossa UV1.



Kuva 62. Kokonaishiilen konsentraation muutos UV-valokäsittelyssä UV-laitteistossa UV2.



Kuva 63. Kokonaishiilen konsentraation muutos ultraäänikäsittelyssä.

Kuvista 61 - 63 huomataan, että kokonaishiilen määrä ei pienene olennaisesti käsittelyjen aikana, eli järjestelmät eivät sovi BSA:n täydelliseen mineraalisointiin.

11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksen perusteella UV-valokäsittelyä ja ultraäänikäsittelyä titaanidioksidin läsnäollessa ei voida soveltaa tarkistettavan PVDF-kalvon puhdistukseen, ainakaan testeissä käytetyissä olosuhteissa, sillä kalvo ei kestä pitkiä käsittelyaikoja.

Kalvon permeabiliteetti, rejektio ja vapautuvien orgaanisten komponenttien määrä muuttui UV-valokäsittelyssä ja erityisesti TiO_2:n läsnäollessa. Nämä havainnot osoittavat, että kalvo muuttui käsittelyssä. Kyseinen kalvo ei muuttunut ominaisuuksiltaan olennaisesti 20 minuutin pituisessa UV-käsittelyssä eikä 90 minuutin pituisessa ultraäänikäsittelyssä.

Parhaiseen kalvon puhdistumiseen päästiin kalvon käsittelyssä 20 minuutin ajan laitteistossa UV1 TiO_2:n konsentraatiossa 12,5 g/L. Konsentraation kasvattaminen ei parantanut järjestelmän tehokkuutta.

Puhdistumisefektiä huomattiin myös ultraäänikäsittelyssä TiO_2:n suspension pH:n ollessa 5,5.

Kalvoa likaavaksi aineeksi valittu BSA ei mineralisoitunut koejärjestelmässä ilman TiO_2:a eikä myöskään titaanidioksidin läsnäollessa, sillä TOC-analyysin perusteella orgaanisen hiilen määrä ei pienentynyt.

KIRJALLISUUS

1 Marianne Nystrom, Huihua Zhu , Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods. *Journal of Membrane Science* **131** (1997), 195.

2 C. J. Shorrock, M.R. Bird, Membrane cleaning: chemically enhanced removal of deposits formed during yeast cell, Trans ICheme, Vol 76, Part C, Institution of chemical Engineers, *University of Bath, Bath, UK* Mach 1998.

3 Raffaele Molinari, Leonardo Palmisano, Enrico Drioli, Mario Schiavello, Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. *Journal of Membrane Science* **206** (2002), 399.

4 O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32** (2004), 33.

5 Tae-Hyun Bae, Tae-Moon Tak, Preparation of TiO_2 self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system. *Journal of Membrane Science* **266** (2005), 1.

6 Andrew Mills, Stephen Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** (1997), 1.

7 H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001), 1839.

8 Debabrata Chatterjee, Shimanti Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology* C: Photochemistry Reviews **6** (2005), 186.

9 Wen Yu Wang, Young Ku, Effects of solution pH and UV irradiation on the streaming potential of the titanium dioxide membranes. *Journal of Membrane Science* **282** (2006), 342.

10 L.B. Khalil, M.W. Rophael, W.E. Mourad, The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **36** (2002), 125.

11 J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat Guillard, Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* **146** (2007), 624.

12 Xianhuai Huang, Marlen Leal, Qilin Li, Degradation of natural organic matter by TiO^2 photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. *Water research* **42** (2008), 1142.

13 Sandra Parra, Sarmiza Elena Stanca, Isabel Guasaquillo, K. Ravindranathan Thampi, Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO_2. *Applied Catalysis B: Environmental* **51** (2004), 107-116.

14 S.S. Madaeni, N. Ghaemi, Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO2 particles under UV irradiation. *Journal of Membrane Science* **303** (2007), 221.

15 Valter Maurino, Claudio Minero, Ezio Pelizzetti, Marco Vincenti, Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151** (1999), 329.

16 Roberta L. Ziolli, Wilson F. Jardim, Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO_2. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **147** (2002), 205.

17 N.N. Rao, A.K. Dubey, S. Mohanty, P. Khare, R. Jain, S.N. Kaul, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetics, intermediates and biodegradability. *Journal of Hazardous Materials* **B 101** (2003), 301.

18 Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry* **Reviews 1** (2000), 1.

19 Akira Fujishima, Xintong Zhang, Titanium dioxide photocatalysis:present situation and future approaches. *Chimie* **9** (2006), 750.

20 Kaishu Guan, Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO_2/SiO_2 films. *Surface & Coatings Technology* **191** (2005), 155.

21 Jun Wang, Yuefeng Jiang, Zhaohong Zhang, Xiangdong Zhang, Teng Ma, Guan Zhang, Gang Zhao, Peng Zhang, Ying Li. Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO_2 catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO_2 powders. *Ultrasonics Sonochemistry* **14** (2007), 545.

22 Jun Wang, Zhijun Pan, Zhaohong Zhang, Xiangdong Zhang, Fuyu Wen, Teng Ma, Yuefeng Jiang, Lei Wang, Liang Xu, Pingli Kang, Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities. *Ultrasonics Sonochemistry* **13** (2006), 493.

23 Jun Yano, Jun-ichi Matsuura, Hiroki Ohura, Sumio Yamasaki, Complete mineralization of propyzamide in aqueous solution containing TiO_2 particles and H_2O_2 by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waves. *Ultrasonics Sonochemistry* **12** (2005), 197.

24 Sze Sze Chin, Ken Chiang, Anthony Gordon Fane, The stability of polymeric membranes in a TiO_2 photocatalysis process. *Journal of Membrane Science* **275** (2006), 202.

25 H.K. Shon, S. Phuntsho, S. Vigneswaran, Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment. *Desalination* **225** (2008), 235.

26 Zs. Geretovszky, B. Hopp, I. Bertoti, I.W. Boyd, Photodegradation of polycarbonate under narrow band irradiation at 172 nm. *Applied Surface Science* **186** (2002), 85.

27 Tae-Hyun Baea, In-Chul Kimb, Tae-Moon Tak, Preparation and characterization of fouling-resistant TiO_2 self-assembled nanocomposite membranes. *Journal of Membrane Science* **275** (2006), 1.

28 P. Fernandez, J. Blancoa, S. Malatoa, F.J. de las Nieves, Application of the colloidal stability of TiO_2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research* **37** (2003), 3180.

29 V. Nadtochenko, N. Denisov, O. Sarkisov, D. Gumy, C. Pulgarin, J. Kiwi, Laser kinetic spectroscopy of the interfacial charge transfer between membrane cell walls of *E. coli* and TiO_2. Journal *of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181** (2006), 401.

30 De Lasa Hugo, Ibrahim Hadeel, Photocatalytic reactor and method for destruction of organic air-borne pollutants, U.S. Patent No 6752957, June 22, 2004, http://www.freepatentsonline.com/6752957.html.

31 Sung Ho Kim, Seung-Yeop Kwak, Byeong-Hyeok Sohn, Tai Hyun Park, Design of TiO_2 nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science* **211** (2003), 157.

32 Jun Wang, Wei Sun, Zhaohong Zhang, Zhiqiang Xing, Rui Xu, Ronghe Li,Ying Li, Xiangdong Zhang, Treatment of nano-sized rutile phase TiO_2 powder under ultrasonic irradiation in hydrogen peroxide solution and investigation of its sonocatalytic activity. *Ultrasonics Sonochemistry* **15** (2008), 301.

33 D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh b, M.C. Thurnauer, Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO_2 by EPR. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **150** (2006), 155.

34 Hajime Goto, Yasushi Hanada, Teruhisa Ohno, and Michio Matsumura, Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO_2 particles. *Journal of Catalysis* **225** (2004), 223.

35 Teruhisa Ohno, Kojiro Tokieda, Suguru Higashida, Michio Matsumura, Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General* **244** (2003), 383.

36 Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* **42** (2003), 319.

37 Yoshiyuki Koizumi, Masahito Taya, Kinetic evaluation of biocidal activity of titanium dioxide against phage MS2 considering interaction between the phage and photocatalyst particles, *Biochemical Engineering Journal* **12** (2002), 107.

38 Jian Chen, Lela Eberlein, Cooper H. Langford, Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO_2 supported on a zeolite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148** (2002), 183.

39 Chantal Guillard, Hinda Lachheb, Ammar Houas, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Jean-Marie Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **158** (2003), 27.

40 Antoine Lair, Corinne Ferronato, Jean-Marc Chovelon, Jean-Marie Herrmann, Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **193** (2008), 193.

41 Antoine Piscopo, Didier Robert, Jean Victor Weber, Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds Part I. Effect on the benzamide and *para*-hydroxybenzoic acid in TiO_2 aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* **35** (2001), 117.

42 H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of $Ti0_2$ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** (1997), 37.

43 Jianfeng Fu, Min Ji, Zheng Wang, Luonan Jin, Dingnian An A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalys. *Journal of Hazardous Materials* **B131** (2006), 238.

44 Y. Wangim, CH-S. Hongi, TiO_2-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O_2. *Wat. Res*. **34** (2000), 2791.

45 W. Chu, W.K.Choy, T.Y. So, The effect of solution pH and peroxide in the TiO_2 induced photocatalysis of chlorinated aniline. *Journal of Hazardous Materials* **141** (2007), 86.

46 R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di Paola, V. Loddo,L. Palmisano, M. Schiavello, Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catalysis Today* **55** (2000), 71.

47 Pierre Le-Clech, Eun-Kyung Lee, Vicki Chen, Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters, *Water research* **40** (2006), 323.

48 Yanan Yang, Peng Wang, Preparation and characterizations of a new PS/TiO_2 hybrid membranes by sol–gel process. *Polymer* **47** (2006), 2683.

49 N. Peilland, M. Hoffmann, Development and Optimization of a $Ti0_2$-Coated FiberiOptic Cable Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. *Environ. Sci. Techno.* **29** (1995), 2974.

50 Anne Danion, Jean Disdier, Chantal Guillard, Fethi Abdelmalek, Nicole Jaffrezic-Renault, Characterization and study of a single-TiO_2-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* **52** (2004), 213.

51 Seung Joon Lee, Sang Woo Han, Minjoong Yoon, Kwan Kim, Adsorption characteristics of 4-dimethylaminobenzoic acid on silver and titania: diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy* **24** (2000), 265.

52 Isabelle Masselin, Xavier Chasseray, Laurence Durand-Bourlier, Effect of sonication on polymeric membranes. *Journal of Membrane Science* **181** (2001), 213.

53 I. Hoffmann, M. Hoffmann, Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology. *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997), 2237.

54 Lev Davydov, Ettireddy P. Reddy, Paul France, Panagiotis G. Smirniotis, Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO_2 powders. *Applied Catalysis B: Environmental* **32** (2001), 95.

55 Toru Tuziuti, Shin-ichi Hatanaka, Kyuichi Yasui, Teruyuki Kozuka, Hideto Mitome, Influence of dissolved oxygen content on multibubble sonoluminescence with ambient-pressure reduction. *Ultrasonics* **40** (2002), 651.

56 A. Sanjuaa, G. Aguirre, M. Alvaro H. Garcia, 2,4,6,- triphenylpyrylium ion encapsulated within y zeolite as photocatalyst for the degradation of methyl parathion. *Wat. Res.* **34** (2000), 320.

57 Xiao-li Wang, Xiu-fen Li, Xue-qi Fu, Rui Chen, Bo Gao, Effect of ultrasound irradiation on polymeric microfiltration membranes. *Desalination* **175** (2005), 187.

58 Xijun Chai, Takaomi Kobayashi, Nobuyuki Fujii, Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment. *Separation and Purification Technology* **15** (1999), 139.

59 Takaomi Kobayashi, Tsuyoshi Kobayashi, Yoho Hosaka, Nobuyuki Fujii, Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments. *Ultrasonics* **41** (2003), 185.

