

MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE

OBRADE VODA

Zbirka nastavnih tekstova

Prof dr. sc. Krešimir Košutić
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb

Svrha ovog kolegija je upoznavanje s temeljnim principima membranskih tehnologija u pročišćavanju vodenih sustava. Membranske tehnologije obrade voda spadaju u najsuvremenije i ekološki održive ("zelene") tehnologije obrade voda, pitkih, industrijskih i otpadnih, koje svojom konkurentnošću sve više potiskuju klasične postupke obrade voda. Membranske tehnologije reverzne osmoze i nanofiltracije postižu separaciju na nano razini pa je ujedno riječ i o nanotehnologijama. Sljedeći, i još važniji, cilj ovog kolegija je upoznavanje s industrijskom primjenom membranskih tehnologija u obradi voda, kako u svijetu tako i u nas, s njihovim prednostima i nedostacima i trendovima koji te nedostatke nastoje ukloniti, te prepoznati ekološku održivost membranskih tehnologija kao najnaprednijih tehnologija obrade voda.

Uvod

Membranske tehnologije prepoznate su i ugrađene u Europske direktive koje pokrivaju područje voda, s ciljem učinkovite i ekološki održive obrade voda. Nadalje, europske direktive koje pokrivaju područje voda sve veću prednost daju upravo naprednim membranskim separacijama pri obradi voda s ciljem uklanjanja iz voda organskih onečišćenja (humusnih tvari, pesticida, petrokemikalija, novih organskih zagađivala, kao što su farmaceutici, lijekovi te spojevi koji utječu na rad endokrinih žlijezda, ali i sredstva za osobnu higijenu), te anorganskih tvari (fosfata, fluorida, arsena, sulfata, nitrata, teški metala). Istraživanja pokazuju da se te vrste onečišćenja i zagađivala ne mogu iz voda ukloniti standardnim metodama obrade voda, te se intenzivno radi na uvođenju i primjeni membranskih i drugih modernih postupaka obrade voda radi učinkovitog njihova uklanjanja. Na taj se način dobiva pitka voda, zadovoljavaju se vrlo strogi standardi o kvaliteti vode. S druge pak se strane otpadna voda (procesna, industrijska, komunalna) ponovno vraća u proces, iskorištava za neke druge svrhe (navodnjavanje) ili ispušta u vodeni prijamnik bez posljedica.

Neupitno je da su membranski procesi najučinkovitiji separacijski procesi koji se i dalje snažno razvijaju stvarajući tako nove izgleda njihove primjene u čistim tehnologijama. Najnovija postignuća u polimernoj kemiji, znanosti o materijalima, nanotehnologiji te procesnom inženjerstvu svakim danom otvaraju nove mogućnosti za primjenu membranskih tehnologija u najrazličitije svrhe. Čini se da su posebno separacije velikih struja razrijeđenih smjesa, heterogenih i homogenih pomoću membranskih i hibridnih procesa baziranih na membranama vrlo učinkovite, obećavajuće i profitabilne. Membranski procesi i tehnologije udovoljavaju praktički neograničenoj separacijskoj selektivnosti što je esencijalno za čiste i okolišu sklone tehnologije. Dobro je poznata činjenica da se nestašica vode na Zemlji prevladava zahvaljujući primjeni reverzne osmoze i nanofiltracije u velikom, industrijskom mjerilu. Nadalje sve se više

vodi briga o racionalnoj upotrebi vode tijekom industrijskih procesa koja se može postići uklanjanjem svih mogućih zagađivala, pa se npr. suspendirane tvari uklanjaju pomoću mikrofiltracije, koloidi ultrafiltracijom, topljive komponente elektrodijalizom, NF ili RO, ioni elektrodijalizom, NF, RO ili dijalizom, organske komponente npr. pervaporacijom itd. Odlaganje ili recikliranje neizbježnih otpadnih struja može se postići različitim membranskim separacijama koje omogućavaju frakcioniranje otpadnih voda na vrijedne čiste materijale koji se naknadno mogu ponovno upotrijebiti kao sirovine ili vrijedni nusproizvodi. Prisutnost organskih tvari u vodama i otpadnim vodama može izazvati brojne probleme. Organske tvari u vodi čine na tisuće komponenti uključujući makroskopske čestice, koloide, otopljene makromolekule, specifične komponente, među koje spadaju različita organska zagađivala prirodnog ili industrijskog porijekla. Prisutnost organske tvari u vodi posebno je opasna kada se takva voda tretira s klorom, jeftinim dezificijensom pri čemu se stvaraju trihalometani, koji mogu izazvati rak. Primjena biocidnih produkata u kontroli nepoželjnih organizama kao što su životinje, insekti, bakterije, virusi, gljivice osim pozitivnih strana ima i negativne učinke na vodene sustave, pogotovo one koji su namijenjeni piću. U tome prednjače pesticidi koji su identificirani kao glavni kontaminanti izvora pitke vode, te se smatraju ozbiljnim zagađivalima površinskih i podzemnih voda. Metode separacije pesticida moraju garantirati da njihovi zaostaci na kraju obrade budu ispod maksimalno dopustivih granica. Da bi se pesticidi eliminirali iz vode koriste se različite tehnike zasebno ili u kombinaciji: adsorpcija na aktivnom ugljenu, oksidacija ozonom i u kombinaciji s peroksidom, ultrafiltracija s aktivnim ugljenom, Fentonov proces. No čini se da su najsigurnije tehnologije uklanjanja pesticida, i općenito opasnih organskih zagađivala iz voda, upravo tlačni membranski postupci reverzne osmoze ili nanofiltracije.

Opskrba pitkom vodom

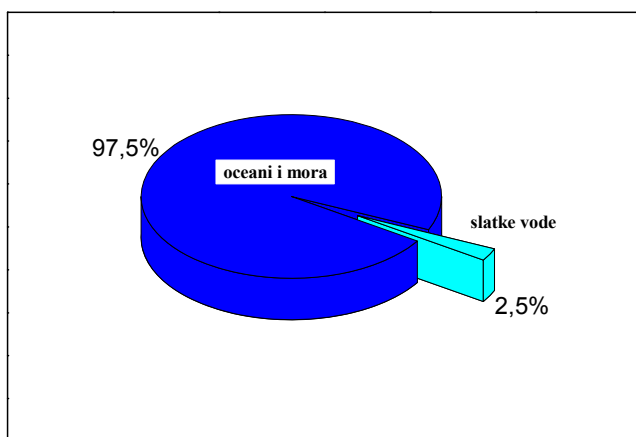
Na globalnoj razini uistinu se može govoriti da su zadnja desetljeća obilježena s ozbiljnim problemom vezanim uz onečišćenje vodenih sustava raspoloživih za opskrbu pitkom vodom, a ni budućnost nije puno svjetlija bez uvođenja novih tehnologija kojima će se u industrijskom mjerilu iskorištavati drugi raspoloživi kapaciteti, a to je morska voda. Glavni uzroci krize nedostatka pitke vode jesu:

- industrijalizacija,
- porast ljudske populacije, i
- klimatske promjene.

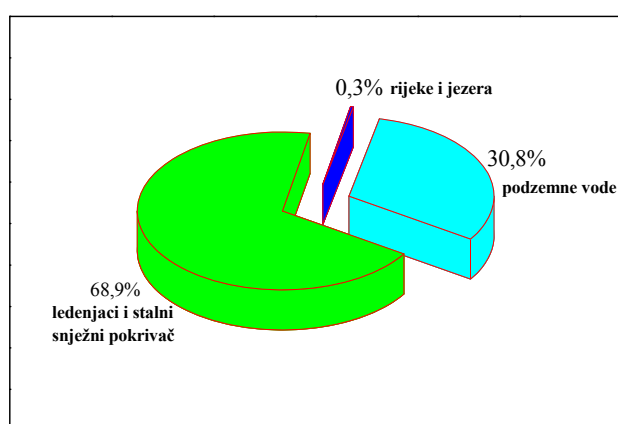
Klimatske promjene sve više dolaze do izražaja kroz dugotrajna sušna razdoblja, ili pak ekstreme poput poplava. Smatra se da je danas 2,5 mlrd. ljudi suočeno s nedostatkom vode. S druge strane kada je ima dovoljno, kakvoća vode je vrlo upitna i problematična te uzrokuje brojne bolesti, poput malarije, tifusa, diaree.

Zemlje Jugoistočne Azije posebno su pogođene s problemom arsena zbog sastava tla. Arsen je toksičan i izaziva ozbiljne zdravstvene probleme. Statistika pokazuje da je smrtnost ljudi povezana s kvalitetom vode koja se konzumira u nekim zemljama na visokom mjestu.

Poznato je da $\frac{2}{3}$ Zemlje čine vodene površine, tek $\frac{1}{3}$ otpada na kopno. Ovako veliki vodeni kapaciteti ipak nisu izravno raspoloživi za upotrebu, piće, navodnjavanje ili industrijsku primjenu, što prikazuju slika. Naime tek je vrlo mali dio ukupne vode slatka voda, a tih 2,5 % većim dijelom je u formi ledenjaka i snježnog pokrivača.



Sl. 1. Udio slane i slatke vode



Sl. 2. Raspodjela slatke vode potencijalne za piće

Hrvatska je relativno bogata vodom te se procjenjuje da su njezine rezerve pitkom vodom oko 9,1 mlrd. m³, što nas svrstava na visoko 5. mjesto u Europi, a prema nekim izvorima zauzimamo 46. u svijetu. Unatoč ovom bogatstvu, problem opskrbe kvalitetnom pitkom vodom na nekim lokacijama u Hrvatskoj tijekom dužih sušnih razdoblja nije zanemariv. To vrijedi prije svega za priobalje i otoke tijekom ljetnih mjeseci kada potrošnja vode enormno raste, ali problema ima i na kontinentalnim dijelovima Hrvatske, gdje raspoložive vode za piće nisu uvijek zadovoljavajuće kvalitete, ili dolazi do nestašice uslijed suše (Slavonija).

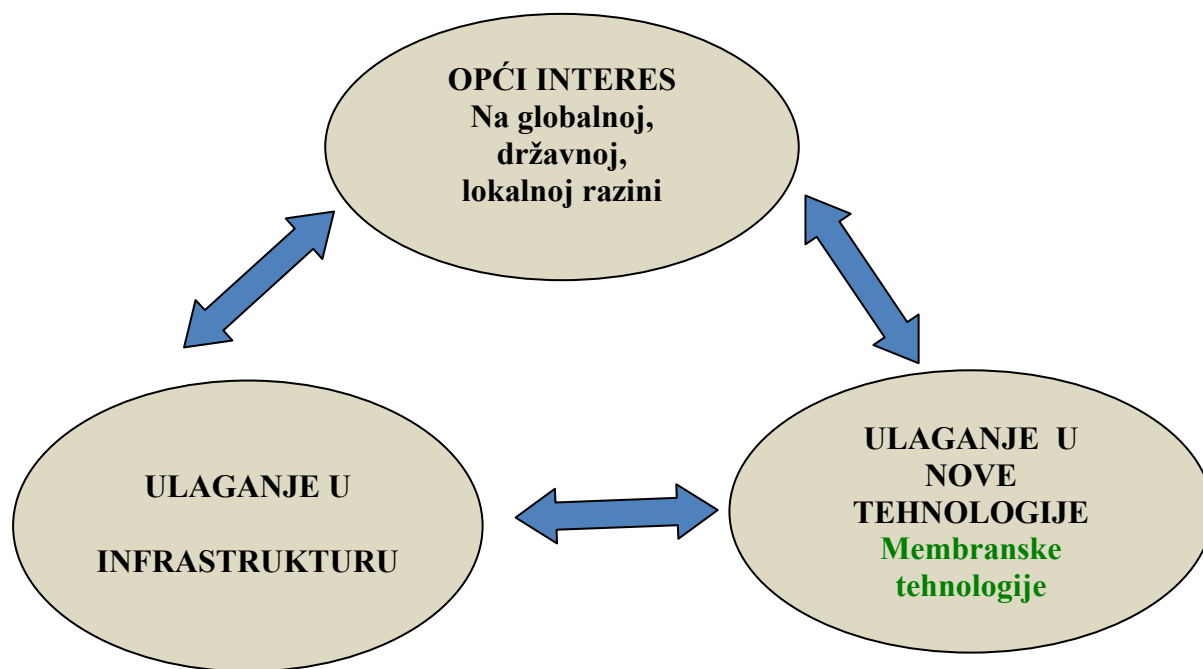
Ako je svijet ozbiljno suočen s nedostatkom pitke vode, i njezinom kvalitetom, onda je jedan od mogućih izlaza morska voda i tehnologije koje morsku vodu mogu prevesti u pitku, ili barem slatku. Morska voda je golemi potencijal za dobivanje pitke vode membranskom tehnologijom reverzne osmoze.

Salinitet morske /oceanske vode varira, a neki od primjera su sljedeći: Baltičko more-18 000 mg /L, Sredozemno more: 42 000 mg/L, Crveno more: 52 000 mg/L. Morska voda je po sastavu vrlo složen sustav, odnosno otopina, čiji je prosječni sastav dan u tablici 1.

Tablica 1. Prosječni sastav morske vode

Element	c/ ppm (mg L⁻¹)	Kemijski oblik pojavljivanja
Glavni		
1. Klor	18 980	Cl ⁻
2. Natrij	10 556	Na ⁺
3. Magnezij	1 272	Mg ²⁺ , MgSO ₄
4. Sumpor	800	SO ₄ ²⁻
5. Kalcij	400	Ca ²⁺ , CaSO ₄
6. Kalij	380	K ⁺
Sporedni		
7. Brom	65	Br ⁻
8. Ugljik	28	HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO ₃ , CO ₃ ²⁻ , org. spojevi
9. Stroncij	13	Sr ²⁺ , SrSO ₄
10. Bor	4,6	B(OH) ₃ , B(OH) ₂ O ⁻
11. Si	3	Si(OH) ₄ , Si(OH) ₃ O ⁻
U tragovima (30 elemenata)		
16. Litij	0,01	Li ⁺
19. Jod	0,05	J ⁻
23. Bakar	0,003	Cu ²⁺
26. Fluor	0,001	F ⁻ , MgF ⁺
32. Srebro	0,0003	Ag ⁺
39. Zlato	0,000006	Au

Prema tome, izlaz (smjernice) iz krize opskrbom vodom leži u razvoju i primjeni modernih tehnologija obrade pitkih voda (podzemne i bunarske vode, rijeke, jezera), morske vode, te otpadnih voda iz industrijskih procesa, te komunalnih otpadnih voda.