60 Philippe Theron, Pierre Pichat, Chantal Guillard, Christian Petrier, Thierry Chopin, Degradation of phenyltrifluoromethylketone in water

by separate or simultaneous use of TiO_2 photocatalysis and 30 or 515 kHz ultrasound, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **1** (1999), 4663.

61 Yifang Lu, Nicolas Riyanto, Linda K. Weavers, Sonolysis of synthetic sediment particles: particle characteristics affecting particle dissolution and size reduction. *Ultrasonics Sonochemistry* **9** (2002), 181.

62 Marta Mrowetz, Carlo Pirola, Elena Selli, Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO_2. *Ultrasonics Sonochemistry* **10** (2003), 247.

63 Irfan Z. Shirgaonkar, Aniruddha B. Pandit, Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2,4,6-trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry* **5** (1998), 53.

64 Jing Shang, Yongfa Zhu, Yaoguo Du, and Zili Xu, Comparative Studies on the Deactivation and Regeneration of TiO_2 Nanoparticles inThree Photocatalytic Oxidation Systems: C_7H_{16}, SO_2, and C_7H_{16}-SO_2. *Journal of Solid State Chemistry* **166** (2002), 395.

65 Alexandre V. Vorontsov, Evgueni N. Savinov, Claude Lion, Panagiotis G. Smirniotis ,TiO_2 reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* **44** (2003), 25.

66 Wikipedian haku, http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylidene_fluoride, 20.08.2008.

67 S. Åkermana, P. Viinikka, B. Svarfvar, K. Järvinen, K. Kontturi, J. Näsman A. Urtti , P. Paronen, Transport of drugs across porous ion exchange membranes. *Journal of Controlled Release* **50** (1998), 153.

68 Lihua Fan, John L. Harris, Felicity A. Roddick, Nic A. Booker, Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of mikrofiltration membranes, *Water Reseach* **35** (2001), 4455.

69 M.G. Buonomenna, P.Macchi, M. Davoli, E. Davoli, Poly(vinyliden fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties. *European Polymer Journal* **43** (2007), 1557.

70 Operating Manual Q-Sun Xenon Test Chamber, Q-Panel Lab Products, USA.

71 Sema Salgin, Serpil Takaç, Tunçer H.Özdamar, Adsorption of bovine albumin on polyether interaction energy membranes: Determination of interfacial interaction energy and effective diffusion coefficient. *Journal*

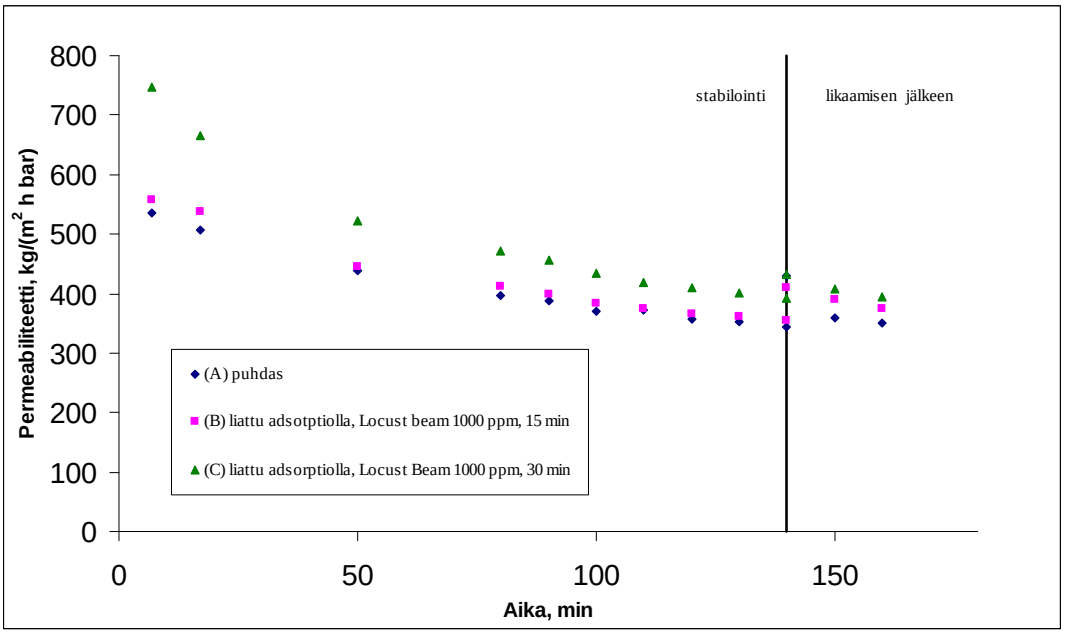
of Membrane Science **278** (2006), 251.

72 Turkan Kopac, Kadriye Bozgeyik, Julide Yener, Effect of pH and temperature on the adsorption of bovine serum albumin onto titanium dioxide. *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects* **322** (2008), 19.

73 Coulson J.M. Richardson, J.F.Backhurst J.R., Haker J.H. 1999. Coulson Richardson's Chemical Engineering. Vol I. 6.painos. s 795.

Taulukko I. Suodatus 1. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 6,9 m/s. Kalvoja B ja C liattiin adsorptiolla teräksisissä kaukaloissa 15 ja 30 minuutin ajan likaavan aineen ollessa polysakkaridi *Locust beam* konsentraatiossa 1000 ppm. Likaaminen suoritettiin 130 minuutin kuluttua suodatuksen alusta.

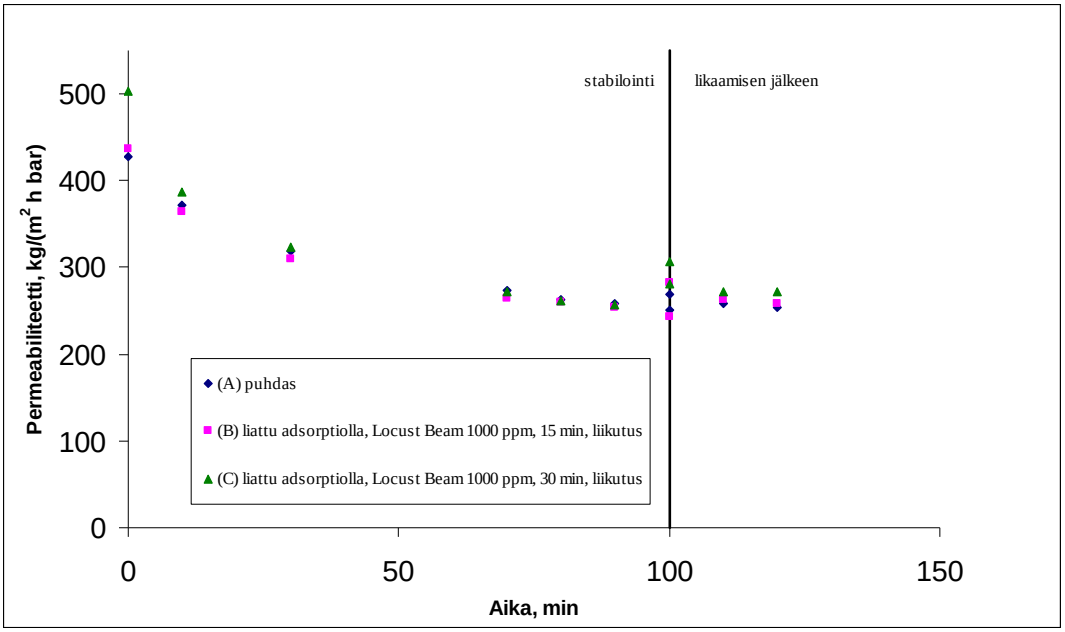
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
7	21,3	42,2	43,9	58,9	0,97015	42,9	44,6	59,9	1,045	535	557	747
17	21,3	40,0	42,4	52,5	0,97015	40,7	43,1	53,4	1,045	508	538	666
50	21,3	34,5	35,1	41,2	0,97015	35,1	35,7	41,9	1,045	438	445	523
80	21,3	31,2	32,4	37,2	0,97015	31,7	32,9	37,8	1,045	396	411	472
90	21,3	30,5	31,5	36,0	0,97015	31,0	32,0	36,6	1,045	387	400	457
100	22,2	29,8	30,9	34,9	0,95014	29,7	30,8	34,7	1,045	370	384	434
110	22,2	30,0	30,2	33,7	0,95014	29,9	30,1	33,6	1,045	373	375	419
120	22,2	28,8	29,5	33,0	0,95014	28,7	29,4	32,9	1,045	358	367	410
130	22,2	28,3	29,1	32,2	0,95014	28,2	29,0	32,1	1,045	352	362	400
140	22,2	27,7	28,6	31,6	0,95014	27,6	28,5	31,5	1,045	344	355	393
140	22,4	34,7	33,1	35,0	0,94546	34,4	32,8	34,7	1,045	429	409	433
150	22,4	29,1	31,5	33,0	0,94546	28,8	31,2	32,7	1,045	360	390	408
160	22,4	28,4	30,3	31,9	0,94546	28,1	30,0	31,6	1,045	351	375	394



Kuva 1. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko II. Suodatus 2. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 6,9 m/s. Kalvoja B ja C liattiin adsorptiolla teräksisissä kaukaloissa 15 ja 30 minuutin ajan likaavan aineen ollessa polysakkaridi *Locust beam* konsentraatiossa 1000 ppm. Kaukaloja kellutettiin 5 minuutin välein. Likaaminen suoritettiin 100 minuutin kuluttua suodatuksen alusta.

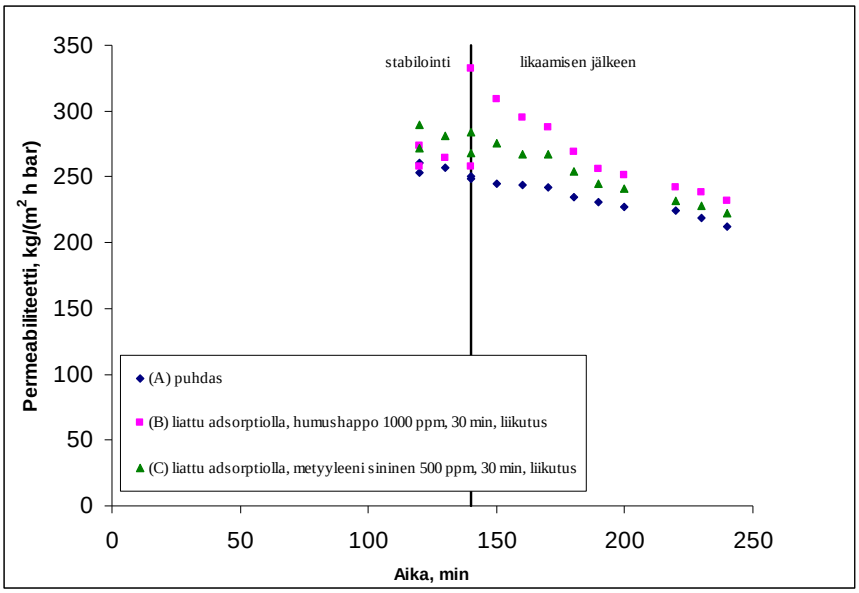
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
0	20,9	33,7	34,4	39,6	0,97947	34,6	35,3	40,6	1,055	428	436	503
10	20,9	29,3	28,7	30,5	0,97947	30,1	29,5	31,3	1,055	372	364	387
30	20,9	25,1	24,4	25,5	0,97947	25,8	25,0	26,2	1,055	319	309	324
70	20,9	21,5	20,8	21,4	0,97947	22,1	21,4	22,0	1,055	273	264	272
80	20,9	20,7	20,5	21,1	0,97947	21,2	21,0	21,1	1,055	263	260	261
90	20,9	20,4	20	20,6	0,97947	20,9	20,5	20,7	1,055	259	254	256
100	22,3	20,2	19,6	20,2	0,94880	20,1	19,5	24,6	1,045	251	243	307
100	22,3	21,7	22,8	24,7	0,94880	21,6	22,7	22,6	1,045	269	283	282
110	22,3	20,8	21,2	22,7	0,94880	20,7	21,1	21,8	1,045	258	263	272
120	22,3	20,4	20,8	21,9	0,94880	20,3	20,7	21,8	1,045	253	258	272



Kuva 2. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko III. Suodatus 3. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 4,4 m/s. Kalvoja B ja C liattiin adsorptiolla teräksisissä kaukaloissa 30 minuutin ajan, likaavien aineiden ollessa humushappo ja metyleeni sininen konsentraatiossa 1000 ja 500 ppm. Kaukaloja kellutettiin 5 minuutin välein. Likaaminen suoritettiin 140 minuutin kuluttua suodatuksen alusta.