Sl. 3. Smjernice iz krize

Dakle, polazeći od općeg interesa ulaganjem u moderne tehnologije te u odgovarajuću infrastrukturu, problem opskrbe vode može biti sveden na najmanju moguću mjeru.

DESALINACIJA

Pod pojmom desalinacije podrazumijeva se svaki proces kojim se iz vodene otopine soli dobiva voda pri čemu produkt ne mora biti potpuno čista voda, može to biti i pitka voda s relativno niskom koncentracijom soli ($> 500 \text{ mg/l}$), što je i potrebno za konzumaciju radi unosa elektrolita u organizam.

Desalinacija se može provesti na dva u načelu različita načina:

- a) faznim promjenama vode
- b) selektivnim prijenosom, tj. vezanjem komponenata otopine.

Prvi je princip karakterističan za postupke destilacije i smrzavanja, dok su selektivni prijenos tvari kroz membrane i selektivno vezanje tvari (iona) na ionskim izmjenjivačima primjeri desalinacije bez fazne promjene. Desalinacijske postupke treba promatrati ne samo s fizikalno kemijskog gledišta, već i sa tehnoeкономskog. Naime pri faznim prijelazima karakterističnim za destilaciju, u sustav je potrebno dovesti veliku količinu topline potrebne za postizanje fazne promjene. To je posebno izraženo pri destilacijskim postupcima kompresije pare (engl. vapour compression, VC), višefaznog naglog isparavanja (engl. multistage flash destialtion, MSF), ili višestrukog isparavanja (engl. multi effect destilation, MED) zbog visoke topline isparavanja ($40,656 \text{ kJ/mol}$). Rad s tako velikim količinama topline, čak uz najsuvremenija tehnološka rješenja, ipak dovodi do znatnih energetske gubitaka. Destilacijski se postupci još uvijek velikim dijelom koriste za dobivanje vode u arapskim zemljama bogatim naftom, sa sve većom tendencijom prijelaza na membranske tehnologije desalinacije. Kad govorimo o prijenosu tvari kroz membrane, onda se pojam desalinacije može shvatiti u daleko širem kontekstu, jer membrane kao aktivne fizikalno kemijske barijere vrlo učinkovito zaustavljaju prolaz na samo anorganskih soli, već i organskih tvari, čak i relativno male molekularne mase!

S energetskog gledišta membranski su procesi desalinacije vrlo povoljni, jer je teorijski, termodinamički minimalni iznos energije potreban za izdvajanje vode iz sustava relativno male. U slučaju reverzne osmoze (a to je od tlačnih membranskih procesa najekstremniji slučaj) taj se iznos izračunava na temelju osmotskog tlak, tj. tlaka što drži u ravnoteži prirodnu osmotsku težnju vode da prolazi kroz semipermeabilnu membranu u spremnik sa slanom otopinom. Reverzibilnim povećanjem tlaka iznad osmotskog na strani slane (koncentriranije) otopine kroz membranu se protiskuje infinitezimalno mali volumen vode. Rad koji je potreban za tu promjenu dan je izrazom:

$$W = \pi dV$$

Uvrštenjem izraza za osmotski tlak (van't Hoffov zakon)

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_{m,A}} \ln a_A$$

i integracijom dobije se relacija koja pokazuje iznos rada potreban za dobivanje nekog realnog volumena slatke vode:

$$W = -\frac{RT}{\bar{V}_A} \int_{V_1}^{V_2} \ln a_A dV,$$

ili izraženo kao rad po jediničnom volumenu vode:

$$W = -\frac{RT}{\bar{V}_A(V_1 - V_2)} \int_{V_1}^{V_2} \ln a_A dV.$$

Za rješenje integral potrebno je $\ln a_A$ izraziti kao funkciju volumena, što je moguće uzimanjem u obzir da se tlak para iznad morske vode smanjuje s povećanjem saliniteta. Rješenjem integral dobije se izraz:

$$W = -\frac{A \cdot R \cdot T \cdot TDS}{\bar{V}_A} \left(\frac{V_1}{V_1 - V_2} \ln \frac{V_2}{V_1} \right),$$

Gdje je A, konstanta preko koje je salinitet povezan s tlakom para iznad slane vode i koja iznosi 0,000537, TDS, salinitet slane vode, u promilima‰, V_1 i V_2 ,

Početni i konačni volumen slane otopine, $\bar{V}_A$, molarni volumen vode u slanoj vodi = 18 cm³/mol.

Analizom izraza proizlazi da je minimalni iznos rada potreban kada se samo neznatni (infinitesimalni) dio slane (morske) vode tlačenjem kroz membranu pretvori u slatku vodu, tj. kada $V_1 - V_2 \rightarrow 0$. Pri takvoj minimalnoj konverziji teorijski je potrební iznos rad jednak 0,719 kWh/m³. Pri većim konverzijam potrební iznos rada povećava se prema tablici 2.

Tablica 2: Izračunati iznos rada (termodinamički) pri reverzno osmotskoj pretvorbi

Konverzija, $\frac{V_1 - V_2}{V_1} / \%$	1	10	30	50	70
Minimalni rad, W/kWh/m ³	0,720	0,757	0,854	0,996	1,236.

Konverzije pri desalinaciji morske vode u praksi nisu veće od 50%.

Stvarno potrebna energija za reverzno osmotsku desalinaciju znatno premašuje iznose minimalno potrebnog tlaka zbog:

potreba da se radi pri uvjetima viših tlakova od reverzibilnog, kako bi se proces vodio nekom konačnom, u praksi primjenljivoj brzini,

prisutnosti koncentracijske polarizacije na membrani i ubrzanja protoka slane vode uz membranu (veći utrošak tlačne energije), kako bi se smanjila koncentracijska polarizacija,

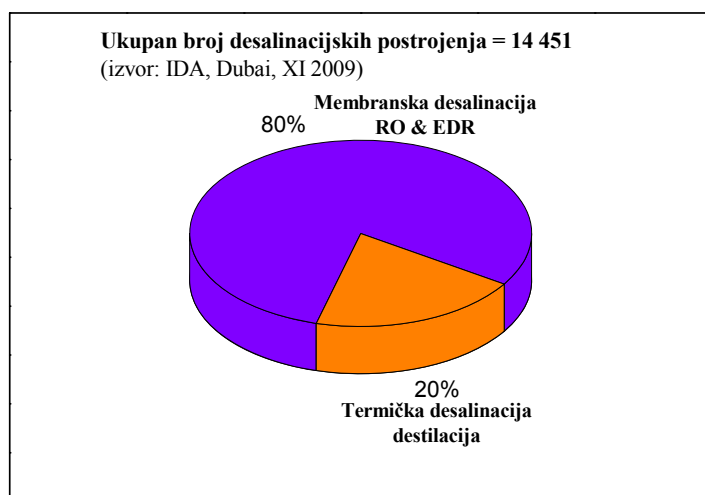
gubitka energije u retentatu (koncentratu), koji iz uređaja izlazi pod visokim tlakom.

Od tih faktora realno se može utjecati na posljednji i to ako se radi o vrlo velikim postrojenjima u kojima se isplati regenerirati energija prolaskom retentata kroz turbine za regeneraciju (rekuperaciju). Koncentracijska se

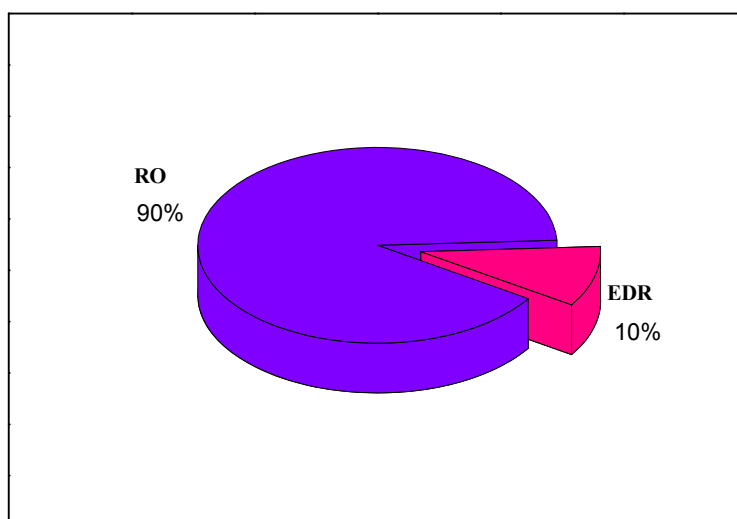
polarizacija može donekle smanjiti ugradnjom promotora turbulentnog strujanja u membranske module, i to prije svega module u obliku spiralnog namotaja. Ostali troškovi energije mogli bi se smanjiti, ali bi se to loše odrazilo na druge karakteristike procesa, pa je na temelju optimalizacije procesa utvrđeno da je uputno raditi s nekoliko (5-8) puta većim trošcima energije od teorijski izračunatog minimalnog iznosa.

Istraživanja koja provodi "Desalination Markets" pokazuju da je porast količine obrađene vode membranskim tehnologijama na globalnoj razini impozantan, $40 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{dan}$ početkom 2006., $64,3 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{dan}$ 2010., a krajem 2015. oko $100 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{dan}$. Riječ je o golemim kapacitetima koji iziskuju i golemo ulaganja u membranske tehnologije (u mlrd. €). Intenzivan razvoj novih, prije svega energijski štedljivih, visoko protočnih i visoko selektivnih kompozitnih membrana, te međusobna konkurencija, danas čine membranske proizvode sve jeftinijim i dostupnijim cijenom. Iako se još uvijek predmnijeva da su membranske tehnologije obrade voda skupe, dublje ekonomske analize takva mišljenja čvrsto pobijaju. Ilustrativan je primjer dobivanje pitke vode membranskom tehnologijom reverzne osmoze (RO) u Ashkelonu, u Izraelu čija je cijena svega $0,50 \text{ \$ /m}^3$ (manje od 3 kn/m^3). Za manja postrojenja cijena membranski obrađene vode ne prelazi 2 €/m^3 . Trenutačno je diljem svijeta instalirano blizu 15 000 desalinacijskih postrojenja od kojih je većina bazirana na membranskoj tehnologiji. Postaje normalno ulagati i graditi postrojenja čiji se kapaciteti kreću oko fantastičnih nekoliko stotina tisuća m^3/dan proizvedene pitke vode. Brojni su primjeri opskrbe pitkom vodom, primjerice Barcelona, s postrojenjem kapaciteta $200\,000 \text{ m}^3/\text{dan}$. Slični su primjeri u Jugoistočnoj Aziji, Australiji, Kaliforniji, Saudijskoj Arabiji. Najdalje u primjeni membranskih tehnologija je otišao Izrael, koji je postavio strategiju da do 2040. 80% svojih potreba za vodom namiri primjenom membranskih tehnologija. Nema nikakve

sumnje da se to neće realizirati. Donosimo tablični i grafički pregled membranskih kapaciteta.



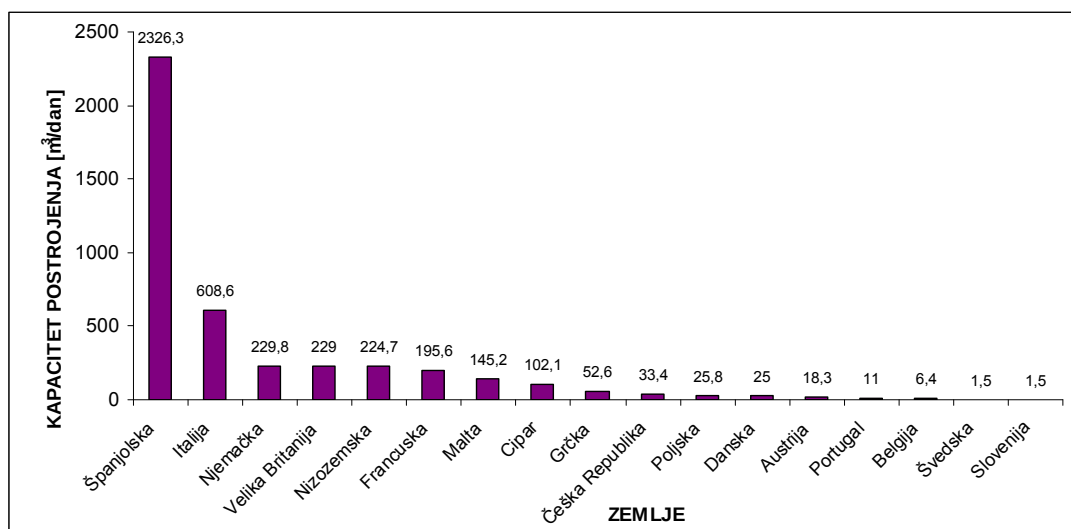
Sl. 4. Broj instaliranih desalinacijskih postrojenja na globalnoj razini



Sl. 5. Brojčani odnos reverzno osmotskih i elektrodijalitičkih postrojenja

Tablica 3: Primjeri najvećih RO membranskih industrijskih postrojenja

Postrojenje (investicija/mil. \$)	Kapacitet ($\text{m}^3 \text{ dan}^{-1}$)/ Cijena/\$ m^3	U funkciji od
Sorek, Izrael (463)	420 000 (0,50)	2013.
Hadera, Izrael (425)	355 000 (0,57)	2009.
Ashkelon, Izrael	325 000 (0,53)	2005.
Barcelona, Španjolska (159)	200 000	2009.
Thames Gateway, Vel. Brit. (389)	150 000	2010.
Tuas, Singapur	136 000	2005.
Cartagena/Murcia, Španjolska	65 000	2004.
Fujairah, UAE	170 000	2004.
Tampa Bay, USA	170 000	2003.
Alicante, Španjolska	50 000	2003.
Carboneras-Almeria, Španjolska	120 000	2003.
Point Lisas, Trinidad	110 000	2002.
Larnaca, Cipar	54 000 (0,79)	2001.
Al Jubai III, Saudijska Arabia	91 000	2000.
Murcia, Španjolska	65 000	1999.
Palma de Mallorca, Španjolska	63 000	1998.