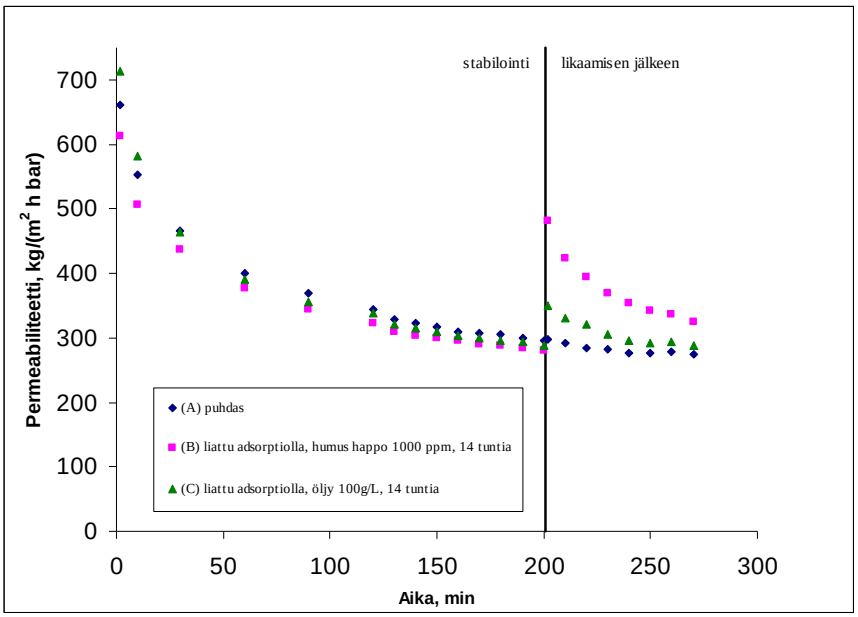
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
120	21,4	20,7	21,7	23	0,96761	21,0	22,0	23,3	1,050	261	273	290
130	21,4	20,4	21	22,3	0,96761	20,7	21,3	22,6	1,050	257	266	281
140	21,4	19,9	20,5	21,3	0,96761	20,2	20,8	21,6	1,050	251	258	268
140	21,9	19,7	26,3	22,5	0,95576	19,7	26,3	22,5	1,035	249	332	284
150	21,9	19,4	24,5	21,8	0,95576	19,4	24,5	21,8	1,040	245	309	275
160	21,9	19,3	23,4	21,2	0,95576	19,3	23,4	21,2	1,040	244	295	268
170	21,9	19,2	22,8	21,2	0,95576	19,2	22,8	21,2	1,040	242	288	268
180	21,9	18,6	21,3	20,1	0,95576	18,6	21,3	20,1	1,040	235	269	254
190	21,9	18,3	20,3	19,4	0,95576	18,3	20,3	19,4	1,040	231	256	245
200	21,9	18,0	19,9	19,1	0,95576	18,0	19,9	19,1	1,040	227	251	241
220	21,9	17,8	19,2	18,4	0,95576	17,8	19,2	18,4	1,040	225	242	232
230	23,2	17,8	19,4	18,6	0,92906	17,3	18,9	18,1	1,040	218	238	228
240	23,2	17,3	18,9	18,1	0,92906	16,8	18,4	17,6	1,040	212	232	222
120	21,4	20,7	21,7	23,0	0,96761	21,0	22,0	23,3	1,050	261	273	290
130	21,4	20,4	21,0	22,3	0,96761	20,7	21,3	22,6	1,050	257	265	281
140	21,4	19,9	20,5	21,3	0,96761	20,2	20,8	21,6	1,050	251	258	268
140	21,9	19,7	26,3	22,5	0,95576	19,7	26,3	22,5	1,0350	249	332	284
150	21,9	19,4	24,5	21,8	0,95576	19,4	24,5	21,8	1,040	245	309	275
160	21,9	19,3	23,4	21,2	0,95576	19,3	23,4	21,2	1,040	244	295	268
170	21,9	19,2	22,8	21,2	0,95576	19,2	22,8	21,2	1,040	242	288	268
180	21,9	18,6	21,3	20,1	0,95576	18,6	21,3	20,1	1,040	235	269	254
190	21,9	18,3	20,3	19,4	0,95576	18,3	20,3	19,4	1,040	231	256	245
200	21,9	18,0	19,9	19,1	0,95576	18,0	19,9	19,1	1,040	227	251	241
220	21,9	17,8	19,2	18,4	0,95576	17,8	19,2	18,4	1,040	225	242	232
230	23,2	17,8	19,4	18,6	0,92906	17,3	18,8	18,1	1,040	218	238	228
240	23,2	17,3	18,9	18,1	0,92906	16,8	18,4	17,6	1,040	212	232	222



Kuva 3. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko IV. Suodatus 4. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,1 m/s. Kalvoja B ja C liattiin adsorptiolla teräksisissä kaukaloissa 14 tunnin ajan. Kalvon B likaavana aineena oli humushappo konsentraatiossa 1000 ppm. Kalvon C likaavana aineena oli diesel öljy kosentraatiossa 100 g/L. Likaaminen suoritettiin 200 minuutin kuluttua suodatuksen alusta.

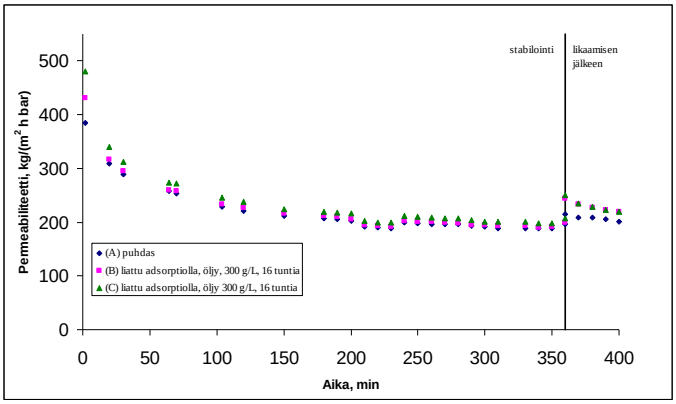
t, min	T, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			p, bar	L, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
2	22,2	52,9	49	57,1	0,95081	52,7	48,8	56,9	1,04	661	612	713
10	22,2	44,3	40,6	46,6	0,95081	44,1	40,5	46,4	1,04	554	507	582
30	22,2	37,3	34,9	37,2	0,95081	37,2	34,8	37,1	1,04	466,0	436	465
60	22,2	32,0	30,1	31,3	0,95081	31,9	30,0	31,2	1,04	400	376	391
90	22,2	29,6	27,5	28,5	0,95081	29,5	27,4	28,4	1,04	370	344	356
120	22,2	27,6	25,9	27,0	0,95081	27,5	25,8	26,9	1,04	345	324	337
130	23,3	27,0	25,5	26,4	0,92583	26,2	24,7	25,6	1,04	329	310	321
140	23,3	26,6	25,0	25,9	0,92583	25,8	24,3	25,1	1,04	324	304	315
150	23,3	26,1	24,6	25,5	0,92583	25,3	23,9	24,7	1,04	318	299	310
160	23,3	25,4	24,3	25,0	0,92583	24,6	23,6	24,3	1,04	309	296	304
170	23,3	25,3	23,9	24,7	0,92583	24,5	23,2	24,0	1,04	308	291	301
180	23,3	25,1	23,6	24,3	0,92583	24,4	22,9	23,6	1,04	305	287	296
190	23,3	24,7	23,4	24,1	0,92583	24,0	22,7	23,4	1,04	301	285	293
200	23,3	24,3	23,0	23,6	0,92583	23,6	22,3	22,9	1,04	296	280	287
202	23,7	25,0	40,5	29,4	0,91837	24,1	39,0	28,3	1,06	297	482	350
210	23,7	24,5	35,6	27,8	0,91837	23,6	34,3	26,8	1,06	292	424	331
220	23,7	23,9	33,1	26,9	0,91837	23,0	31,9	25,9	1,06	284	394	320
230	23,7	23,8	31,0	25,7	0,91837	22,9	29,8	24,7	1,06	283	369	306
240	23,7	23,3	29,7	24,9	0,91837	22,4	28,6	24,0	1,06	277	353	296
250	23,3	23,1	28,5	24,4	0,92583	22,4	27,7	23,7	1,06	277	342	293
260	23,3	22,9	27,6	24,1	0,92583	22,2	26,8	23,4	1,04	279	336	293
270	23,3	22,6	26,7	23,7	0,92583	21,9	25,9	23,0	1,04	275	325	288



Kuva 4. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko V. Suodatus 5. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,3 m/s. Kalvoja B ja C liattiin adsorptiolla teräksisissä kaukaloissa 16 tunnin ajan, likaavan aineen ollessa diesel öljy konsentraatiossa 300 g/L. Likaaminen suoritettiin 360 minuutin kuluttua suodatuksen alusta.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
2	20,7	30,2	33,8	37,7	0,98371	31,1	34,8	38,9	1,055	385	431	480
20	20,7	24,2	24,9	26,7	0,98371	24,9	25,7	27,5	1,055	308	317	340
30	20,7	22,7	23,2	24,5	0,98371	23,4	23,9	25,3	1,055	289	296	312
64	20,7	20,2	20,4	21,5	0,98371	20,8	21,0	22,2	1,055	257	260	274
70	20,7	19,9	20,2	21,3	0,98371	20,5	20,8	22,0	1,055	254	257	271
104	21,7	18,4	18,8	19,7	0,96029	18,5	18,9	19,8	1,055	229	234	245
120	22,4	18,1	18,5	19,4	0,94546	17,9	18,3	19,2	1,055	222	227	238
150	23,1	17,5	17,9	18,6	0,93100	17,1	17,5	18,1	1,055	211	216	224
180	23,1	17,2	17,5	18,2	0,93100	16,8	17,1	17,8	1,055	207	211	220
190	23,1	17,0	17,4	18,1	0,93100	16,6	17,0	17,7	1,055	205	210	218
200	23,3	16,9	17,1	18,0	0,92691	16,4	16,6	17,5	1,055	203	205	216
210	23,7	16,8	17,1	17,8	0,91837	16,2	16,5	17,1	1,100	192	195	203
220	23,7	16,7	17,0	17,6	0,91837	16,1	16,4	16,9	1,105	190	193	200
230	23,7	16,6	16,9	17,6	0,91837	16,0	16,3	16,9	1,105	189	192	200
240	23,7	16,5	16,8	17,5	0,91837	15,9	16,2	16,8	1,040	199	203	211
250	23,7	16,4	16,7	17,4	0,91837	15,8	16,1	16,7	1,040	198	202	210
260	23,7	16,3	16,6	17,3	0,91837	15,7	16,0	16,7	1,040	197	200	209
270	23,7	16,3	16,5	17,2	0,91837	15,7	15,9	16,6	1,040	197	199	208
280	23,7	16,2	16,4	17,1	0,91837	15,6	15,8	16,5	1,040	196	198	206
290	23,3	16,2	16,4	17,1	0,92583	15,7	15,9	16,6	1,070	193	195	203
300	23,3	16,1	16,4	16,9	0,92583	15,6	15,9	16,4	1,070	191	195	201
310	23,3	15,8	16,3	16,9	0,92583	15,3	15,8	16,4	1,070	188	194	201
330	23,3	15,8	16,2	16,9	0,92583	15,3	15,7	16,4	1,070	188	193	201
340	23,3	15,8	16,0	16,7	0,92583	15,3	15,5	16,2	1,070	188	190	198
350	23,3	15,8	16,1	16,7	0,92583	15,3	15,6	16,2	1,070	188	191	198
360	21,4	15,8	16,0	16,7	0,96807	16,0	16,2	16,9	1,070	196	199	208
360	21,4	17,3	19,6	20,1	0,96807	17,6	19,9	20,4	1,070	215	244	250
370	21,4	16,8	18,8	18,9	0,96807	17,0	19,1	19,2	1,070	209	234	235
380	21,4	16,8	18,3	18,4	0,96807	17,0	18,6	18,7	1,070	209	227	229
390	21,4	16,5	17,9	17,9	0,96807	16,7	18,2	18,2	1,070	205	222	222
400	21,4	16,2	17,6	17,6	0,96807	16,4	17,9	17,9	1,070	201	219	219
410	21,4	16,1	17,4	17,3	0,96807	16,3	17,7	17,6	1,070	200	216	215
420	21,4	16,0	17,0	17,2	0,96807	16,2	17,2	17,5	1,070	199	211	214
430	21,4	15,7	17,0	17,0	0,96807	15,9	17,2	17,2	1,070	195	211	211
440	21,4	15,7	16,8	16,8	0,96807	15,9	17,0	17,0	1,070	195	209	209
450	21,4	15,7	16,6	16,5	0,96807	15,9	16,8	16,7	1,070	195	206	205



Kuva 5. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko VI. Suodatus 6. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,8 m/s. Kalvoja B ja C liattiin adsorptiolla teräksisissä kaukaloissa 20 tunnin ajan. Likaavana aineena käytetiin BSA:ta konsentraatiossa 10 000 ppm. Likaaminen suoritettiin 360 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 420 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja B ja C käsiteltiin 10 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1. Kalvon C tapauksessa käsittely suoritettiin TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1g/L.

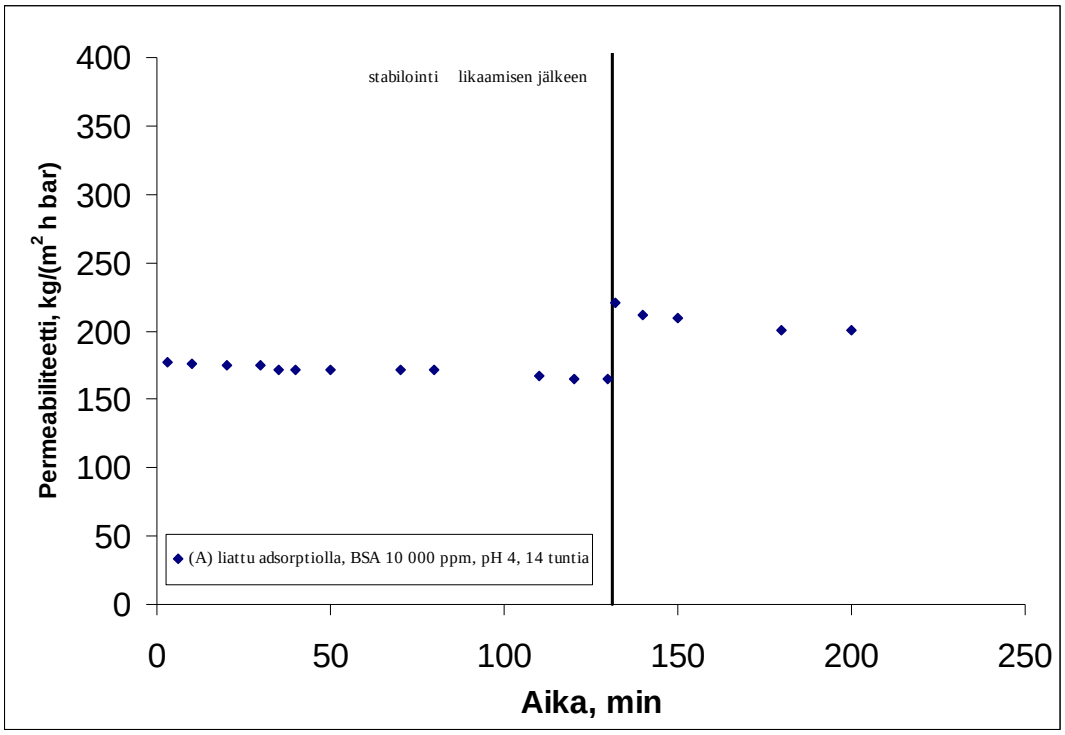
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	22,5	35,8	34,9	36,5	0,94237	35,4	34,5	36,0	1,05	439	428	448
10	22,5	31,3	30,4	32,2	0,94237	30,9	30,0	31,8	1,05	384	373	395
30	22,5	26,5	25,8	26,1	0,94237	26,2	25,5	25,8	1,05	325	317	320
60	22,5	22,8	22,8	22,8	0,94237	22,5	22,5	22,5	1,05	280	280	280
100	23,5	21,2	20,9	20,7	0,92113	20,5	20,2	20,0	1,05	254	251	248
120	23,5	20,5	20,3	20,4	0,92113	19,8	19,6	19,7	1,05	246	243	245
160	23,5	19,4	19,1	19,3	0,92113	18,7	18,4	18,6	1,05	233	229	231
180	23,5	19,3	18,9	19,1	0,92113	18,6	18,2	18,4	1,05	231	227	229
200	23,5	18,9	18,7	18,7	0,92113	18,2	18,1	18,1	1,05	227	224	224
220	23,5	18,7	18,3	18,4	0,92113	18,1	17,7	17,8	1,05	224	219	221
240	23,5	18,5	18,3	18,3	0,92113	17,9	17,7	17,7	1,05	222	219	219
260	23,5	18,3	17,9	18,0	0,92113	17,7	17,3	17,4	1,05	219	215	216
290	23,9	18,0	17,8	17,8	0,91248	17,2	17,0	17,0	1,05	214	211	211
300	25,1	18,0	17,8	17,8	0,88808	16,8	16,6	16,6	1,05	208	206	206
310	25,1	17,7	17,9	17,7	0,88808	16,5	16,7	16,5	1,05	205	207	205
320	25,1	17,8	17,6	17,7	0,88808	16,6	16,4	16,5	1,05	206	203	205
330	25,1	17,6	17,5	17,5	0,88808	16,4	16,3	16,3	1,05	203	202	202
340	25,1	17,6	17,4	17,6	0,88808	16,4	16,2	16,4	1,05	203	201	203
350	25,1	17,5	17,4	17,4	0,88808	16,3	16,2	16,2	1,05	202	201	201
360	25,1	17,4	17,3	17,4	0,88808	16,2	16,1	16,2	1,05	201	200	201
365	21,6	13,3	16,0	16,3	0,96462	13,4	16,2	16,5	1,08	163	196	200
370	21,6	12,6	14,7	15,1	0,96462	12,7	14,9	15,3	1,08	155	180	185
380	21,6	11,6	13,5	13,7	0,96462	11,7	13,7	13,9	1,08	142	166	168
390	21,6	11,2	12,7	13,1	0,96462	11,3	12,8	13,2	1,05	141	160	165
400	21,6	11,1	12,1	12,5	0,96462	11,2	12,2	12,6	1,05	139	152	157
410	21,6	10,9	11,7	12,2	0,96462	11,0	11,8	12,3	1,05	137	147	153
420	21,6	10,7	11,4	11,9	0,96462	10,8	11,5	12,0	1,05	134	143	149
425	22,5	10,6	13,5	15,7	0,94325	10,5	13,3	15,5	1,05	130	166	193
430	22,5	10,5	12,5	14,0	0,94325	10,4	12,4	13,8	1,05	129	154	172
440	22,5	10,5	11,6	14,9	0,94325	10,4	11,5	14,7	1,05	129	142	183
450	22,5	10,3	10,9	13,3	0,94325	10,2	10,8	13,1	1,05	127	134	163
460	22,9	10,2	10,6	12,6	0,93361	10,0	10,4	12,3	1,05	124	129	153
470	22,9	10,1	10,3	12,3	0,93361	9,9	10,1	12,0	1,05	123	125	150
480	23,3	10,0	9,9	11,8	0,92648	9,7	9,6	11,5	1,05	121	119	142

Taulukko VII. Suodatus 7. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,9 m/s. Kalvoja B ja C liattiin adsorptiolla teräksisissä kaukaloissa 20 tuntia, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 100 000 ppm. Likaaminen suoritettiin 240 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 340 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja B ja C käsiteltiin UV-laitteistossa 1 10 minuutin ajan, siten että kalvon C tapauksessa TiO_2 oli läsnä konsentraatiossa 1g/L.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
4	21,6	27,2	28,9	31,2	0,96417	27,5	29,2	31,5	1,055	340	361	390
10	21,6	23,6	24,8	25,1	0,96417	23,8	25,1	25,4	1,055	295	310	314
30	21,6	19,9	20,7	20,1	0,96417	20,1	20,9	20,3	1,055	249	259	251
60	21,6	17,5	18,5	17,9	0,96417	17,7	18,7	18,2	1,055	219	231	224
120	22,4	15,9	16,7	15,9	0,94546	15,8	16,5	15,8	1,055	195	205	195
180	23,0	15,5	16,0	15,5	0,93187	15,1	15,6	15,1	1,055	187	193	187
200	23,0	15,3	15,9	15,4	0,93187	14,9	15,5	15,0	1,055	185	192	186
210	23,0	15,1	15,6	15,1	0,93187	14,7	15,2	14,7	1,055	182	188	182
220	23,0	15,2	15,6	15,1	0,93187	14,8	15,2	14,7	1,055	184	188	182
230	23,0	15,1	15,6	15,0	0,93187	14,7	15,2	14,7	1,055	182	188	181
245	19,7	14,6	17,7	17,9	1,00928	15,4	18,7	18,9	1,055	191	231	234
250	19,7	14,1	16,7	17,0	1,00928	14,9	17,7	18,0	1,100	177	209	213
260	19,7	13,4	15,4	15,4	1,00928	14,2	16,3	16,3	1,105	167	192	192
270	19,7	12,9	14,9	14,9	1,00928	13,7	15,8	15,8	1,105	161	186	186
290	20,6	12,3	13,8	13,7	0,98584	12,7	14,3	14,2	1,040	159	179	178
300	20,6	12,2	13,6	13,4	0,98584	12,6	14,1	13,8	1,040	158	176	174
310	20,6	12,0	13,4	13,3	0,98584	12,4	13,8	13,7	1,040	156	174	173
320	20,6	11,9	13,3	13,2	0,98584	12,3	13,7	13,6	1,040	155	172	171
330	20,6	11,8	13,1	13,1	0,98584	12,2	13,5	13,5	1,040	153	170	170
340	20,6	11,7	13,0	13,0	0,98584	12,1	13,4	13,4	1,070	148	165	165
345	20,5	12,5	18,0	19,1	0,98917	13,0	18,7	19,8	1,070	159	229	242
350	20,5	12,5	17,1	17,9	0,98917	13,0	17,7	18,6	1,070	159	217	227
360	20,5	12,4	16,1	16,6	0,98917	12,9	16,7	17,2	1,070	157	204	211
380	20,5	12,1	14,1	14,2	0,98917	12,5	14,6	14,7	1,070	154	179	180
405	20,5	12,1	13,3	13,1	0,98917	12,5	13,7	13,6	1,070	154	169	166
410	20,5	12,0	13,0	12,7	0,98917	12,4	13,5	13,2	1,070	152	165	161
420	20,5	11,9	12,9	12,6	0,98917	12,3	13,4	13,1	1,070	151	164	160
440	21,4	11,9	12,5	12,1	0,96807	12,1	12,7	12,3	1,070	148	155	150
450	21,4	11,9	12,2	11,9	0,96807	12,1	12,4	12,1	1,070	148	152	148
460	21,4	11,9	12,0	11,7	0,96807	12,1	12,2	11,9	1,070	148	149	145

Taulukko VIII. Suodatus 8. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,6 m/s. Kalvoa A liattiin adsorptiolla, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 10 000 ppm, pH:ssa 4, 14 tunnin ajan. Likaaminen suoritettiin 130 minuutin kuluttua suodatuksen alusta.