Sl. 6. Grafički prikaz kapaciteta ($>700 \text{ m}^3/\text{dan}$) desalinacijskih postrojenja zemalja Europe



Sl. 7. Ashkelon postrojenje: Izrael, investicija: 212 mil. \$; površina: 75,000 m², kapacitet: 330 000 m³ /dan, 110 mil. m³ /god, parametri: $c_{ulaz} = 40700$ ppm TDS, $R=99,9\%$; cijena vode: **0,527 \$/m³** ; troškovi energije: 4 kWh/ m³



Sl. 8. Unutarnji pogled u postrojenje Ashkelon: 32 RO linije tlačnih cijevi s 40000 membranskih elemenata u obliku spiralnog namotaja

Što se tiče desalinacijskih uređaja instaliranih u Hrvatskoj, ima ih nekoliko na otocima i skromnih su kapaciteta, na Lastovu (1999., 1. RO uređaj) kapaciteta 900 m³/dan, na Mljetu na tri lokacije, najveći u Sobri, ukupnog kapaciteta oko 1500 m³/dan, te na Dugom Otoku (3 - 5 dm³/s, tj. 260-430 m³/dan, varijabilno,

sezona ljeto-zima). Iako skromnih kapaciteta ovi uređaji u ljetnoj sezoni osiguravaju kakvu takvu opskrbu pitkom vodom. Naravno da postoje potrebe za daljnjim proširenjem kapaciteta što je s obzirom na tip tehnologije relativno lako učiniti, uz minimalna ulaganja. Treba naglasiti da ovi uređaji u Hrvatskoj reverzno osmotski desaliniraju bočatu u pitku vodu.

Membranske se tehnologije obrade koriste za najrazličitije svrhe, a ovdje će biti naglasak tek na najvažnijima.

1. Desalinacija morske vode

Različite vodom osiromašene regije pretvaraju bočatu i morsku vodu u svjež u pitku vodu koristeći se membranskom tehnologijom. Desalinacijska tehnologija u uporabi je već 60-tak godina.

RO desalinacijski sustavi koriste se u turističkim naseljima, hotelima i na brodovima za kružna putovanja (cruise ships) iz razloga što osiguravaju sigurnu opskrbu pitkom vodom i što su isplativiji naspram drugih metoda pročišćavanja vode. RO sustavi dizajnirani su tako da se mogu prilagoditi različitim razinama slanosti morske vode. Njihove terenski ispitane performance idealne su za postavljanje na udaljenijim mjestima.

1. Obrada pitkih voda

Javno zanimanje za opskrbu vodom sve je izraženije u gradovima. Sve više područja, regija na sjevernoj hemisferi okreće se membranskim tehnologijama uklanjanja širokog spektra koloidnih tvari, patogenih uzročnika uključujući protozoe: giardia lamblia i cryptosporidium parvum (uzročnici diareje (proljeva) i gastroenteritisa), virusa i bakterija. Mutnoća, obojenost i minerali također se uklanjanju iz izvora namijenjenih piću (bilo površinskih ili podzemnih).

3. U industriji hrane i pića

Stalna visoka kvaliteta vode poboljšava izgled, okus i čuvanje pića te sprječava neželjene druge učinke kao što su promjena mirisa i pojava taloga na bocama.

Membranske tehnologije zabilježile su uspjeh kod različitih proizvođača pića, u mljekarskoj industriji i industriji vina diljem svijeta. Membranski separacijski sustavi osiguravaju pouzdane, visoko kvalitetne proizvode neovisno o lokalnoj opskrbi vodom. Membranska se tehnologija puno koristi u industriji mlijeka, za frakcioniranje i koncentriranje sirutke i za separaciju mliječne masti. Kod proizvodnje sokova i vina, glavna je primjena pri bistrenju i koncentriranju. Ponovno dobivanje proteina iz salamure u industrijskoj preradbi ribe

4. Farmaceutska industrija, laboratorijske potrebe

Referentni standardi krajnje su važni za mnoge testove i procese kao što su spremnici za ispiranje i voda za injekcije. Membranske tehnologije i RO sustavi široko se koriste za uklanjanje zagađivala, virusa i bakterija.

5. Elektronička industrija

RO tehnologija praktički jedina u kombinaciji s ionskom izmjenom udovoljava standardima i potrebama industrija poluvodiča. Prisutnost čestica glavni je razlog visokim gubicima u proizvodnji mikroelektronskih komponenata. Doprinos potpunom reduciranju čestica u tu svrhu glavni je prioritet budući da voda dolazi u kontakt s tankim pločicama (poluvodičkim materijalom) nekoliko puta tijekom proizvodnje kompjutorskih čipova. Potrebna je 18 MΩ voda koja zadovoljava ASTM standarde za proizvodnju poluvodiča, pločica sklopova, kompjutorskih čipova i perifernih komponenata. Proizvodnja ultračiste vode stoga zahtijeva različite tehnologije, a membranske tehnologije upravo su dizajnirane kako bi zadovoljile najviše standarde proizvodnje ultračiste vode.

Visoka pouzdanost membranskih tehnologija smanjit će troškove proizvodnje u ovoj industrijskoj grani, sačuvati vodu i uštedjeti energiju.

6. Energetika, parni kotlovi

Zahtjevi za kvalitetom vode uglavnom su u vezi sa sprječavanjem nastajanja kamenca, sa zaštitom od korozije i kontrolom kotlova.

Najjednostavniji način kontrole ovih problema je reverzna osmoza, RO.

RO sustavi idealni su za dobivanje pouzdano dobre kvalitete vode što se tiče energetske zahtjeva.

7. Uklanjanje tzv. novih (nesvrstanih, neozakonjenih) organskih zagađivala iz voda

U ovu klasu zagađivala ulazi čitav niz spojeva organskog porijekla, koji su u vodenim sustavima prisutni u malim količinama ili koncentracijama ($< 1\text{ mg/l}$), ali zato kontinuirano dospijevaju u vodene prijemnike. Riječ je farmaceuticima, lijekovima (humani i veterinarski antibiotici-biološki aktivni organski spojevi, lijekovima koji djeluju na rad endokrinih žlijezda), sredstvima za osobnu higijenu, i ostalima. Njihov utjecaj na zdravlje predmet je najnovijih istraživanja te raste zabrinutost zbog njihove štetnosti kontinuiranim unošenjem u organizam. Neki su slabo razgradljivi, ili pak se veća brzina razgradnje nadoknađuje stalnim dospijevanjem novih količina u vodu.

8. Obrada otpadnih i procesnih voda

Za uklanjanje anorganskih i organskih zagađivala najrazličitijeg porijekla ovo su posebno pogodne tehnologije zbog svoje nedestruktivnosti u smislu da njihovom primjenom ne nastaju nova opasna zagađivala.

Karakteristike i prednosti membranskih separacija su brojne, a posebno treba istaknuti:

- mogućnost optimalnog odabira (selekcije) membrana,
- dizajn koji jamči pouzdanost i visoku učinkovitost,
- jednostavnost u operacijskom smislu i lakoća održavanja,

- operacije s nižim tlakovima uz najbolju uštedu energije,
- niska nabavna cijena u usporedbi s drugim tehnologijama,
- čvrsta i otporna konstrukcija,
- rad bez prekida (non-stop) i nadgledanja (automatizacija),
- usklađenost protoka i moguće separacije,
- sustav samopročišćavanja,
- modularni dizajn, lako proširivi sustavi.
- iznimna garancija (jamstvo) za membrane i odgovarajuću opremu, te
- ekološki održive tehnologije (utrošak kemikalija sveden na minimum).

Membrana je srce svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze, i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza! Ova se definicija odnosi na *permselektivne* membrane i podrazumijeva da postoji razlika kemijskog potencijala između dviju faza. Membrana je funkcionalan, aktivan, rjeđe pasivan materijal! Do separacije dolazi zbog sposobnosti membrane da jednu komponentu pojne kapljevine (smjese) prenese mnogo lakše nego ostale komponente.

Performansa ili učinkovitost dane membrane određena je s dva važna parametra:

- selektivnošću, i
- protokom (ili fluksom ili brzinom permeacije, koji ima jedinicu ako se radi o volumnom fluksu: $\text{l m}^{-2} \text{s}^{-1}$; $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{hr}^{-1}$; $\text{gal ft}^{-2} \text{day}^{-1}$; $\text{l m}^{-2} \text{hr}^{-1}$; $\text{l m}^{-2} \text{day}^{-1}$).

Selektivnost membrane prema smjesi općenito se izražava pomoću dva parametra:

- faktorom zadržavanja ili retencije, R :

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f}$$

gdje je c_f koncentracija ulazne otopine ili feeda, a c_p -koncentracija permeata.

- faktorom separacije, α .

Selektivnost membrane prema smjesama plinova ili organskih tekućina obično se izražava pojmom faktora separacije, α . Za smjesu koja se sastoji od komponenata A i B, faktor selektivnosti dan je jednadžbom:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$

gdje su y_A i y_B koncentracije A i B komponente u permeatu, a x_A i x_B koncentracije komponenata A i B u ulaznoj struji.

Koncentracije mogu biti izražene kroz jedinicu masene ili molarne koncentracije, a sastav smjese u molarnim, masenim ili volumnim udjelima.

Membrane uz dobru selektivnost i što bolju produktivnost (permeabilnost) moraju imati dodatne karakteristike:

- stabilna separacijska svojstva pri dugotrajnoj primjeni (5-8 godina),
- mehaničku, kemijsku i biološku otpornost,
- slabu podložnost taloženju koloidnih i suspendiranih tvari (tzv. fouling)
- pristupačnu (nisku) cijenu, što se danas već postiglo.

Klasifikacija membrana

Permselektivne membrane mogu se klasificirati prema različitim kriterijima, a to su:

- mehanizam separacije,
- fizikalna morfologija i
- kemijska priroda.

A) Klasifikacija membrane prema separacijskom mehanizmu:

Tri su glavna mehanizma separacije koja ovise o specifičnim svojstvima komponenata koje treba selektivno ukloniti ili zadržati pomoću membrane:

- a) separacija temeljena na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane, tzv. efekt prosijavanja (“sieve “ efekt).

Ovdje je riječ o poroznim membranama koje mogu imati makropore čija je veličina >50 nm i nanopore (mezopore) veličine 2-50 nm.

Operacije u kojima dominira ovaj separacijski mehanizam jesu: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i dijaliza (DIA).

- b) separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom- tzv. mehanizam otapanja/difuzije

U ovom slučaju govorimo o gustim, tzv. “dense” membranama, a pripadajuće operacije su: permeacija plina, GP, pervaporacija, PV i reverzna osmoza, RO.

- c) separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati (elektrokemijski učinak).

Pripadajuće membrane su električki nabijene membrane, tzv. ionsko izmjenjivačke membrane (kationske ili anionske), a operacije u kojima dominira ovaj separacijski mehanizam su elektrodijaliza, ED, Donnanova dijaliza, ali i nanofiltracija, NF.

Ionsko izmjenjivačke membrane specijalna su vrsta gustih membrana koje su napravljene od gelova jako sklonih bubrenju koji nose fiksni pozitivan ili negativan naboj. Membrane s fiksnim pozitivnim nabojem (npr. $-\text{RN}_3^+$) nazivaju se anionsko izmjenjivačke membrane i permeabilne su za anione, npr. Cl^- , SO_4^{2-} , a nepermeabilne su za katione. Membrane s fiksnim negativnim nabojem, (npr. SO_3^-), zovu se kationsko- izmjenjivačke membrane i one su permeabilne za katione, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , a odbijaju anione.

B) Klasifikacija membrana prema morfologiji

Anizotropne membrane su membrane karakteristične po različitoj poroznosti po poprečnom presjeku membrane, dakle poroznost aktivnog gornjeg sloja, tzv. skina je bitno drugačija od one u podlozi, koja je ujedno znatno poroznija.

Izotropne membrane su jednake poroznosti po cijelom presjeku.

Anizotropne membrane mogu biti:

asimetrične membrane (pripravljene od jednog materijala), ili

kompozitne, koje su sastavljene najčešće od 3 različita materijala.

C) Klasifikacija membrana prema kemijskoj prirodi

Na membranskom tržištu danas dominiraju organske (polimerne) membrane, za čiju pripravu se koriste različiti polimeri:

- celuloza i njezini derivati (od njih je počela tehnička primjena 60-tih g. 20. st.)

- aromatski poliamidi (hidrofilni karakter), izvrsnih permselektivnih svojstava, bolja termička i kemijska svojstva i bolja hidrolitička stabilnost od celuloznih estera, ali jako osjetljive na klor i okidativnu degradaciju,
- poliakrilnitril (PAN) (membrane za UF i hemodijaliza),
- polisulfon (PSf) i polietersulfon (PES), hidrofbne UF membrane sklone adsorpciji, dobrih kemijskih, mehaničkih i termičkih svojstava,
- politetraflouretilen (PTFE), poliviniliden flourid (PVDF), polietilen (PE), polikarbonat (PC), izotaktički polipropilen (PP).

Anorganske membrane su najvećim dijelom keramičke membrane koje se rade najčešće od oksida, nitrda i karbida Al, Zr i Ti.

Primjenjuju se za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama jer bi došlo do otapanja polimernog materijala od kojeg je membrana napravljena.

D) Klasifikacija membrana prema geometriji

Membrane se danas proizvode u dvije forme:

- ravne, u obliku plahte (engl. “*flat*”) membrane
- cilindrične: cijevne ($2r > mm$) i šupljikava vlakanca, tzv. “hollow fibers” ($2r < 3 \text{ mm}$)

Posebno su interesantne RO/NF membrana koje se prema načinu priprave dijele na četiri tipa :

- asimetrične (tzv. Loeb-Sourirajanove) membrane,
- sastavljene membrane,
- dinamički formirane membrane, i

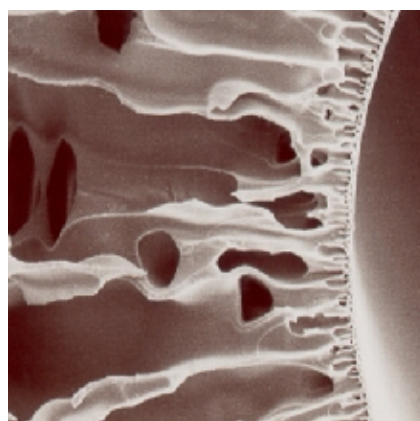
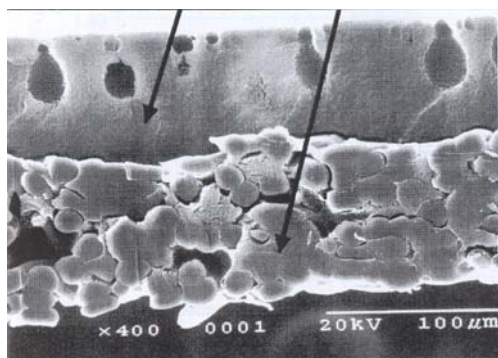
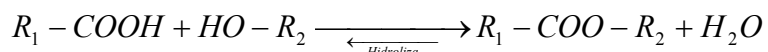
- membrane u obliku šupljih vlakana.

Asimetrične membrane prvi su pripravili Loeb i Sourirajan 1960. iz sekundarnog celuloznog acetata te su uspješno primijenjene u postupku reverzne osmoze. Način pripreme ovih membrana relativno je složen, polazi se od višekomponentne polimerne otopine koja se nakon lijevanja u tanki sloj gelira uranjanjem u vodu, a potom se toplinski i tlačno obrađuje. Konačna svojstva ovako pripremljenih membrana ovise o termodinamičkim i strukturnim karakteristikama polazne polimerne otopine, o kinetičkim učincima tijekom postupka pripreme, te o površinskim učincima na površini sloja polimerne otopine prilikom njezine pretvorbe u gel. Aktivni sloj asimetričnih membrana ima debljinu 200 nm i građen je od gusto zbijenih polimernih molekula ispod kojih se nalazi mnogo deblji (100 μm) sloj od istog materijala, nepravilnije i rahlije građe. Oba sloja dobivena su zajedničkim postupkom pripreme na tekstilnom tkanju. Elektronskim mikroskopom može se lako uočiti razlika u strukturi slojeva, ali se ništa ne može zaključiti o poroznosti tankog aktivnog sloja. Na temelju ponašanja membrana u desalinacijskim pokusima neizravno je procijenjeno da je efektivni promjer pora u aktivnom sloju reda veličine 2 nm.

Prvotna Loeb-Sourirajanova tehnika pripreme znatno je usavršena, a od mnogih iskušanih polimera tek su neki dali uspješne rezultate; prije svega hidrofilni materijali kao što su celulozni acetat većeg stupnja supstitucije od diacetata,

celulozni esteri, aromatski poliamidi, poliamid-hidrazidi i poliimidi te neki polimerizirani heterociklički amidi.

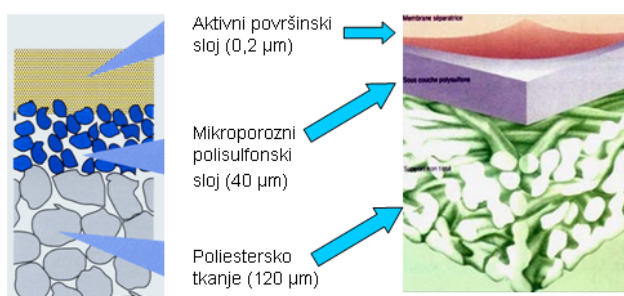
Nedostaci celulozno acetanih membrana: primjena u uskom neutralnom pH području zbog hidrolize.



Sl. 9. a) SEM celulozno acetatne membrane, b) i njezin presjek

Sastavljene membrane konačnom su strukturom vrlo slične Loeb-Sourirajanovom tipu asimetričnih membrana, jer se također sastoje od dva strukturno različita sloja. Bitna je razlika u tome da su ti slojevi kod sastavljenih membrana od različitih materijala, koji su posebno pripremljeni pa zatim naneseni jedan na drugi, ili je na potpornom i poroznom sloju naknadnim kemijskim reakcijama pripremljen aktivni selektivni sloj. Oba su sloja smještena na tekstilnom tkanju, obično poliesterskog tipa, koje membrani daje mehaničku

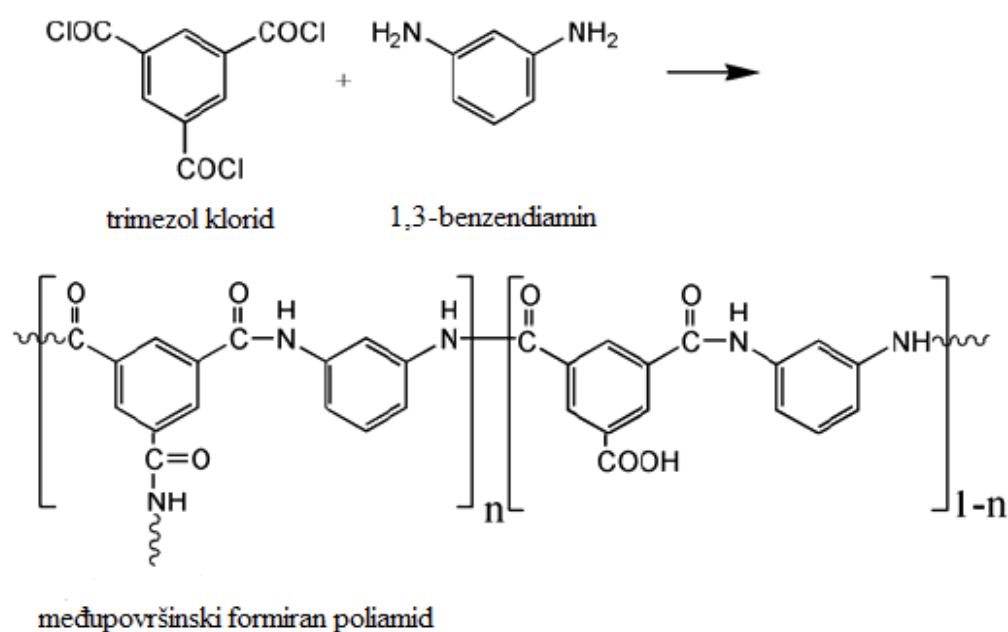
čvrstoću. Prema najpoznatijem patentu kao donji sloj membrane koristi se polisulfonski film ultrafiltracijskih svojstava, na kojemu se "in situ" reakcijom formira tanki sloj umreženog poliamida. Separatnom tehnikom pripreve dvaju slojeva mogu se načiniti membrane iz vrlo različitih materijala, uz mogućnost optimiranja svakog sloja zasebno, što je posebno važno za aktivni sloj koji se može "krojiti" po zahtjevima određenog procesa. Tako su proizvedene membrane s kojima je prvi put uspješno u industrijskom mjerilu desalinirana morska voda u jednostupnjevitom postupku (koeficijent zadržavanja $R > 0,995$).



Sl. 10. Shematski prikaz presjeka tankoslojne sastavljene (kompozitne) membrane (TFC).

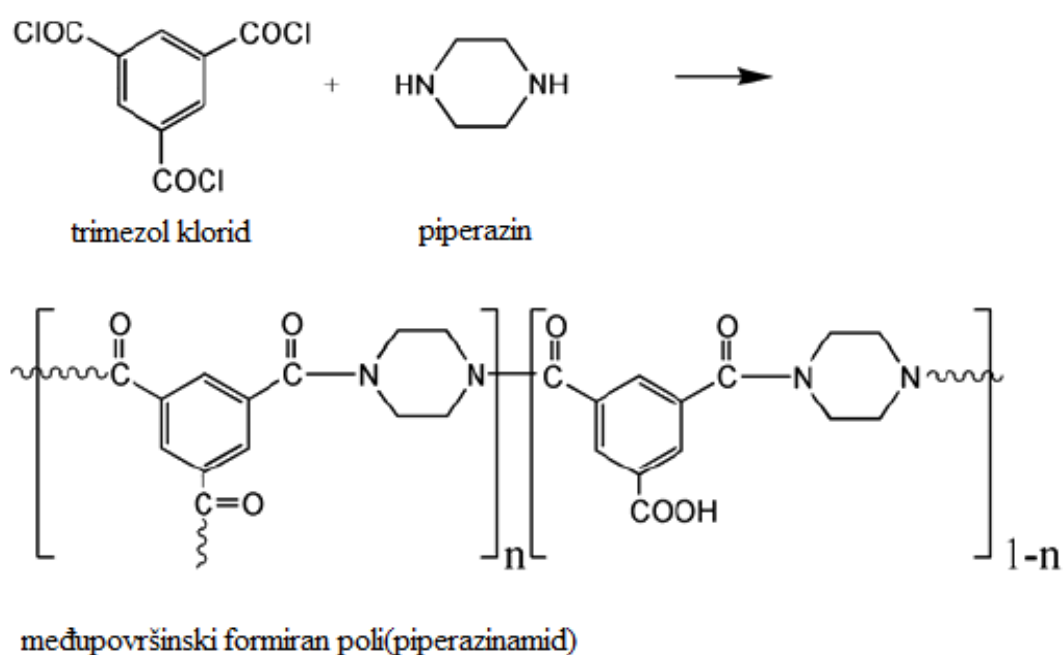
U komercijalnoj praksi tanki selektivni sloj formira se međupovršinskom polimerizacijom monomera amina dovedenih u kontakt sa monomerima aromatskih kiselina klorida. Jedan od najuspješnih načina pripreve visoko selektivnog i permeabilnog poliamidnog sloja je korištenje 1,3-benezendiamina (m-fenilendiamina) u vodenoj otopini u reakciji sa trimezol kloridom (1,3,5-

benzotrikarbonil klorid) u organskom otapalu (Sl. 11a). U takvoj reakcijskoj shemi, monomeri amina i kiselina klorida su aromatski, a trostruke –COCl grupe u trimezol kloridu omogućavaju da potpuno aromatska poliamidna membrana bude visoko umrežena, što je ključno za visoki stupanj uklanjanja soli RO membrana. Od razvitka prve komercijalne u potpunosti aromatske poliamidne membrane FT30 (FilmTec©), ova reakcijska shema i njezine varijacije su rasprostranjeno korištene u pripravi najviše korištenih TFC RO i NF membrana. PA sloj dobiven na ovaj način je tipično hrapav, zbog strukture "grebena i dolina", hrapavosti reda 100 nm.



Sl.11a. Potpuno aromatizirani poliamid zasnovan na trimezol kloridu i 1,3-benzendiaminu

Alternativno, monomer alifatskog amina (npr. piperazina) također može reagirati sa aromatskim trimezol kloridom i formirati poliaromatski poli(piperazinamid) (Sl. 11b). Membrane na bazi poli(piperazinamid) imaju tipično manju selektivnost od potpuno aromatskih PA membrana i najviše se koriste u nanofiltraciji.



Sl. 11 b. Poliaromatski poliamid zasnovan na trimezol kloridu i piperazinu

Mogućnost priprave oba membranska sloja optimalnih svojstava proširila je i područje kemijske stabilnosti membrana, izraženo dozvoljenom pH vrijednošću, kao i pripravu membrana posebno stabilnih na neke specifične utjecaje tipične za onečišćene vode. Nedostaci i problemi u pripravi kompozitnih membrana su mogućnost nekompatibilnosti oba membranska sloja.

Dinamički formirane membrane pripravlja se tako da se preko porozne podloge (veličina pora je oko 0,2 μm) nekoliko puta pod tlakom recirkulira slana otopina, koja sadrži male količine (nekoliko ppm) specijalnih dodataka. Ti se dodaci u takvim uvjetima pripreme mogu istaložiti na podlozi u obliku tankog filma debljine nekoliko desetina nm. Od ispitanih dodataka dobrim su se pokazali hidratizirani oksidi Zr, Th i U te polistiren sulfonati, poliakrilna kiselina i njezine soli te slični materijali. Prednosti ovakve pripreme membrana su relativno visoki protoci permeata i mogućnost "in situ" formiranja i regeneracije membrane, a nedostatak je nezadovoljavajući koeficijent zadržavanja.

Membrane u obliku šupljih vlakana pripravlja se iz različitih polimernih materijala, najčešće nylona i aromatskih poliamida, ali također i iz celuloznog triacetata. Iz makromolekulne otopine ili taline izvlače se vrlo tanka i šuplja vlakna, vanjskog promjera do 0,3 mm, sa stijenkom debljine do 0,05 mm. Gusti separacijski sloj asimetričnih šupljih vlakana debljine 0,1-1 μm može se nalaziti na unutarnjoj ili vanjskoj površini vlakna.

Reverzno osmotske membrane u obliku tankih šupljih vlakana pokazuju dobra separacijska svojstva, ali relativno niske protoke, što se onda kompenzira mogućnošću da se u mali volumen smjesti snop od mnogo vlakana. Na taj se način dobije veoma velika membranska površina, što je i glavna prednost ovih membrana. Veliki nedostatak membrana u ovom obliku je lako onečišćenje,

odnosno izraženo blokiranje aktivne površine, zbog čega reverzno osmotski uređaji zahtijevaju specijalnu predobradbu ulazne vode.

Najvažnije tehnike pripreme sintetskih membrana

Kao što je rečeno naprijed, za pripravu membrana mogu se upotrijebiti sve vrste različitih sintetskih materijala: anorganski (keramika, staklo, metal), ili organski (sve vrste polimera). Cilj je dakle modificirati materijal pomoću odgovarajućih tehnika kako bi se dobila membranska struktura s morfologijom pogodnom za specifičnu separaciju. Tehnika pripreme membrane, morfologija membrane i primijenjeni separacijski princip ograničeni su upotrijebljenim materijalom, drugim riječima, ne može svaki separacijski problem biti riješen s bilo kojom vrstom materijala.