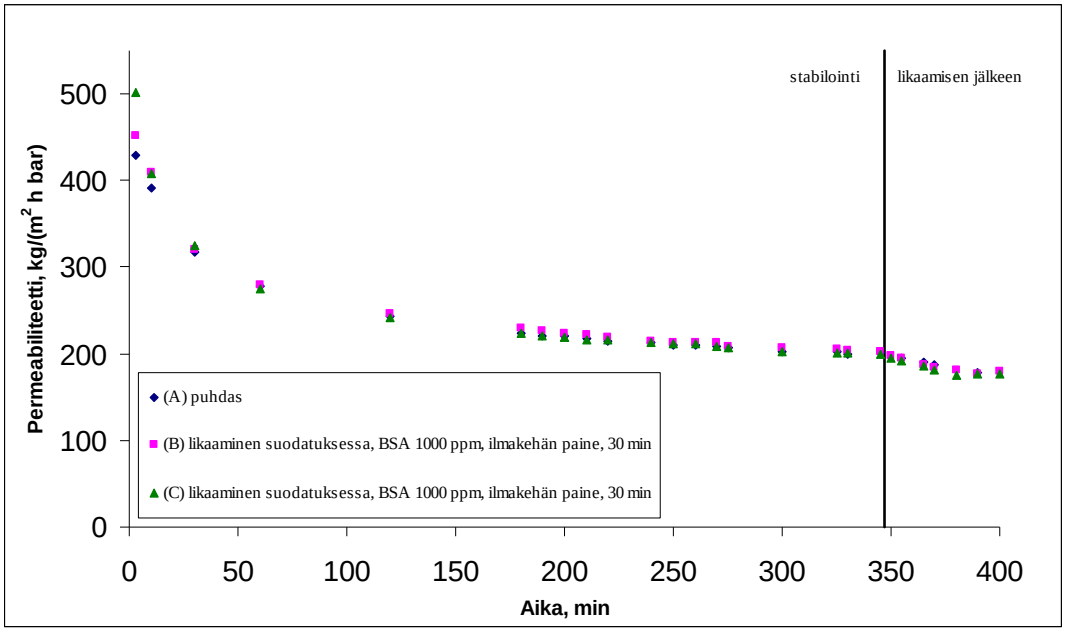
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
3	21,1	14,2			0,97409	14,5			1,065	178		
10	21,1	14,1			0,97409	14,4			1,065	176		
20	21,1	14,0			0,97409	14,3			1,065	175		
30	21,1	14,0			0,97409	14,3			1,065	175		
35	22,2	14,2			0,95014	14,1			1,075	172		
40	22,2	14,2			0,95014	14,1			1,075	172		
50	22,2	14,2			0,95014	14,1			1,075	172		
70	22,2	14,2			0,95014	14,1			1,075	172		
80	22,2	14,2			0,95014	14,1			1,075	172		
110	23,3	14,2			0,92497	13,8			1,075	167		
120	23,3	14,2			0,92497	13,8			1,09	165		
130	23,3	14,2			0,92497	13,8			1,09	165		
132	22,2	17,9			0,94925	17,8			1,055	220		
140	22,2	17,2			0,94925	17,1			1,055	212		
150	22,2	17,0			0,94925	16,9			1,06	209		
180	22,2	16,3			0,94925	16,2			1,06	200		
200	22,2	16,3			0,94925	16,2			1,06	200		



Kuva 6. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko IX. Suodatus 9. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,7 m/s. Kalvoja B ja C liattiin suodatuksessa erillisessä laitteessa 30 minuutin ajan letkupumpun avulla ilmakehän paineessa, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 1000 ppm. Likaaminen suoritettiin 345 minuutin kuluttua suodatuksen alusta.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
3	21,2	34,1	35,9	39,8	0,97293	34,9	36,6	40,6	1,055	430	453	502
10	21,2	31,1	32,5	32,4	0,97293	31,7	33,1	33,0	1,055	392	410	408
30	21,2	25,2	25,4	25,8	0,97293	25,7	25,9	26,3	1,055	318	320	325
60	21,2	22,1	22,6	22,3	0,97293	22,5	22,6	22,3	1,055	279	279	276
120	22,0	19,7	19,9	19,5	0,95440	19,7	19,9	19,5	1,055	244	246	241
180	22,0	18,1	18,6	18,1	0,95440	18,1	18,6	18,1	1,055	224	230	224
190	22,0	17,8	18,3	17,9	0,95440	17,8	18,3	17,9	1,055	220	226	221
200	22,1	17,9	18,2	17,8	0,95171	17,9	18,2	17,8	1,055	221	224	219
210	22,1	17,6	18,0	17,5	0,95171	17,6	18,0	17,5	1,055	217	222	216
220	22,1	17,4	17,8	17,5	0,95171	17,4	17,8	17,5	1,055	215	219	216
240	22,5	17,4	17,6	17,4	0,94259	17,2	17,4	17,2	1,055	213	215	213
250	22,5	17,2	17,4	17,3	0,94259	17,0	17,2	17,1	1,055	210	213	211
260	22,5	17,0	17,3	17,2	0,94259	16,8	17,1	17,0	1,045	210	213	212
270	22,7	17,0	17,3	17,0	0,93994	16,7	17,0	16,7	1,045	210	213	209
275	22,7	16,8	17,0	16,8	0,93994	16,6	16,7	16,6	1,050	207	209	207
300	22,9	16,6	16,9	16,5	0,93535	16,3	16,6	16,2	1,050	203	207	202
325	22,9	16,6	16,8	16,4	0,93535	16,3	16,5	16,1	1,050	203	206	201
330	22,9	16,3	16,7	16,4	0,93535	16,0	16,4	16,1	1,050	199	204	201
345	22,9	16,4	16,5	16,3	0,93535	16,1	16,2	16,0	1,050	201	202	199
350	20,2		15,2	14,9	0,89049		15,9	15,6	1,050		198	194
355	20,2	14,9	14,9	14,7	0,99660	15,6	15,6	15,4	1,050	194	194	192
365	20,2	14,6	14,4	14,3	0,99660	15,3	15,0	14,9	1,050	190	188	186
370	20,2	14,4	14,2	13,9	0,99660	15,0	14,8	14,5	1,050	188	185	181
380	20,2		14,2	13,7	0,99660		14,8	14,3	1,070		182	175
390	20,6	14,1	13,9	14,0	0,98750	14,6	14,4	14,5	1,070	179	176	177
400	20,6		14,2	14,0	0,98750		14,7	14,5	1,070		180	177



Kuva 7. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko X

Suodatus 10. Permeabiliteetin muutos kalvon stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 2,5 m/s. Kalvoa A liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteistossa letkupumpun avulla yhden baarin paineessa. Likaavana aineena käytetiin BSA:ta konsentraatiossa 1000 ppm. Liuoksen pH oli 4. Likaaminen suoritettiin 260 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 340 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvo otettiin pois moduulista, huuhdeltiin ionivaihdetussa vedessä ja suodatettiin uudestaan. 410 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoa käsiteltiin 10 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1 TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1g/L.

t, min	T, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			p, bar	L, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	21,6	30,8			0,96302	31,1			1,055	384		
20	21,6	23,2			0,96302	23,4			1,055	289		
55	22,5	18,9			0,94435	18,7			1,055	231		
175	22,5	15,5			0,94435	15,3			1,055	190		
185	21,9	15,7			0,95689	15,7			1,055	195		
195	22,1	15,7			0,95238	15,7			1,055	194		
200	22,2	15,8			0,95014	15,7			1,055	195		
210	22,4	16,1			0,94546	16,0			1,055	197		
220	22,4	16,0			0,94546	15,9			1,055	196		
245	22,4	15,3			0,94546	15,2			1,055	187		
255	22,4	14,9			0,94546	14,8			1,055	183		
260	22,4	14,7			0,94546	14,6			1,100	173		
290	22,4	10,1			0,94546	10,0			1,105	118		
300	22,4	10,3			0,94546	10,2			1,105	120		
310	22,4	10,3			0,94546	10,2			1,040	128		
340	22,4	10,4			0,94546	10,3			1,040	129		
355	22,4	12,2			0,94546	12,1			1,040	152		
365	22,4	11,8			0,94546	11,7			1,040	147		
380	22,4	11,7			0,94546	11,6			1,040	145		
400	22,4	11,4			0,94546	11,3			1,070	138		
410	22,4	11,4			0,94546	11,3			1,070	138		
415	22,4	18,5			0,94546	18,3			1,070	225		
420	22,4	17,6			0,94546	17,4			1,070	214		
500	22,4	13,3			0,94546	13,2			1,070	161		
510	22,4	13,3			0,94546	13,2			1,070	161		
520	22,4	13,3			0,94546	13,2			1,070	161		

Taulukko XI. Suodatus 11. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,4 m/s. Kalvoja B ja C liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteessa yhden baarin paineessa. Likaavana aineena käytettiin BSA:ta konsentraatiossa 1000 ppm. Liuoksen pH oli 4. Likaaminen suoritettiin 265 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 390 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja A, B ja C käsiteltiin 20 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1. Kalvon C tapauksessa UV käsittely suoritettiin TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 2,5 g/L.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
3	21,8	38,0	40,3	42,8	0,95960	38,2	40,5	43,0	1,075	4634	492	522
10	21,8	34,5	36,2	36,4	0,95960	34,7	36,4	36,6	1,075	421	442	444
80	21,8	27,8	27,9	28,6	0,95960	28,0	28,1	28,8	1,075	339	340	348
120	21,8	22,8	22,8	22,8	0,95960	22,9	22,9	22,9	1,075	278	278	278
180	22,4	20,7	20,7	21,0	0,94546	20,5	20,5	20,8	1,065	251	251	255
190	22,4	18,9	19,1	19,1	0,94546	18,7	18,9	18,9	1,065	229	232	232
200	22,4	18,8	18,6	18,9	0,94546	18,6	18,4	18,7	1,065	228	226	229
210	23,8	18,3	18,5	18,4	0,91563	17,6	17,8	17,7	1,065	215	217	216
240	23,8	17,7	17,9	18,1	0,91563	17,0	17,2	17,4	1,065	208	210	213
260	23,8	17,6	17,7	18,1	0,91563	16,9	17,0	17,4	1,065	207	208	213
265	23,8	17,5	17,9	17,8	0,91563	16,8	17,2	17,1	1,065	206	209	208
270	21,8	19,2	13,7	12,8	0,96417	19,4	13,8	12,9	1,070	236	169	158
280	21,6	18,5	13,3	12,7	0,96417	18,7	13,4	12,8	1,070	228	164	156
300	21,6	17,3	12,9	12,1	0,96417	17,5	13,0	12,4	1,070	213	159	152
323	21,6	17,1	12,8	12,1	0,96417	17,3	12,9	12,2	1,070	211	158	149
330	22,4	16,8	12,7	12,1	0,94502	16,6	12,6	12,0	1,070	203	153	146
355	22,4	16,5	12,6	12,0	0,94502	16,3	12,5	11,9	1,070	199	152	145
370	22,4	16,2	12,3	11,8	0,94502	16,0	12,2	11,7	1,070	196	149	142
390	22,4	16,2	12,4	12,0	0,94502	16,0	12,3	11,9	1,070	196	150	145
400	22,2	17,1	17,1	16,8	0,95036	17,0	17,0	16,7	1,070	209	209	205
415	22,2	16,6	16,2	16,1	0,95036	16,5	16,1	16,0	1,070	202	198	196
425	22,2	16,5	16,1	15,5	0,95036	16,4	16,0	15,4	1,070	201	196	189
465	22,2	16,2	15,1	14,6	0,95036	16,1	15,0	14,5	1,070	198	184	178
480	22,2	15,9	14,8	14,2	0,95036	15,8	14,7	14,1	1,070	194	181	173
490	23,1	16,0	14,5	14,0	0,93100	15,6	14,1	13,7	1,070	191	173	167
520	23,1	15,8	14,1	13,8	0,93100	15,4	13,8	13,5	1,070	189	169	165
540	23,7	15,6	14,1	13,1	0,91689	15,0	13,6	12,6	1,070	184	166	154
565	23,7	15,4	14,1	13,1	0,91689	14,8	13,6	12,6	1,070	181	166	154