Brojne tehnike omogućavaju pripravu sintetskih membrana, neke od njih služe za pripravu kako polimernih tako i anorganskih membrana, a najvažnije su: sinteriranje, izvlačenje, jetkanje, fazna inverzija, sol-gel proces, depozicija pare, nanošenje tankog filma (međupovršinska polimerizacija)

Sinteriranje je jednostavna tehnika koja omogućava dobivanje poroznih membrana iz organskih i anorganskih materijala kompresijom praška, koji se sastoji od čestica određenih veličina, i njihovim okrupnjavanjem pri povišenim temperaturama bez taljenja. Temperature ovise o materijalu, a tijekom

sinteriranja granice između kontaktirajućih čestica nestaju. Rabe se različiti materijali, tj. prašci: polietilen, politetrafluoroetilen, polipropilen, metali, keramika (Al-, Zr-oksidi), grafit, staklo, a veličina pora ovisi o veličini čestica praška i njihovoj veličinskoj raspodjeli te se kreće od 0,1-10 μm . Sinteriranjem se pripremaju isključivo membrane za mikrofiltraciju.

Izvlačenjem se ekstrudirani film ili folija, načinjeni isključivo od djelomično kristaliničnog polimernog materijala (politetrafluoroetilen, polipropilen, polietilen) podvrgavaju izvlačenju (rastezanju) okomito na smjer ekstruzije (izvlačenja), tako da su kristalinična područja smještena paralelno sa smjerom ekstruzije. Primjenom malih mehaničkih naprezanja stvaraju se perforacije (pukotine) te se dobije porozna struktura s veličinom pora od 0,1-3 μm .

Metodom jetkanja dobiva se najjednostavnija geometrija pora-paralelno cilindrične pore uniformnih dimenzija veličine 0,02-10 μm , ali je površinska poroznost svega 10%.

Metoda nanošenja tankog filma ('coating'). Guste (dense) polimerne membrane kroz koje se prijenos odvija difuzijom općenito pokazuju niske flukseve. Da bi se povećao fluks ovim membranama, efektivna debljina mora biti maksimalno reducirana, a to se postiže pripravom kompozitnih membrana koje se sastoje od dva različita materijala; gornji je selektivni materijal tanki film koji je nanešen na više ili manje poroznu podlogu. Selektivnost je određena tankim filmom na vrhu, a porozna podloga je nosač ili podrška skinu. Od tehnika priprave takvih membrana najviše se koriste: dip coating (prekrivanje umakanjem), plazma polimerizacija, međupovršinska polimerizacija i 'in-situ' polimerizacija.

Metoda priprave membrana faznom inverzijom

Većina komercijalnih membrana dobiva se ovom metodom jer omogućava dobivanje najrazličitijih membranskih morfologija. Fazna inverzija je proces kojim se polimer transformira na kontrolirani način iz tekućeg u kruto stanje. Proces skrućivanja ili očvršćivanja često je pokrenut prijelazom iz jednog ili dva tekuća stanja pri čemu u jednom trenutku procesa jedna tekuća faza (faza koncentriranijeg polimera) očvrstne te se stvara čvrsta matrica. Kontroliranjem inicijalnog stupnja faznog prijelaza, kontrolira se membranska morfologija, tj. mogu se pripremiti kako porozne tako i neporozne membrane.

Koncept fazne inverzije pokriva različite tehnike kao što su:

- isparavanje otapala,
- precipitacija kontroliranim isparavanjem,
- termička precipitacija,
- precipitacija iz parne faze i
- precipitacija uranjanjem (umakanjem).

Karakterizacija membrana

Membranski procesi pokrivaju široko područje separacijskih problema sa specifičnim membranama (membranskom strukturom) koja je potrebna za svaki slučaj. Stoga se membrane mogu značajno razlikovati po svojoj strukturi, i prema tome po svojoj funkcionalnosti.

Membrane je potrebno karakterizirati da se utvrdi za koje se određene separacije ili vrste separacija mogu upotrijebiti.

Već mala promjena u jednom od parametara pripreme membrane može izmijeniti strukturu (površinski aktivni sloj) te drastično utjecati na membransku performansu. Reproducibilnost je čest problem.

Membranska karakterizacija je nužna za povezivanje strukturnih membranskih svojstava, kao što su veličina pora, veličinska distribucija pora, slobodni volumen, kristaliničnost, sa svojstvima membranske sparacije. Membranska karakterizacija vodi k određivanju strukturalnih i morfoloških svojstava dane membrane.

Budući da postoje različite membrane, od poroznih do neporoznih, ovisno o vrsti separacijskog problema koji treba riješiti, postoje i potpuno različite karakterizacijske tehnike za svaki tip membrane.

Različite veličine pora imaju vlastite metode karakterizacije, a membrane su klasificirane u dvije glavne grupe: porozne i neporozne membrane. Kod mikro- i ultrafiltracijskih membrana prisutne su fiksne pore koje se karakteriziraju različitim tehnikama.

Pojam poroznosti odnosi se na mikro- i ultrafiltracijske membrane pri čemu su makropore >50 nm, mezo pore veličine 2 - 50 nm, dok je veličina mikro pora, koje ne čine strukturu mikro i ultrafiltracijskih membrana, manja od 2 nm.

Karakterizacija poroznih (mikro- i ultrafiltracijskih) membrana

Jedna od važnih, ali često ne i jasno definiranih varijabli kod karakterizacije poroznih membrana je oblik pore i njezina geometrija do koje se može doći korištenjem npr. Poisseuilleove jednadžbe (za paralelno cilindrične pore) ili Kozeny-Karmanove jednadžbe (pore su šupljine između gusto pakiranih sfera jednakih dimenzija).

Druga važna varijabla je veličinska raspodjela pora u mikro i ultrafiltracijskim membranama

Membrana može biti karakterizirana nominalnom (koja zadržava 95%, ili 98% čestica jednakih ili većih od dane pore), ili apsolutnom veličinom pora.

Od ostalih parametara treba spomenuti poroznost površine, varijablu koja uz debljinu gornjeg sloja membrane ili duljinu pore, određuje fluks kroz membranu. Različite mikrofiltracijske membrane posjeduju široko područje površinske poroznosti, od 5-70 %, za razliku od ultrafiltracijih membrana čija je normalna poroznost površine svega 0,1-1%!

Razlikujemo dvije različite vrste metoda karakterizacije poroznih membrana čime se određuju:

- parametri koji su dovedeni u vezu sa strukturom: određivanje veličine pora, veličinske distribucije pora, debljine gornjeg sloja i određivanje površinske poroznosti,
- parametri koji su povezani s mjerenjem permeabilnih karakteristika: eksperimentalno određivanje parametara separacije pomoću tvari koje membrana više ili manje zadržava.

Mikrofiltracijske membrane imaju pore veličine 0,1-10 μm , a karakteriziraju se:

- a) pretražnom transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (scanning and transmission electron microscopy, SEM TEM) čime se može se dobiti slika površinskog sloja, presjeka membrane i donjeg sloja te procijeniti iz fotografija poroznost i veličinska raspodjela pora. Treba biti oprezan da postupak priprave membrane za elektrоnsko pretraživanje ne utječe na stvarnu poroznu strukturu.

- b) metodom mjerenja tlaka mjehurića (bubble-point); mjeri se tlak pri kojem se pojavljuju mjehurići plina koji izlaze iz membrane namočene u tekućinu (vodu), prvo se pojavljuju mjehurići iz najvećih pora, a onda iz manjih (Laplaceova jednažba: $r_p = (2\gamma/\Delta P) \cos\theta$). Nedostatak je da se dobivaju različiti rezultati upotrebom različitih tekućina, a također brzina povećanja tlaka te duljina pora mogu utjecati na rezultate.
- c) porometrijski pomoću intruzije žive; mjeri se volumen žive koja se protiskuje kroz suhu membranu pri određenom tlaku. Kako živa ne može membranu, pa je kontaktni kut $>90^\circ$, time je $\cos\theta < 0$, a kontaktni kut žive s polimernim materijalima je često $141,3^\circ$ i $\gamma(\text{Hg/zrak}) = 0,48 \text{ N m}^{-1}$, Laplaceova jednadžba poprima oblik: $r_p = -(2\gamma/\Delta P) \cos\theta = 7492 / \Delta P$; r/nm , p/bar). Ovom se metodom precizno određuje veličina pora (pri čemu jednadžba pretpostavlja kapilarnost) i njihova raspodjela. Male pore zahtijevaju primjenu visokih tlakova pa može doći do oštećenja membranske strukture, a također metoda mjeri sve pore prisutne u strukturi uključujući i zatvorene "dead-end" pore.
- d) metodom mjerenja permeabilnosti ukoliko su prisutne kapilarne pore, veličina pora može se dobiti mjerenjem fluksa kroz membranu pri konstantnom tlaku upotrebom Hagen Poiseillove jednadžbe u kojoj je r radijus pore.

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta\pi} \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

Metoda je jednostavna jer pri određenom malom tlaku najveće pore postaju permeabilne, dok manje ostaju još uvijek nepropusne. Taj minimalni tlak ovisi samo o tipu membrane (kontaktni kut), vrsti permeata (površinska napetost) i veličini pora. Povećanje fluksa proporcionalno je povećanju primijenjenog tlaka. Geometrija pora je vrlo važna i općenito je nepoznata, pa se eksperimentalni rezultati često teško mogu interpretirati.

Ultrafiltracijske membrane su također porozne membrane s tom razlikom da im je struktura više asimetrična u usporedbi s mikrofiltracijskim membranama, pri čemu se asimetrija sastoji od tipičnog gornjeg sloja podržanog poroznijim podslojem, a otpor prijenosu tvari određen je gornjim slojem. Stoga je karakterizacija ultrafiltracijskih membrana usmjerena na karakterizaciju gornjeg sloja, tj. njegove debljine, veličine pora, distribucije veličine pora i površinske poroznosti.

Tipični dijametar pora ultrafiltracijskih membrana kreće se u području 2-100 nm. Zbog malih veličina pora, mikrofiltracijske se tehnike ne mogu primijeniti za karakterizaciju ultrafiltracijskih membrana zbog niske rezolucije SEM-a, a metode mjerenja tlaka i intruzije žive su nepogodne jer treba primijeniti visoke tlakove za male pore što može razoriti membransku strukturu površinskog sloja ultrafiltracijske membrane. Prema tome za karakterizaciju ultrafiltracijskih membrana rabe se metoda adsorpcije-desorpcije plina, termoporometrija, permoporometrija, metoda pomaka tekućine, metoda mjerenja faktora zadržavanja, i TEM (transmisijska elektronska mikroskopija).

Karakterizacija neporoznih membrana

"Neporozne" membrane služe za izvođenje separacija na molekulskoj razini pri čemu se prijenos tvari kroz njih odvija preko mehanizma difuzije/otapanja, a separacija se ostvaruje ili razlikom u topljivosti i/ili razlikom u difuzivnosti pojedinih komponenata prisutnih u ulaznoj struji. Ovdje se koriste metode koje dovode u vezu fizikalna svojstva s kemijskom strukturom: metoda permeabilnosti, te druge fizikalne metode: DSC/DTA, metode mjerenja gustoće-piknometrija, dilatometrija; WAXS-difrakcija X zraka pod širokim kutom, jetkanje plazmom, metode površinske analize: ESCA-elektronski mikroskop za kemijsku analizu; XPA-fotoelektronska spektrometrija X-zrakama, SIMS-

sekundarna ionska masena spektrometrija, AES-augerova elektronska spektrometrija. Ovim se metodama određuju geometrijske i morfološke karakteristike NF/RO membrana.

Karakterizacija ionsko - izmjenjivačkih membrana

Riječ je o membranama koje su karakteristične po prisutnosti nabijenih grupa. Naboj je, uz topljivost, difuzivnost, veličinu pora i veličinsku distribuciju pora, još jedan od mogućih uzroka ili faktora separacije. Nabijene membrane ne koriste se samo u električki pokrenutim procesima kao što su elektrodijaliza i membranska elektroliza, već postoje brojni drugi procesi koji koriste električne aspekte na granici faza membrana-otopina bez primjene vanjskog električnog napona. To su reverzna osmoza i nanofiltracija (zadržavaju ione), mikrofiltracija i ultrafiltracija (smanjuju blokiranje), difuzijska dijaliza i Donnanova dijaliza. Čak se ionsko izmjenjivačke membrane koriste kod separacije plinova i pervaporacije. Ukoliko je ionska membrana u kontaktu s otopinom elektrolita, uspostaviti će se distribucija iona u otopini jednako kao i distribucija unutar membrane (Donnanova ravnoteža). Ako membrana ima fiksni negativni naboj, ioni suprotnog naboja (pozitivno nabijeni ioni ili protuioni) bit će privučeni k membranskoj površini, dok će ioni istog naboja (negativni ili ko-ioni) biti odbijeni od membranske površine. Na taj će se način formirati električni dvosloj.

Specifična svojstva ionskih membrana mogu se izraziti parametrima kao što su površinski naboj, zeta (ζ) potencijal, električna otpornost i ionska permeabilnost.

Osim naprijed navedenih temeljnih karakteristika membrana, prilikom njihove selekcije za specifičnu namjenu važno je poznavati i dodatna svojstva membrana

koja mogu u interakciji s otopinom bitno utjecati na njihovo separacijsko ponašanje. To su:

- veličina pora, odnosno njihova raspodjela po veličini, efektivni broj pora, zakrivljenost pora,
- granična molekulska masa (MWCO), često izražena preko Daltona,
- površinski naboj (mjereno kao zeta potencijal),
- hidrofobnost/hidrofilnost (mjerena preko kontaktnog kuta,)
- morfologija površine (mjerena kao hrapavost).

Na mehanizam zadržavanja također utječu i fizikalno kemijska svojstva tvari koje se nalaze u otopini u topljivom, disociranom (ionskom) ili nedisociranom obliku, pogotovo kada se radi o reverznoj osmozi i nanofiltraciji. Ti su parametri sljedeći:

- molekularna masa (MM) tvari,
- molekularna struktura (veličina, oblik, duljina, širina),
- konstanta disocijacije (pK_a),
- hidrofobnost/hidrofilnost ($\log K_{ow}$),
- difuzijski koeficijent (D_p).

Sastav ulazne vode, pH, ionska jakost, tvrdoća i prisutnost organske tvari prirodnog porijekla (humusne tvari) također treba uzeti u obzir pri predviđanju separacijskog ponašanja membrana za dani sustav. Interakcije do kojih dolazi između membrane - otopljene tvari – otopine specifične su za svaki realan slučaj vode i trebale bi biti ispitane na laboratorijskoj odnosno pilot razini.

Membranske operacije (procesi)

Svaki je membranski separacijski proces karakteriziran upotrebom membrane za postizanje određene separacije. Membrana ima sposobnost prenijeti jednu komponentu puno lakše od drugih zbog razlika u fizičkim i/ili kemijskim svojstvima između membrane i permeabilnih komponenata.

Prijenos kroz membranu događa se kao rezultat pokretačke sile koja djeluje na komponente u ulaznoj struji (feed), tj. fazi 1. U mnogim je slučajevima brzina permeacije kroz membranu proporcionalna pokretačkoj sili, tj. postoji veza fluks-pokretačka sila koja se može opisati fenomenološkom jednadžbom.

Proporcionalnost između fluksa (J) i pokretačke sile dana je:

$$J = -A \frac{dX}{dx}$$

gdje je: A -fenomenološki koeficijent, a dX/dx pokretačka sila izražena kao gradijent od X (temperatura, koncentracija, tlak) duž koordinate x okomite na transportnu barijeru.

Promatranjem tzv. elektrokinetičkih fenomena koji se dešavaju kada je nabijena površina u kontaktu s otopinom elektrolita te kada je primijenjen električni potencijal ili razlika hidrodinamičkog tlaka, dolazi se do informacija o efektivnom površinskom naboju i zeta potencijalu površine. Zeta potencijal govori zapravo o efektivnom naboju površine, a taj parametar se dobiva iz mjerenja potencijala strujanja. Potencijal strujanja se generira kada se ionska otopina propušta kroz nabijene pore, kapilare ili dijafragme, primjenom hidrodinamičkog tlaka zbog istovremenog prijenosa tvari i naboja. Kod nabijenih mikro- i ultrafiltracijskih membrana otopina prolazi kroz pore dok kod neporoznih membrana može biti formirana dijafragma između dviju površina i otopina teče između dvije paralelne membrane.

Razlika električnog potencijala ($\Delta\phi$) koja je stvorena protokom iona pomoću primijenjene pokretačke sile ΔP određena je voltmetrom visokog otpora. Mijenjanjem radnog tlaka ΔP mjere se razlike električnog potencijala.

Potencijal strujanja $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ povezan je sa ζ potencijalom Helmholtz-Smoluchowski jednadžbom:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta P} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\kappa} \cdot$$

Elektroosmoza drugi je elektrokinetički fenomen kod koje se narine električno polje između nabijene porozne membrane, ili dijafragme načinjene od dvije nabijene neporozne membrane. Uslijed narinute razlike potencijala, poteći će struja i molekule vode će se gibati s ionima (elektroosmotski protok) stvarajući razliku tlaka.

Vrijedi relacija:

$$\frac{\Delta V}{dt} = \frac{\varepsilon I \zeta}{\eta\kappa}$$

ili

$$\frac{\Delta\phi}{dP} = \frac{dV/dt}{I} \cdot$$

Fenomenološke jednadžbe nisu ograničene samo na opisivanje prijenosa mase već se koriste i za opisivanje toplinskog fluksa, volumnog fluksa, fluksa količine gibanja i električnog fluksa.

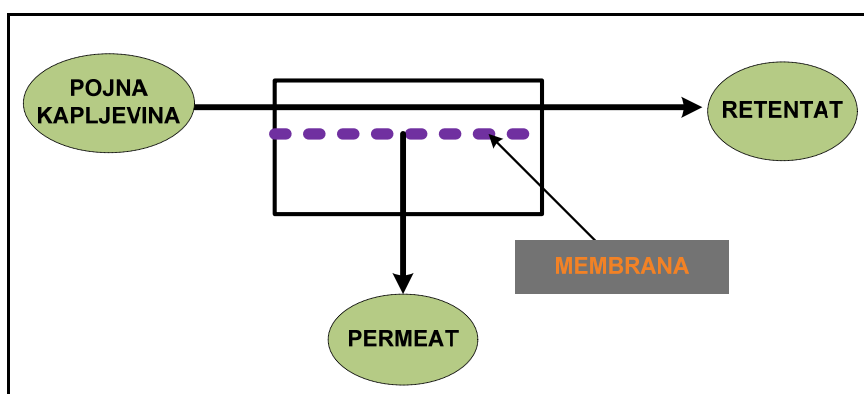
Fenomenološki koeficijenti koji povezuju fluks i silu jesu difuzijski koeficijent (D , Fick-ov zakon), koeficijent permeabilnosti (L_p , Darcy-ev zakon), toplinska difuzivnost (λ , Fourierov zakon), kinematička viskozitet ($\nu=\eta/\rho$, Newtonov zakon) i električna vodljivost ($1/R$, Ohmov zakon).

Korištenjem ovih jednadžbi proces prijenosa dan je s makroskopskog stanovišta, a membrana kao tzv. crna kutija. Prikaz fenomenoloških jednadžbi dan je tablično.

Tablica 4. Fenomenološke jednadžbe

Maseni fluks	$J_m = -D \cdot dc/dx$	Fick
Volumni fluks	$J_v = -L_p \cdot dp/dx$	Darcy
Toplinski fluks	$J_m = -\lambda \cdot dT/dx$	Fourier
Fluks kol. gibanja	$J_m = -v \cdot dv/dx$	Newton
Električni fluks	$J_m = -1/R \cdot dE/dx$	Ohm

Membranska operacija definira se kao operacija gdje se pomoću membrane **ulazna struja** (pojna kapljevina, “feed”) dijeli na dvije struje: **permeat**, dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda), i **retentat**, dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat, koncentrirana otopina).



Sl. 12. Membransko razdvajanje ulazne struje (pojne kapljevine, engl. feed) na struju retentata i permeata.

Kod membranskih operacija pokretačka sila može biti različita, Δc , Δp , ΔT , ΔE , temeljem koji su i razvrstane membranske operacije, te navedene u tablici 5.

Tablica 5. Lista najvažnijih membranskih postupaka

Membranski postupak	Pokretačka sila	Mehanizam separacije	Struktura membr./ Veličina pora	Faza	
				Ulaz	Permeat
Mikrofiltracija	ΔP	Isključenje prema veličini	Makropore, >50 nm	L	L
Ultrafiltracija	ΔP	Isključenje prema veličini	Mezopore, 2-50 nm	L	L
Nanofiltracija	ΔP	Isključenje prema veličini, Isključenje nabojem, Interakcije membrana-otopina	Mikropore, <2 nm	L	L
Reverzna osmoza	ΔP	Isključenje prema veličini, Interakcije membrana-otopina (otapanje-difuzija?)	Mikropore, <2 nm	L	L
Pervaporacija	Δp - aktivitet (parcijalni tlak)	Difuzija	Guste ('dense')	L	G
Membranska destilacija	$\Delta T/\Delta p$ -aktivitet (temperatura)	Isparavanje	Makropore	L	L
Dijaliza	Δc -aktivitet (koncentracija)	Difuzija	Mezopore	L	L

Od ostalih membranskih operacija interesantne su operacije za separaciju plinova: membranska separacija plinova i permeacija pare.

Kod membranske separacije plinova koriste se dvije potpuno različite vrste membrana; guste (dense) membrane kroz koje se prijenos odvija difuzijom te porozne membrane, u kojima dolazi do Knudsenovog protoka koji je određen veličinom pora (malih) pri čemu dolazi do sudara molekula plina sa stijenkama pore.

Komercijalna primjena plinskih membranskih separacija je obnavljanje vodika, separacija zraka (O_2/N_2), separacija CH_4/CO_2 .

Pervaporacija je jedini membranski proces gdje se prijenos faza zbiva između tekuće (feed) i plinovite faze (permeat) (L-G) što znači da za provedbu tog procesa treba najmanje onoliko energije koliko iznosi energija isparavanja

permeata. Pervaporacija se uglavnom koristi za dehidriranje organskih smjesa (alkoholnih azeotropa).

Pri membranskom isparavanju (destilaciji) dvije su vodene otopine pri različitim temperaturama razdvojene poroznom hidrofobnom membranom, a zbog razlike parcijalnog tlaka (tj. temperaturne razlike) (Antoineova jednadžba $\log P = A - B/(T+C)$) prijenos pare odvija se kroz pore membrane s vruće prema hladnoj strani. Otopina ne smije moćiti membranu, isparavanje tekućine se događa na strani više temperature dok se kondenzacija pare događa s druge strane gdje je temperatura niža. Membranska se destilacija koristi za koncentriranje i pročišćavanje vodenih (anorganskih) otopina.

Membranski moduli

Pod modulom se smatra najmanja praktična jedinica koja sadrži jednu ili više membrana i potpornu građu. Pod potpornom građom smatraju se čeone ploče i ostali porozni potporni materijal (slojevi) za skupljanje i izvod permeata, ulazni i izlazni priključci, razdjelnici membrana, i ostali potporni materijal potreban za mogućnost rada jedinice nezavisno od ostatka postrojenja. *Ulazna struja* (feed) se u membranskom elementu razdvaja na dvije struje, *permeat* - produkt, čista voda, onaj dio pojne kapljevine koji je prošao kroz membranu, i *retentat*, koncentrirana voda, dio pojne kapljevine koji je membrana zadržala.

Danas se praksi se koriste 4 osnovna tipa membranskih modula:

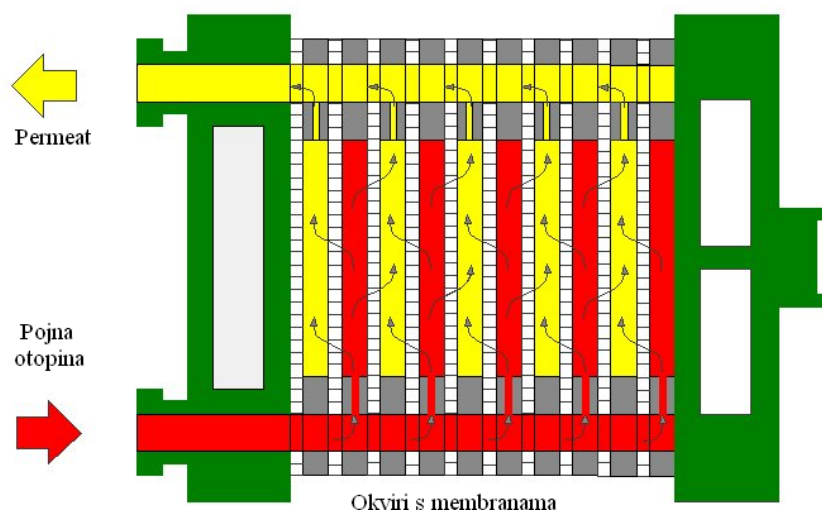
- a) modul na principu filter preše,
- b) spiralni modul,
- c) cijevni modul,
- d) modul sastavljen od šupljih vlakana.

Konstrukcijom modula nastoji se:

- što bolje iskoristiti aktivna membranska površina,
- postići da ta površina bude što veća u relativno malom volumenu (visoka gustoća slaganja membrana)
- istovremeno postići što veću turbulenciju, dobre hidrauličke uvjete potrebne za smanjenje koncentracijske polarizacije (koncentriranje otopljenih tvari na tlačnoj strani membrane) i smanjenje stvaranja taloga,
- omogućiti lako čišćenje membrana.
- postići uvjete pri kojima pad tlaka u modulu ne bude previsok,
- da za rad modula nije potrebna ekstenzivna predobradba vode,
- ekonomski prihvatljiva cijena!

Svaki od modula ima svoje prednosti i nedostatke, a u praksi se najviše rabe moduli u obliku spiralnog namotaja i modul sa šupljim vlaknima.

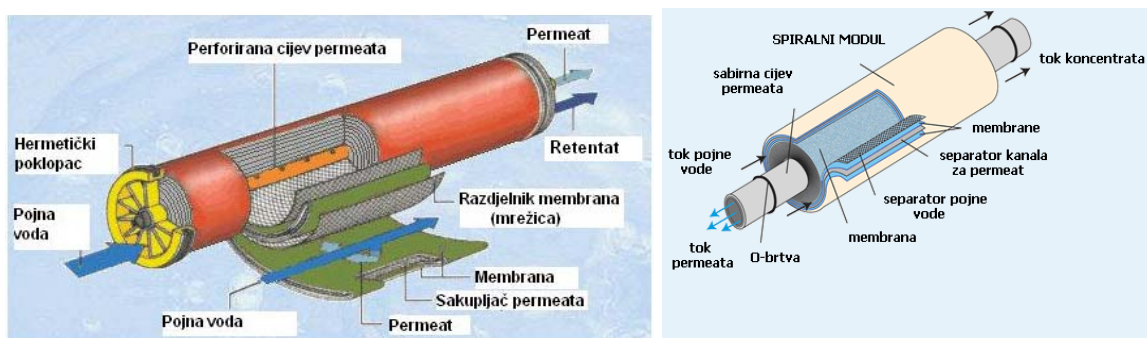
a) Modul na principu filter preše sastoji se od niza paralelnih okvira s utorima za odvod permeata. U svakom drugom okviru smještene su plastične ili metalne podloge i na njih su s obje strane učvršćene membrane, okviri s membranama odijeljeni su dakle, praznim okvirima, kroz koje dolazi napojna voda (feed), a čitav snop je smješten u tlačnu posudu. Poznate su izvedbe s okvirima koji sami djeluju kao tlačna posuda.