Taulukko XII. Suodatus 12. Permeabiliteetin muutos kalvon stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,6 m/s. Kalvoa liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteessa yhden baarin paineessa, likaavan aineen ollessa BSA:n konsentraatiossa 1000 ppm, liuoksen pH:ssa 4. Likaaminen suoritettiin 645 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 710 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoa käsiteltiin 20 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1 TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 12,5 g/L.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
3	21,8	38,0			0,95960	38,2			1,075	464		
10	21,8	34,5			0,95960	34,7			1,075	421		
80	21,8	27,8			0,95960	28,0			1,075	339		
120	21,8	22,8			0,95960	22,9			1,075	278		
180	22,4	20,7			0,94546	20,5			1,065	251		
190	22,4	18,9			0,94546	18,7			1,065	229		
200	22,4	18,8			0,94546	18,6			1,065	228		
210	23,8	18,3			0,91563	17,6			1,065	215		
240	23,8	17,7			0,91563	17,0			1,065	208		
260	23,8	17,6			0,91563	16,9			1,065	207		
265	23,8	17,5			0,91563	16,79			1,065	206		
270	21,6	19,2			0,96417	19,4			1,070	236		
280	21,6	18,5			0,96417	18,7			1,070	228		
300	21,6	17,3			0,96417	17,5			1,070	213		
323	21,6	17,1			0,96417	17,3			1,070	211		
330	22,4	16,8			0,94502	16,6			1,070	203		
355	22,4	16,5			0,94502	16,3			1,070	199		
370	22,4	16,2			0,94502	16,0			1,070	196		
390	22,4	16,2			0,94502	16,0			1,070	196		
400	22,2	17,1			0,95036	17,0			1,070	209		
415	22,2	16,6			0,95036	16,5			1,070	202		
425	22,2	16,5			0,95036	16,4			1,070	201		
465	22,2	16,2			0,95036	16,1			1,070	198		
480	22,2	15,9			0,95036	15,8			1,070	194		
490	23,1	16,0			0,93100	15,6			1,070	192		
520	23,1	15,8			0,93100	15,4			1,070	189		
540	23,7	15,6			0,91689	15,0			1,070	184		
565	23,7	15,4			0,91689	14,8			1,070	181		
575	21,4	16,1			0,96876	16,3			1,070	200		
585	21,4	16,0			0,96876	16,2			1,070	199		
595	21,4	15,9			0,96876	16,1			1,070	198		
600	21,4	15,7			0,96876	15,9			1,070	195		
615	21,4	15,6			0,96876	15,8			1,070	194		
625	21,4	15,3			0,96876	15,5			1,070	190		
635	21,4	15,1			0,96876	15,3			1,070	188		
645	21,4	15,1			0,96876	15,3			1,070	188		
685	22,9	10,1			0,93513	9,9			1,060	122		
690	22,4	10,0			0,94502	9,9			1,060	122		
695	22,4	9,9			0,94502	9,8			1,060	121		
710	22,4	10,1			0,94502	10,0			1,060	124		
715	22,4	15,2			0,94502	15,1			1,060	186		
720	22,4	14,7			0,94502	14,6			1,060	180		
740	22,4	13,8			0,94502	13,7			1,060	169		
770	22,4	13,2			0,94502	13,1			1,060	162		
780	22,4	13,0			0,94502	12,9			1,060	159		
790	22,4	12,8			0,94502	12,7			1,060	157		
800	23,7	12,9			0,91753	12,4			1,060	153		
805	23,7	12,7			0,91753	12,2			1,060	151		
810	23,7	12,6			0,91753	12,1			1,060	150		
815	23,7	12,5			0,91753	12,0			1,060	149		

Taulukko XIII. Suodatus 13. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudellen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,1 m/s. Kalvoja B ja C liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteessa yhden baarin paineessa, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 1000 ppm, liuoksen pH:ssa 4. Likaaminen suoritettiin 290 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 390 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja A, B ja C käsiteltiin 20 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1, kalvojen B ja C tapauksessa TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 20 ja 30 g/L.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	21,4	36,4	43,7	40,8	0,96922	37,0	44,4	41,4	1,06	455	546	510
10	21,4	32,6	38,2	35,0	0,96922	33,1	38,8	35,5	1,06	407	477	437
40	21,4	24,5	28,1	25,4	0,96922	24,9	28,5	25,8	1,06	306	351	317
95	21,4	20,0	22,4	20,5	0,96922	20,3	22,8	20,8	1,07	248	277	254
150	22,4	18,0	20,3	18,8	0,94546	17,8	20,1	18,6	1,07	217	245	227
180	22,4	17,4	19,6	18,3	0,94546	17,2	19,4	18,1	1,07	210	237	221
235	22,4	16,7	18,7	17,4	0,94546	16,5	18,5	17,2	1,07	202	226	210
255	23,9	16,5	18,5	17,0	0,91416	15,8	17,7	16,3	1,07	193	216	199
270	23,9	16,4	18,2	16,9	0,91416	15,7	17,4	16,2	1,07	192	213	197
280	23,9	16,1	18,0	16,7	0,91416	15,4	17,2	16,0	1,07	188	210	195
290	23,9	16,0	17,9	16,7	0,91416	15,3	17,2	16,0	1,07	187	209	199
295	21,1		12,3	11,8	0,97456		12,6	12,0	1,05		156	150
300	21,1		12,2	11,7	0,97456		12,5	12,0	1,05		155	148
320	21,1		11,8	11,4	0,97456		12,1	11,6	1,05		150	145
340	22,4	17,4	12,4	11,8	0,94546	17,2	12,3	11,7	1,08	209	149	142
360	22,4	15,9	12,3	11,6	0,94546	15,8	12,2	11,5	1,08	191	148	139
370	22,4	15,5	12,0	11,6	0,94546	15,4	11,9	11,5	1,08	186	144	139
380	22,4	15,2	12,1	11,6	0,94546	15,1	12,0	11,5	1,08	183	145	139
390	22,4	15,0	12,1	11,6	0,94546	14,9	12,0	11,5	1,08	180	145	139
395	22,4	24,8	17,2	14,6	0,94546	24,6	17,0	14,5	1,05	305	212	180
415	23,1	20,1	15,6	14,0	0,93057	19,6	15,2	13,7	1,05	244	189	170
435	23,1	18,5	14,1	13,1	0,93057	18,0	13,8	12,8	1,05	224	171	159
450	23,1	17,9	13,9	12,6	0,93057	17,5	13,6	12,3	1,05	217	168	153
470	23,1	15,7	13,3	12,2	0,93057	15,3	13,0	11,9	1,05	190	161	148
480	23,1	15,6	12,9	12,0	0,93057	15,2	12,6	11,7	1,05	189	156	145

Taulukko XIV. Suodatus 14. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 6,7 m/s. Kalvoja B ja C liattiin erillisessä laitteessa 90 minuutin ajan yhden baarin paineessa, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 1000 ppm, liuoksen pH:ssa 4. Likaaminen suoritettiin 240 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 335 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja A, B ja C käsiteltiin 10 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1, kalvon C tapauksessa TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1 g/L, suspension pH:ta oli säädetty arvoon 5,5.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
7	21,8	24,4	25,1	27,3	0,95915	24,5	25,2	27,4	1,040	308	316	344
20	21,8	21,2	20,8	22,4	0,95915	21,3	20,9	22,5	1,040	267	262	282
50	21,8	19,1	18,4	19,1	0,95915	19,2	18,5	19,2	1,040	241	232	241
80	21,8	18,1	17,7	18,4	0,95915	18,2	17,8	18,5	1,040	228	223	232
130	21,8	17,9	17,5	18,1	0,95915	18,0	17,6	18,2	1,015	231	226	234
200	21,8	17,6	16,9	17,5	0,95915	17,7	17,0	17,6	1,015	227	218	226
240	22,5	16,9	16,6	17,1	0,94325	16,7	16,4	16,9	1,015	215	211	217
245	22,5		11,0	12,2	0,94325		10,9	12,1	1,035		137	152
255	22,5	24,0	11,3	11,8	0,94325	23,7	11,2	11,7	1,035	299	141	147
270	22,5	22,8	11,8	12,1	0,94325	22,5	11,7	12,0	1,025	287	148	152
325	22,5	20,4	11,4	12,3	0,94325	20,2	11,3	12,2	1,025	257	143	155
335	22,5	20,5	11,6	12,5	0,94325	20,3	11,5	12,4	1,025	258	146	157
340	22,9	22,9	16,2	30,1	0,93382	22,4	15,9	29,5	1,020	287	203	377
350	22,9	22,8	16,1	26,2	0,93382	22,3	15,8	25,6	1,020	286	201	328
395	23,4	21,9	15,3	24,4	0,92369	21,2	14,8	23,6	1,020	271	189	302
405	23,4	21,7	15,5	23,9	0,92369	21,0	15,0	23,1	1,020	269	192	296
415	23,4	21,7	15,2	23,1	0,92369	21,0	14,7	22,4	1,020	269	188	286
425	23,4	21,2	14,9	22,3	0,92369	20,5	14,4	21,6	1,020	262	184	276
430	23,4	21,3	15,1	22,1	0,92369	20,6	14,6	21,4	1,020	264	187	274
440	23,4	21,1	14,7	21,7	0,92369	20,4	14,2	21,0	1,020	261	182	269
450	23,4	20,9	14,9	21,6	0,92369	20,2	14,4	20,9	1,020	259	184	267
455	23,4	21,0	14,8	21,7	0,92369	20,3	14,3	21,0	1,020	260	183	269