Sl. 13. Membranski modul na principu filtra: sastoji se od membrana smještenih i pričvršćenih unutar plastičnih ili metalnih okvira; naizmjenično su poredane membrane i prazni okviri kroz koje dolazi pojna voda, a sva konstrukcija je smještena u tlačnu posudu

b) Modul u obliku spiralnog namotaja Ovaj se modul također sastoji od ravnih (flat) membrana. Po dvije membrane međusobno su odvojene poroznim nestlačivim potpornim materijalom. Svaki od parova membrana zalijepljen je duž tri ruba, a od drugog para odvojen je pregradom. Četvrtim rubom po nekoliko je parova spiralno namotano oko odvodne cijevi. Napojna voda (feed)

struji aksijalno preko membrana, a produkt nakon prolaza kroz membrane i porozni potporni materijal izlazi u cijev za odvod permeata. Kada pojna smjesa struji duž lista membrane, separator pojne smjese stvara vrtloge koji smanjuju koncentracijsku polarizaciju te tako intenziviraju miješanje struje kroz membranu. Smanjujući koncentracijsku polarizaciju separator ulazne struje znatno smanjuje potencijal blokiranja membrana. Otkriveno je kako separatori mogu povisiti kritični fluks. Međutim separatori pojne smjese neizbježno povisuju pad tlaka u pojnom kanalu pa za one pojne kanale manje od 0,6 mm povišeni pad tlaka dovodi do prekomjernog gubitka na kvaliteti. S druge strane, manji pojni kanali povećavaju gustoću pakiranja membrana. Pokazalo se da je optimalna visina kanala pojenja između 0,6 i 1,5 mm. Tok unutar kanal za permeat je obično manji nego na strani pojenja što rezultira manjom visinom kanala permeata. Optimiranjem pada tlaka i gustoće pakiranja dolazimo do visine kanala za struju permeat od 0,25 do 0,50 mm ovisno o širini lista membrane. Za najuspješniji režim proizvodnje jednog elementa optimalni odnos visine kanala za ulaznu struju i kanala permeata je 0,5 – 1,0 mm.



Sl. 14. Modul u obliku spiralnog namotaja: sastoji se od ravnih membrana međusobno odvojenih poroznim nestlačivim materijalom; obično je po nekoliko parova membrana spiralno namotano oko centralne cijevi (cijevi za odvod permeate).

Tablica 5. Pregled nominalnih svojstava membranskih SWM elemenata za bočatu vodu

<i>Model elementa</i>	<i>ESPA2+ (Hydranautics)</i>	<i>ESPA4+</i>	<i>TMG20- 430</i>	<i>BW30- LE440</i>	<i>BW30- LE-440</i>
Dimenzije elementa	duljina: 1m, promjer: 200 mm	duljina: 1m, promjer: 200 mm	duljina: 1m, promjer: 200 mm	duljina: 1m, promjer: 200 mm	duljina: 1m, promjer: 200 mm
Površina membrane, m²	39,5	39,5	39,5	40,5	40,5
Tok permeata, m³/d	41,6	49,2	41,6	48,0	48,0
Nepropusnost za sol, %	99,6	99,6	99,5	99,0	99,3
Testirani tlak pojne vode, bar	10,3	6,7	7,6	6,7	10,3
Testirani salinitet pojne vode, ppm NaCl	1500	500	500	500	2000
Permeabilnost, l/m²/h/bar	4,9	8,2	6,2	7,8	5,9

3. Cijevni modul može imati dvije varijante: s membranama unutar metalne ili ojačane plastične cijevi ili s membranama izvan nje.

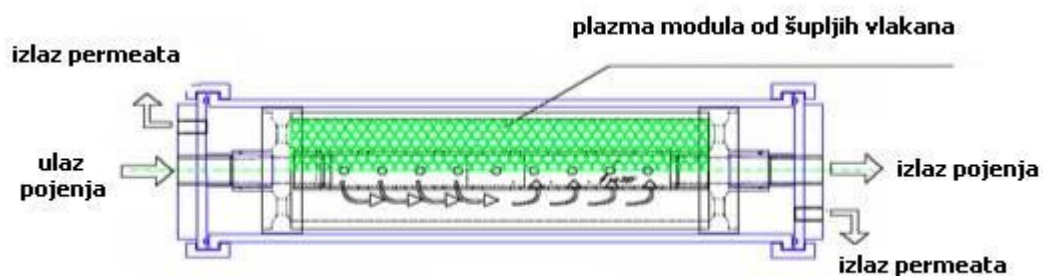
Membrane imaju oblik cijevi dimenzije kojih odgovaraju dimenzijama potporne cijevi ($\phi=1-2,5$ cm). Češći je oblik s membranama unutar perforirane cijevi, kroz koju teče napojna voda pod tlakom. Produkt prolazi kroz membranu te izlazi kroz rupice na cijevi.

Uz dobru mogućnost kontrole koncentracijske polarizacije velika je prednost cijevnih modula u lakoj izmjeni membrana i jednostavnom čišćenju.



Sl. 15. Cijevni moduli; keramički monolitni modul (desno)

d) Modul sa šupljim vlaknima sastoji se od šupljih vlakana smještenih u tlačnoj posudi. Krajevi vlakana posebnim su postupkom učvršćeni u čelne ploče od epoksi smole, tako da napojna voda, koja ulazi u tlačnu posudu, dolazi na snop vlakana izvana, prolazi kroz vlakna, a permeat (čista voda) na čeonim stranama izlazi iz njih.



Sl. 16. Moduli u obliku šupljikavih vlakana: sastoje se od šupljih vlakana smještenih u tlačnoj posudi, pojna voda prolazi kroz snop vlakana, a permeat izlazi na čeonim stranama tlačne posude u kojoj su vlakna smještena.

Tablica 6. Kvalitativna usporedba membranskih modula

Kriterij	Filtar preše	Spiralni modul	Cijevni modul	Modul sa šupljim vlaknima	
				RO	Kapilarni UF/MF
Gustoća pakiranja	+	++	-	+++	+++
Čišćenje					
-na mjestu	+	-	++	-	-
-povratno pranje	-	-	- (1)	-	+++
Cijena	+	+++	-	+++	+++
Pad tlaka	-	++	+++	++	++
Volumen zadržavanja	+	+	-	+++	++
Zahtjevi za predobradbu	+	-	+++	-	++

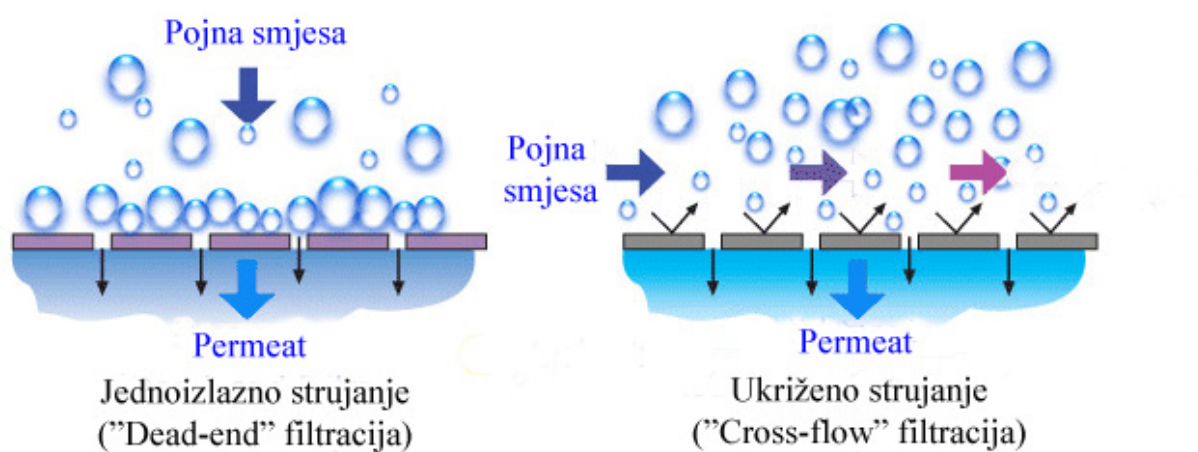
Legenda: volumen zadržavanja je po definiciji odnos početnog protoka ulazne struje (feed) i protoka permeata: $V_R = q_f / q_p$,

(-) izrazit nedostatak; (+++) izrazita prednost; (1) s izuzetkom keramičkog modula

Dizajniranje membranskih sustava

Dizajniranje membranskih sustava može se značajno razlikovati zbog velikog broja aplikacija i konfiguracija modula. Modul je centralni dio membranskog uređaja i često se imenuje separacijskom jedinicom. Broj modula (separacijskih jedinica) povezanih zajedno bilo serijski bilo paralelno čini stupanj nekog membranskog postrojenja, tzv. 'stage.'

Zadaća je inženjera urediti module na takav način da se dobije optimalni dizajn uz najnižu cijenu produkta. Najjednostavniji je dizajn jednoizlazni protok ('dead-end') ili operacija gdje se sva ulazna struja (feed) tjera kroz membranu što podrazumijeva da se koncentracija zadržanih komponenata u ulaznoj struji povećava te posljedično kvaliteta permeata smanjuje s vremenom. Kod jednoizlaznog strujanja, tok pojne smjese je okomit na površinu membrane, tako da s vremenom dolazi do nakupljanja zadržanih čestica te se formira kolač na površini membrane. Debljina kolača se povećava s vremenom filtracije što uzrokuje smanjenje protoka permeata. Tok permeata je istog smjera kao i tok pojne smjese. Ovaj se način još uvijek vrlo često rabi pri mikrofiltraciji.



Sl. 17. Prikaz jednoizlaznog i ukriženog strujanja

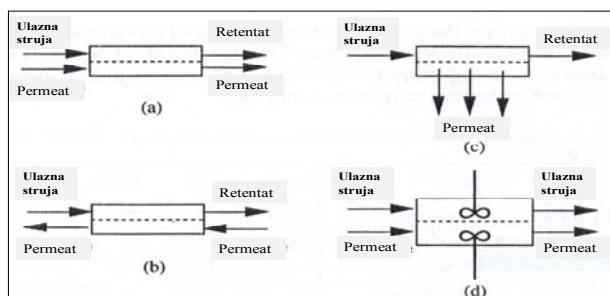
Za industrijsku primjenu preferira se ukriženi tok zbog manje tendencije blokiranja u odnosu na jednoizlazni način rada. Pri operacijama koje rade na ukriženom principu, ulazna struja teče paralelno s membranskom površinom. Sastav ulazne struje unutar modula mijenja se kao funkcija udaljenosti u modulu, dok se ulazna struja dijeli na dvije: struju permeata i struju retentata. Pad fluksa je relativno manji kod ukriženog protoka te se može kontrolirati i podesiti odgovarajućim izborom modula i brzine protjecanja.

Da bi se reducirala koncentracijska polarizacija i blokiranje membrana što je više moguće, membranski procesi općenito rade na principu ukriženog protoka. Pravilan izbor modula sljedeći je presudan korak. Za dani dizajn modula i ulaznu otopinu, protok (cross-flow velocity) je glavni parametar koji određuje prijenos tvari u modulu.

Najvažnije operacije s ukriženim protokom jesu:

- a) istostrujna (co-current)
- b) protustrujna (counter-current)
- c) ukrižena s poboljšanim miješanjem permeata (cross-flow with perfect permeate mixing)
- d) poboljšano miješanje (perfect mixing)

Najbolje rezultate daje protustrujni način rada, zatim ukriženi te istostrujni protok, a najslabiji rezultati se dobiju kod poboljšanog miješanja.

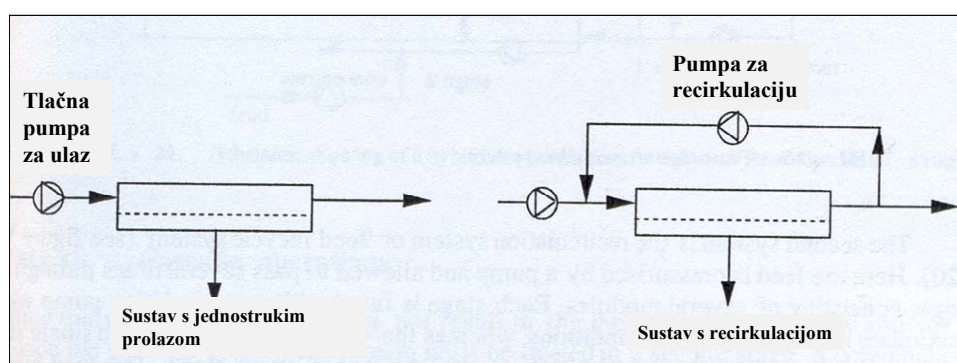


Sl. 18. Shematski prikaz najvažnijih operacija s ukriženim protokom: (a) istostrujna; (b) protustrujna; (c) ukrižena; (d) poboljšano miješanje

Protok u modul jedna je od glavnih varijabli koje određuju doseg postignute separacije. U principu dvije se temeljne metode mogu koristiti u jednostupanjskom i višestupanjskom procesu:

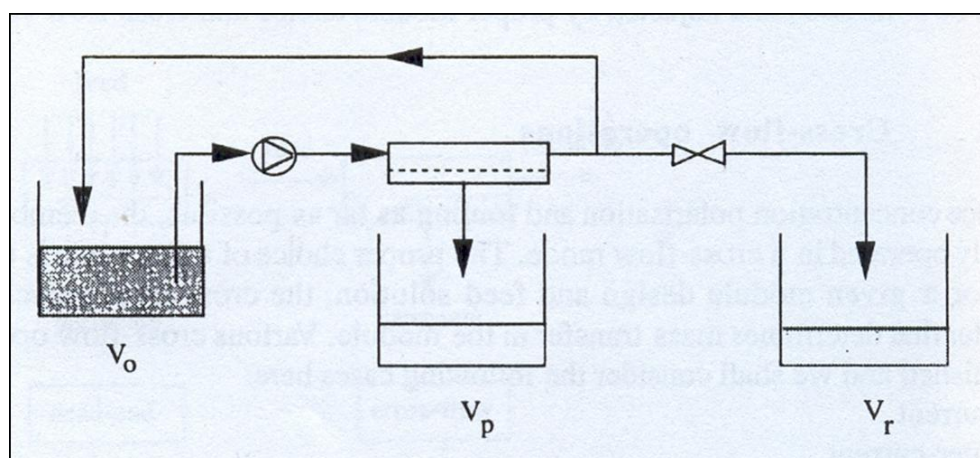
- a) sustav s jednostrukim prolazom (single-pass system), i
- b) sustav s recirkulacijom.

Šaržni sustav koristi se za aplikacije u manjem mjerilu.