Taulukko XV. Suodatus 15. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 7,4 m/s. Kalvoja B ja C liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteessa yhden baarin paineessa, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 1000 ppm, liuoksen pH:ssa 4. Likaaminen suoritettiin 230 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 295 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja A, B ja C käsiteltiin 10 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1, kalvon C tapauksessa TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1 g/L, suspension pH:ta oli säädetty arvoon 5,5.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	22,4	31,7	30,3	34,5	0,94591	31,4	30,0	34,2	1,035	396	379	431
10	23,0	29,5	28,2	31,5	0,93187	28,8	27,5	30,8	1,035	363	347	388
30	23,0	26,0	23,9	26,6	0,93187	25,4	23,3	26,0	1,035	320	294	327
60	23,0	23,5	21,6	23,3	0,93187	23,0	21,1	22,8	1,035	289	266	287
130	22,4	21,9	20,3	21,8	0,94546	21,7	20,1	21,6	1,035	273	253	272
180	22,4	22,3	20,5	22,0	0,94546	22,1	20,3	21,8	1,035	278	256	275
220	22,0	21,8	20,3	21,8	0,95440	21,8	20,3	21,8	1,035	275	256	275
230	22,4	22,4	20,5	21,9	0,94568	22,2	20,3	21,7	1,035	280	256	274
235	22,5	24,4	11,7	12,9	0,94259	24,1	11,6	12,7	1,035	304	146	161
240	22,5	24,0	11,7	12,7	0,94259	23,7	11,6	12,5	1,035	299	146	158
260	22,5	24,0	11,6	12,5	0,94259	23,7	11,5	12,4	1,035	299	144	156
280	22,5	22,1	11,4	12,5	0,94259	21,8	11,3	12,4	1,035	275	142	156
290	22,5	22,3	11,6	12,5	0,94259	22,0	11,5	12,4	1,035	278	144	156
295	22,5	22,6	11,1	12,5	0,94259	22,3	11,0	12,4	1,035	281	138	156
305	22,2	27,4	17,5	18,9	0,95036	27,2	17,4	18,8	1,030	346	221	239
315	22,2	27,3	17,5	18,8	0,95036	27,2	17,4	18,7	1,030	344	221	237
340	22,2	26,2	16,8	17,7	0,95036	26,1	16,7	17,6	1,030	330	212	223
395	22,2	25,2	16,2	17,2	0,95036	25,1	16,1	17,1	1,030	318	204	217
400	22,2	24,9	16,3	17,3	0,95036	24,8	16,2	17,2	1,030	314	201	218

Taulukko XVI

Suodatus 16. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 2,7 m/s. Kalvoja B ja C liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteessa yhden baarin paineessa, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 1000 ppm, liuoksen pH:ssa 4. Likaaminen suoritettiin 175 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 220 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja A, B ja C käsiteltiin 10 minuutin ajan UV-laitteistossa UV2, kalvon C tapauksessa TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1g/L.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	21,6	32,6	32,6	36,8	0,96279	32,9	32,9	37,1	1,055	407	407	459
20	21,6	24,0	24,0	25,5	0,96279	24,2	24,2	25,7	1,055	299	299	318
60	21,6	22,4	22,6	23,0	0,96279	22,6	22,8	23,2	1,055	279	282	287
100	22,3	18,9	19,3	19,7	0,94724	18,8	19,2	19,6	1,055	232	237	242
140	22,3	18,8	18,9	18,8	0,94724	18,7	18,8	18,7	1,055	231	232	231
175	22,3	18,6	18,9	18,7	0,94724	18,5	18,8	18,6	1,055	228	232	230
180	22,0		10,0	13,3	0,94724		10,0	13,3	1,050		124	166
190	22,1		10,0	13,1	0,95148		10,0	13,1	1,050		124	162
200	22,2		10,2	13,5	0,94858		10,1	13,4	1,050		126	167
210	22,4		10,3	13,3	0,94502		10,2	13,2	1,050		127	164
220	22,4		10,3	13,3	0,94502		10,2	13,2	1,050		127	164
225	22,1	31,1	12,3	16,0	0,95260	31,0	12,3	16,0	1,060	382	151	197
240	22,3	18,8	12,2	14,5	0,94813	18,7	12,1	14,4	1,060	230	149	177
260	22,6	16,8	11,9	14,0	0,94192	16,6	11,7	13,8	1,060	204	145	170
270	22,6	16,1	11,6	13,5	0,94192	15,9	11,5	13,3	1,060	196	141	164
280	22,8	15,8	11,5	13,6	0,93731	15,5	11,3	13,4	1,060	191	139	164

Taulukko XVII. Suodatus 17. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 8,0 L/min. Kalvoja B ja C liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteessa yhden baarin paineessa, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 1000 ppm, liuoksen pH:ssa 4. Likaaminen suoritettiin 250 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 310 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja A, B ja C käsiteltiin ultraäänellä 90 minuutin ajan, kalvon C tapauksessa TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1 g/L.

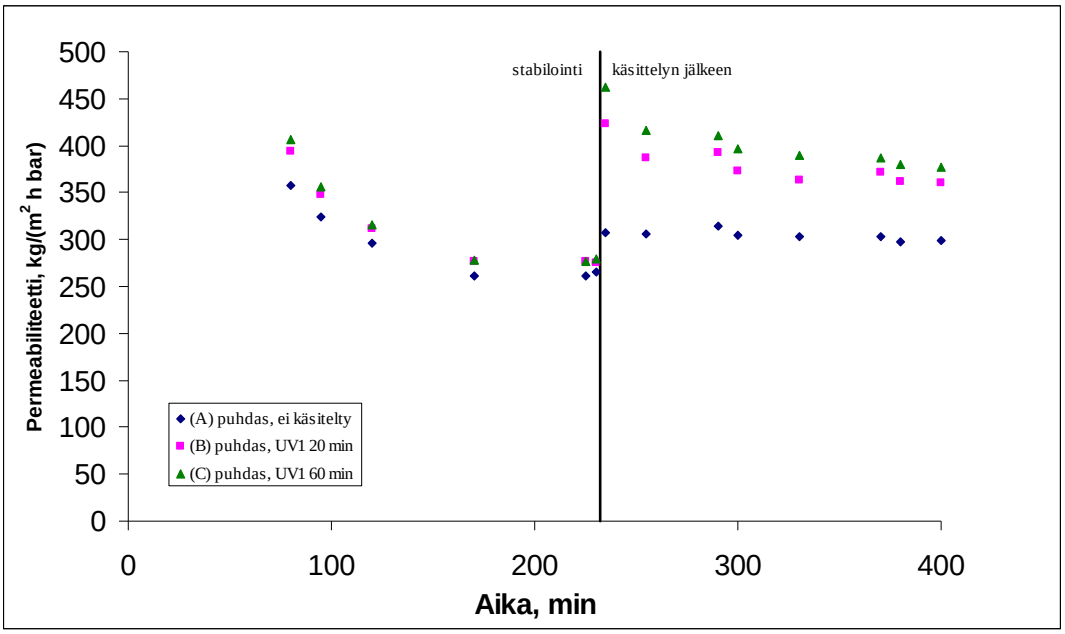
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	21,6	31,7	33,2	32,8	0,96371	32,0	33,5	33,1	1,04	402	420	415
10	21,6	30,5	31,7	30,8	0,96371	30,8	32,0	31,1	1,04	386	402	390
30	21,6	27,7	28,5	27,4	0,96371	28,0	28,8	27,7	1,04	351	361	347
60	22,5	28,8	26,2	25,0	0,94259	28,4	25,9	24,7	1,04	357	325	310
130	23,2	23,5	23,6	23,2	0,92798	22,9	23,0	22,6	1,04	287	288	283
175	23,2	23,5	23,4	22,8	0,92798	22,9	22,8	22,2	1,04	287	285	278
215	23,2	23,3	23,2	22,5	0,92798	22,7	22,6	21,9	1,04	284	283	274
235	23,2	23,1	23,4	22,8	0,92798	22,5	22,8	22,2	1,04	282	285	278
250	23,2	23,2	23,4	22,6	0,92798	22,6	22,8	22,0	1,01	291	294	284
280	22,5	19,5	13,1	12,8	0,94237	19,3	12,9	12,6	1,04	242	162	159
290	22,5	19,5	13,1	12,7	0,94237	19,3	12,9	12,5	1,04	242	162	157
300	22,5	19,1	13,1	12,7	0,94237	18,9	12,9	12,5	1,04	237	162	157
310	22,5	19,0	13,1	12,6	0,94237	18,8	12,9	12,4	1,04	235	162	156
315	22,7	25,8	19,8	19,4	0,93819	25,4	19,5	19,1	1,03	321	247	242
325	22,7	24,6	18,9	18,0	0,93819	24,2	18,6	17,7	1,03	306	235	224
350	22,7	23,4	17,8	16,5	0,93819	23,0	17,5	16,2	1,03	291	222	205
370	22,7	22,5	17,7	16,3	0,93819	22,1	17,4	16,0	1,03	280	220	203
380	22,7	22,3	17,9	16,2	0,93819	21,9	17,6	15,9	1,03	278	223	202
390	22,7	22,3	17,5	16,1	0,93819	21,9	17,2	15,8	1,03	278	218	200

Taulukko XVIII. Suodatus 18. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 2,5 m/s. Kalvoja B ja C liattiin 90 minuutin ajan erillisessä laitteessa yhden baarin paineessa, likaavan aineen ollessa BSA konsentraatiossa 1000 ppm, liuoksen pH:ssa 4. Likaaminen suoritettiin 200 minuutin kuluttua suodatuksen alusta. 260 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoa A liattiin samassa järjestelmässä. 260 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja B ja C käsiteltiin ultraäänellä 20 minuuttia, kalvon C tapauksessa TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1 g/L ja suspension pH:ta oli säädetty arvoon 5,5.

t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	21,6	30,8	32,6	36,8	0,96302	31,1	32,9	37,1	1,05	386	409	461
20	21,6	23,2	24	25,5	0,96302	23,4	24,2	25,7	1,05	291	301	320
55	22,5	18,9	19,3	19,7	0,94435	18,7	19,1	19,5	1,05	232	237	242
175	22,5	15,5	16,0	15,9	0,94435	15,3	15,8	15,7	1,05	191	197	195
185	21,9	15,7	15,8	16,0	0,95689	15,7	15,8	16,0	1,05	196	197	199
195	22,1	15,7	16,0	16,2	0,95238	15,7	16,0	16,2	1,05	195	198	201
200	22,2	15,8	16,1	16,2	0,95014	15,7	16,0	16,1	1,05	195	199	200
210	22,4	16,1	12,1	12,8	0,94546	16,0	12,0	12,7	1,05	198	149	158
220	22,4	16,0	12,0	12,6	0,94546	15,9	11,9	12,5	1,05	197	148	155
245	22,4	15,3	11,8	12,4	0,94546	15,2	11,7	12,3	1,05	188	145	153
255	22,4	14,9	11,7	12,3	0,94546	14,8	11,6	12,2	1,05	183	144	151
260	22,4	14,7	11,7	12,3	0,94546	14,6	11,6	12,2	1,05	181	144	151
290	22,4	10,1	12,2	13,3	0,94546	10,0	12,1	13,2	1,05	124	150	164
300	22,4	10,3	12,2	13,1	0,94546	10,2	12,1	13,0	1,05	127	150	161
310	22,4	10,3	12,2	12,9	0,94546	10,2	12,1	12,8	1,05	127	150	159
340	22,4	10,4	12,1	13,1	0,94546	10,3	12,0	13,0	1,05	128	149	161
355	22,4	12,2	15,1	19,1	0,94546	12,1	15,0	18,9	1,05	150	186	235
365	22,4	11,8	14,1	17,4	0,94546	11,7	14,0	17,2	1,05	145	174	214
380	22,4	11,7	13,6	15,2	0,94546	11,6	13,5	15,1	1,05	144	167	187
400	22,4	11,4	13,1	14,5	0,94546	11,3	13,0	14,4	1,05	140	161	178
410	22,4	11,4	13,2	14,5	0,94546	11,3	13,1	14,4	1,05	140	162	178

Taulukko XIX. Suodatus 19. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen staabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 8,1 m/s. 230 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoja B ja C käsiteltiin UV-laitteistossa UV1. Kalvoa B käsiteltiin 20 minuuttia ja kalvoa C 60 minuuttia.

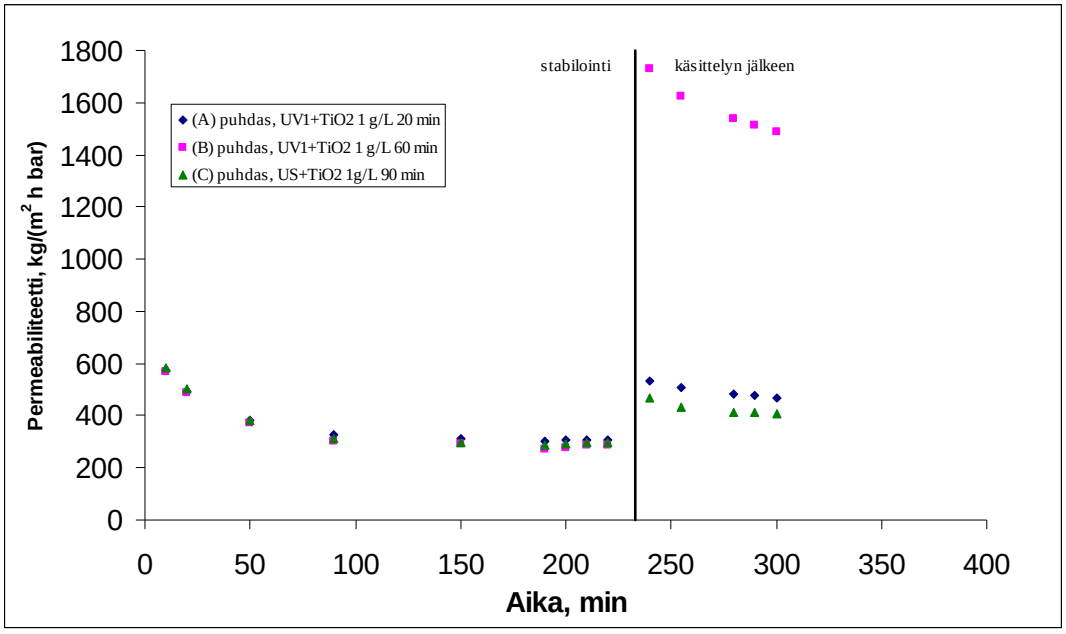
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
80	23,3	29,0	31,9	33,0	0,92497	28,1	30,9	32,0	1,025	358	393	407
95	23,3	26,3	28,2	28,9	0,92497	25,5	27,3	28,0	1,025	324	348	356
120	23,3	24,0	25,2	25,6	0,92497	23,3	24,4	24,8	1,025	296	311	315
170	23,3	21,2	22,4	22,5	0,92497	20,6	21,7	21,8	1,025	262	276	278
225	23,3	21,2	22,4	22,4	0,92497	20,6	21,7	21,7	1,025	262	276	276
230	23,3	21,5	22,3	22,6	0,92497	20,8	21,6	21,9	1,025	265	275	279
235	23,0	25,2	33,0	37,2	0,91521	24,2	32,6	35,7	1,025	308	424	463
255	22,4	23,8	30,2	32,4	0,94369	23,5	29,9	32,0	1,005	305	388	416
290	22,5	24,5	30,6	32,0	0,94369	24,2	30,3	31,6	1,005	314	393	411
300	22,5	23,7	29,1	30,9	0,94369	23,4	28,8	30,6	1,005	304	37	397
330	22,5	23,6	28,3	30,4	0,94369	23,3	28,0	30,0	1,005	303	363	390
370	22,5	23,6	29,0	30,1	0,94369	23,3	28,7	29,8	1,005	303	372	386
380	22,5	23,5	28,6	30,0	0,94369	23,2	28,3	29,7	1,02	297	362	379
400	22,5	23,6	28,5	29,8	0,94369	23,3	28,2	29,5	1,02	298	360	377
330	22,5	23,6	28,3	30,4	0,94369	23,3	28,0	30,1	1,005	303	363	390
370	22,5	23,6	29,0	30,1	0,94369	23,3	28,7	29,8	1,005	303	372	386
380	22,5	23,5	28,6	29,9	0,94369	23,2	28,3	29,7	1,02	297	362	380
400	22,5	23,6	28,5	29,8	0,94369	23,3	28,2	29,5	1,02	298	360	377



Kuva 8. Permeabiliteetin muutokset graafisesti

Taulukko XX. Suodatus 20. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,1 m/s. 220 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoa A käsiteltiin 20 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1 TiO_2:n läsnäollessa, kalvoa B käsiteltiin 60 minuutin ajan UV-laitteistossa UV1 TiO_2:n läsnäollessa, kalvoa C käsiteltiin 90 minuutin ajan ultraäänellä TiO_2:n läsnäollessa. Titaanidioksidin konsentraatio oli 1g/L.

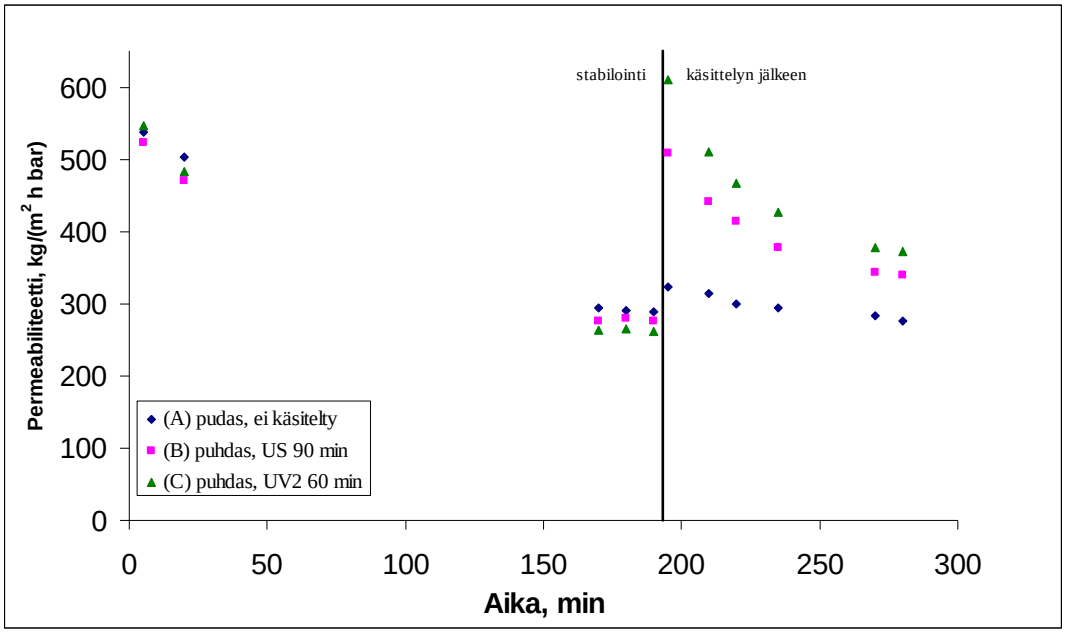
t, min	*T*, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			*p*, bar	*L*, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
10	22,5	46,7	46,1	47,6	0,94413	46,2	45,6	47,1	1,05	5734	566,5	585
20	22,5	40,2	39,8	40,8	0,94413	39,8	39,4	40,4	1,05	494	489,1	501
50	22,5	31,3	30,4	31,0	0,94413	31,0	30,1	30,7	1,05	385	373,6	381
90	22,5	26,5	24,5	25,4	0,94413	26,2	24,2	25,1	1,05	326	301,1	312
150	22,5	25,3	23,9	24,0	0,94413	25,0	23,6	23,7	1,05	311	293,7	295
190	22,5	24,4	22,1	23,5	0,94413	24,1	21,9	23,3	1,05	300	271,6	289
200	22,5	24,8	22,3	23,7	0,94413	24,5	22,1	23,4	1,05	305	274,0	291
210	22,5	24,8	23,4	24,0	0,94413	24,5	23,2	23,7	1,05	305	287,6	295
220	22,5	25,0	23,5	24,0	0,94413	24,7	23,3	23,7	1,05	307	288,8	295
240	22,5	44,4	144,2	38,8	0,94413	43,9	142,6	38,4	1,075	533	1730,8	466
255	22,5	42,3	135,1	36,1	0,94413	41,8	133,7	35,7	1,075	508	1621,6	433
280	22,5	40,4	128,0	34,3	0,94413	40,0	126,6	33,9	1,075	485	1536,4	412
290	22,5	39,9	125,9	34,2	0,94413	39,5	124,6	33,8	1,075	479	1511,2	411
300	22,5	38,8	123,9	33,8	0,94413	38,4	122,6	33,4	1,075	466	1487,2	406



Kuva 9. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko XXI. Suodatus 21. Permeabiliteetin muutos kalvojen stabiloituessa ja uudelleen stabiloituessa käsittelyjen jälkeen. Veden syöttönopeus oli 3,0 m/s. 190 minuutin kuluttua suodatuksen alusta kalvoa B käsiteltiin ultraäänellä 90 minuuttia, kalvoa C käsiteltiin 60 minuutin ajan UV-laitteistossa UV2.

t, min	T, °C	$\dot{m}$, g/min			μ_m, Pa s 10^{-3}	$\dot{m}_k$, g/min			p, bar	L, kg/(m^2 h bar)		
		A	B	C		A	B	C		A	B	C
5	20,7	41,9	40,8	42,7	0,98418	43,2	42,1	44,0	1,05	537	523	547
20	20,7	39,2	36,7	37,7	0,98418	40,4	37,8	38,9	1,05	502	470	483
170	22,3	23,8	22,4	21,3	0,94769	23,6	22,2	21,2	1,05	294	276	263
180	22,5	23,6	22,8	21,6	0,94369	23,3	22,5	21,4	1,05	290	280	266
190	22,6	23,5	22,5	21,3	0,94104	23,2	22,2	21,0	1,05	288	276	261
195	22,4	26,3	41,2	49,5	0,94657	26,1	40,9	49,1	1,05	324	508	610
210	22,5	25,6	35,9	41,5	0,94435	25,3	35,5	41,1	1,05	315	441	510
220	22,6	24,4	33,8	38,1	0,94170	24,1	33,4	37,6	1,05	299	414	467
235	22,8	24,1	31,0	34,9	0,93753	23,7	30,5	34,3	1,05	294	378	426
270	22,1	22,8	27,7	30,4	0,95216	22,8	27,6	30,3	1,05	283	343	377
280	22,4	22,4	27,6	30,3	0,94546	22,2	27,3	30,0	1,05	276	340	373



Kuva 10. Permeabiliteetin muutokset graafisesti.

Taulukko XXII. UV-käsittelyssä vapautuva TOC.

Käsittelyn kesto, min	TOC, mg/40 ml	TOC, mg/L
0	9,02	0,36
10	18,51	0,74
20	25,60	1,02
30	38,26	1,53

Taulukko XXIII. Ultraäänikäsittelyssä vapautuva TOC.

Käsittelyn kesto, min	TOC, mg/200 ml	TOC, mg/L
0	1,80	0,36
30	2,82	0,56
90	3,91	0,78

Taulukko XXIV. UV-laitteistojen vertailu. UV-käsittelyssä vapautuva TOC.

Käsittely	TOC, mg/200 ml	TOC, mg/40 ml	TOC, mg/L
ei käsittelyä	1,80		0,36
UV1 10 min		25,60	1,02
UV1+TiO2 10 min		55,87	2,24
UV2 10min			2,07
UV1 60 min		38,26	1,53
UV2 60 min			49,32

Taulukko XXV. Rejektion muutos käsittelyssä.

Käsittely	Permeaatin TOC, mg/L	Syötön TOC, mg/L	Rejectio, %
ei käsitelty	36,29	79,74	54,4
ei käsitelty	40,28	79,74	49,5
UV1 20 min	38,76	79,74	51,2
UV1 60 min	49,87	79,74	37,5
UV2 60 min	49,39	79,74	38,0
US 90 min	41,42	79,74	48,1