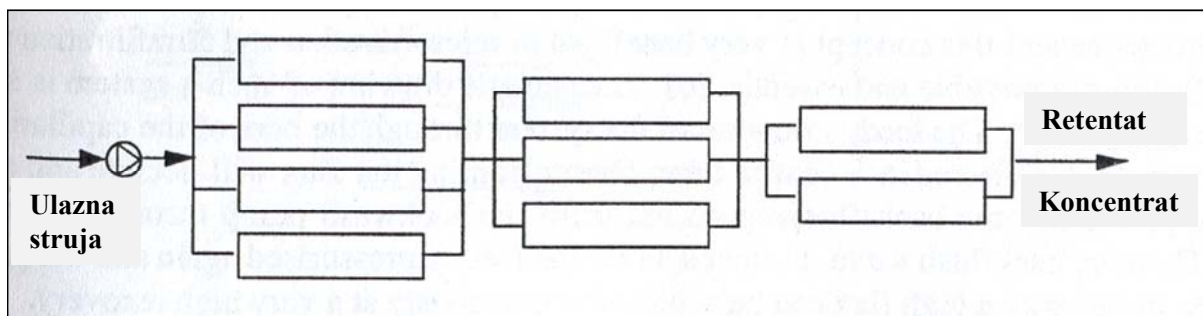
Sl. 19. Shematski prikaz sustava s jednostrukim prolazom i s recirkulacijom

U sustavu s jednostrukim prolazom ulazna otopina (feed) prolazi samo jednom kroz samo jedan ili kroz različite module, nema recirkulacije. Otuda volumen pojne kapljevine pada s duljinom puta.



Sl. 20. Shematski prikaz šaržnog sustava

U više stupanjskom dizajnu s jednostrukim prolazom, ovaj gubitak volumena kompenziran je uređenjem modula u tzv. dizajnu sužavanja (dizajn božićnog drvca, tzv. christmass tree design)



Sl. 21. Shematski prikaz sustava s jednostrukim prolazom i dizajnu sužavanja

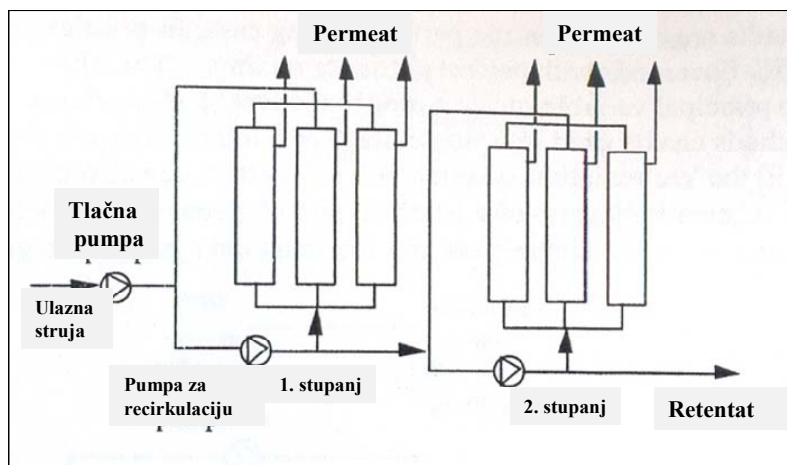
Protok kroz ovakav sustav ostaje stvarno konstantna, ali su ukupna duljina puta i pad tlaka u sustavu veliki.

Faktor redukcije volumena, tj. odnos početnog volumena ulazne struje i volumena retentata, određen je samo s oblikom (konfiguracijom) stabla, a ne primijenjenim tlakom.

Drugi sustav je sustav s recirkulacijom ili sustav recirkulacije ulazne struje, gdje se ulazna struja tlači s tlačnom pumpom i više puta prolazi kroz jedan stupanj (stage) sastavljen od više modula.

U svakom se stupnju nalazi pumpa za recirkulaciju koja maksimizira hidrodinamičke uvjete, dok je pad tlaka duž svakog stupnja mali.

Brzinu protjecanja i tlak moguće je podešavati u svakom stupnju pa je ovaj sustav puno fleksibilniji od jednostrukog prolaza te se preferira pri ultrafiltraciji i mikrofiltraciji koje su karakteristične po fenomenima jakog blokiranja i koncentracijske polarizacije.



Sl. 22. Dvostupanjski sustav s recirkulacijom

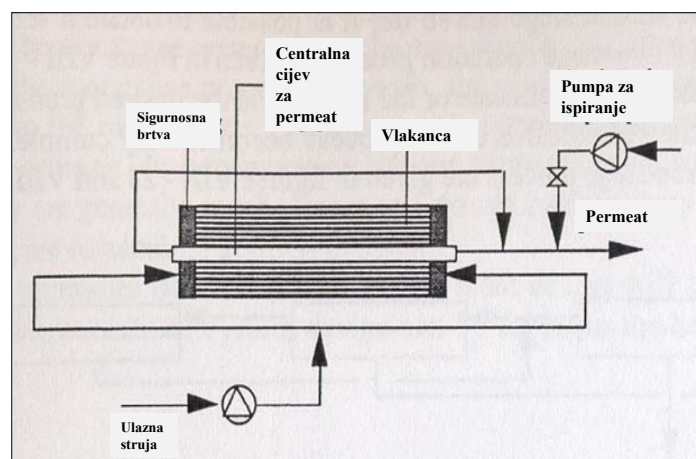
Hibridni jednoizlazni /ukriženi (‘‘dead-end/cross flow’’) sustavi

Prednost jednoizlaznih sustava je velika obnovljivost ulazne struje, ulazna struja kompletno prolazi kroz membranu, no kao što je rečeno za ultrafiltraciju i mikrofiltraciju, s vremenom dolazi do pada fluksa.

S druge strane, sustavi s ukriženim protokom omogućavaju mnogo bolju kontrolu blokiranja, ali uz nižu obnovu obrađene vode.

Hibridni jednoizlazni/ukriženi (‘‘dead-end/cross flow’’) sustavi koriste prednosti pojedinačnih sustava, te se naročito koriste pri mikro-i ultrafiltraciji gdje je moguće i važno povratno ispiranje (backflushing).

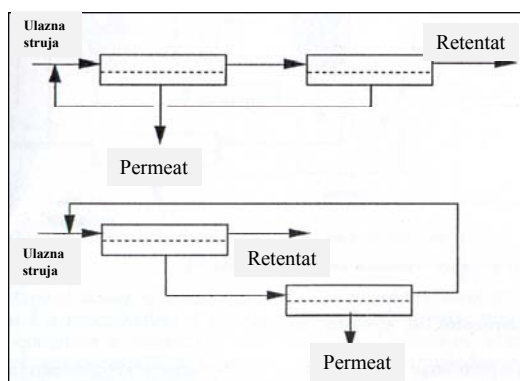
Pojna voda teče u sustavu kroz šuplje kapilare, a permeat se sakuplja u centralnoj cijevi. Zbog blokiranja fluks pada te se nakon određenog vremena provodi povratno ispiranje pomoću ‘backwash’ pumpe kroz centralnu cijev. Ventil za povratno ispiranje je zatvoren dok se ponovno ne stlači pojna voda te se proces ponavlja. Na taj se način postižu visoki fluksevi uz vrlo visoku obnovljivost.



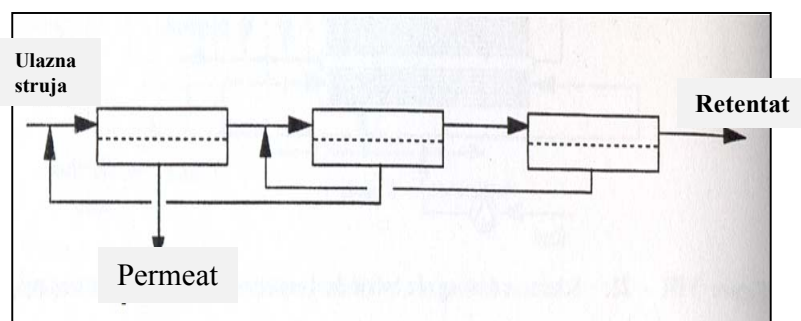
Sl. 23. Shematski prikaz hibridnog jednoizlaznog sustava

Kaskadne operacije

Jednostupanjski procesi često ne rezultiraju željenom kvalitetom proizvoda pa se iz tog razloga struja retentata ili permeata mora tretirati u drugom stupnju (in a second stage). Kombinacija stupnjeva nazvana je kaskadom. Dobar primjer kaskadne operacije je obogaćivanje uranijevog heksafluorida (^{235}U) s poroznim membranama. Kod kaskadne operacije angažiranjem velikog broja jedinica, gdje je permeat prvog stupnja ulazna struja drugog stupnja itd., moguće je dobiti vrlo veliku čistoću produkta. Dizajn ovisi o tome da li je permeat ili retentat željeni produkt. Kada je potrebno puno stupnjeva, optimizacija procesa postaje vrlo kompleksna i teška.



Sl. 24. Primjer dvostupanjskog membranskog procesa



Sl. 25. Trostupanjski membranski proces s recirkulacijom produkta

Praktični primjeri dizajniranja membranskih sustava

Razvoj i priprava membrane u laboratoriju te njezine komercijalna primjena relativno je dugi je postupak. Srce membranskog separacijskog procesa je membrana dok je modul srce membranskog sustava. Dizajn modula temeljen je na različitim tehničkim i ekonomskim aspektima u odnosu na specifični separacijski problem. Kao što je naprijed navedeno, moduli mogu biti složeni u jednostupanjske ili višestupanjske sustave. Dizajn sustav je jednako važan kao i razvoj membrana. U mnogim slučajevima membranski sustav ne može biti izravno upotrijebljen te je često nužna predobradba kako bi se omogućio ili olakšao membranski proces. Ipak cijena predobradbe može poprilično doprinijeti ukupnim troškovima procesa.

Predobradba je važna i nužna kod tlačnih membranskih procesa posebno kod nanofiltracije i reverzne osmoze, ali i kod mikrofiltracije i ultrafiltracije. Pri pervaporaciji, permeaciji pare i plinskoj separaciji gdje su ulazne struje općenito puno čišće i ne sadrže puno nečistoća, potrebna je tek jednostavna predobradba. U sljedeća dva primjera dana su dva različito dizajnirana sustava.

Hibridni sustav za dobivanje ultračiste vode

U industriji poluvodiča kvaliteta vode mora biti ekstremno visoka, ioni, bakterije, organske tvari i ostale koloidne nečistoće moraju biti maksimalno uklonjene pa se u tu svrhu koriste membranski procesi.

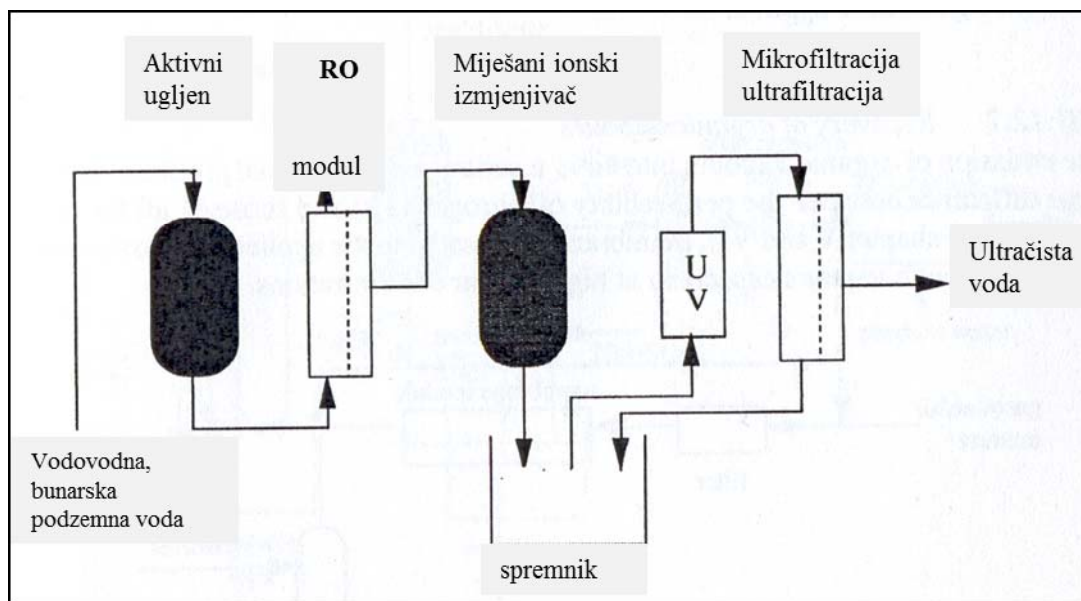
Ovo je tipičan primjer u kojem jednostavan membranski proces ne daje visoku kvalitetu produkta pa je kombinacija separacijskih procesa (hibridno procesiranje) nužno. Kako bi se konstruirala separacijska jedinica, potrebno je uzeti u obzir specifičnosti ultračiste vode pri čemu su vrlo važni parametri vodljivost, ukupni organski ugljik, TOC te broj čestica i bakterija.

Tablica 7. Karakteristike ultračiste vode

Električni otpor/ $M\Omega\text{ cm}$	> 18
Broj čestica/ ml^{-1}	< 10
Prebrojive bakterije/ ml^{-1}	$< 0,01$
TOC/ppb	< 20

Hibridni sustav, tj. kombinacija reverzne osmoze i ionske izmjene služi za dobivanje tražene kvalitete vode. Predobradba je nužna i ovisi o kvaliteti pojne vode.

Ukoliko je npr. prisutno željezo, ono se uklanja tijekom predobradbe, te se takva (predobrađena) voda ulazi u kolonu s aktivnim ugljikom (zadržavanje organskih tvari), a zatim u RO jedinicu gdje će biti zadržane soli i ostale organske otopljene tvari. RO permeat se dalje obrađuje u miješanom ionskom izmjenjivaču.



Sl. 26. Procesna shema dobivanja ultračiste vode

Da bi se dobila tražena kvaliteta vode (vidi tablicu) postobradba uključuje ultravioletnu sterilizaciju, ionsko izmjenjivačko poliranje i ultrafiltraciju pomoću koje se uklanjanju čestice koje su eventualno prispjele iz ionskog izmjenjivača (sitne čestice smole).

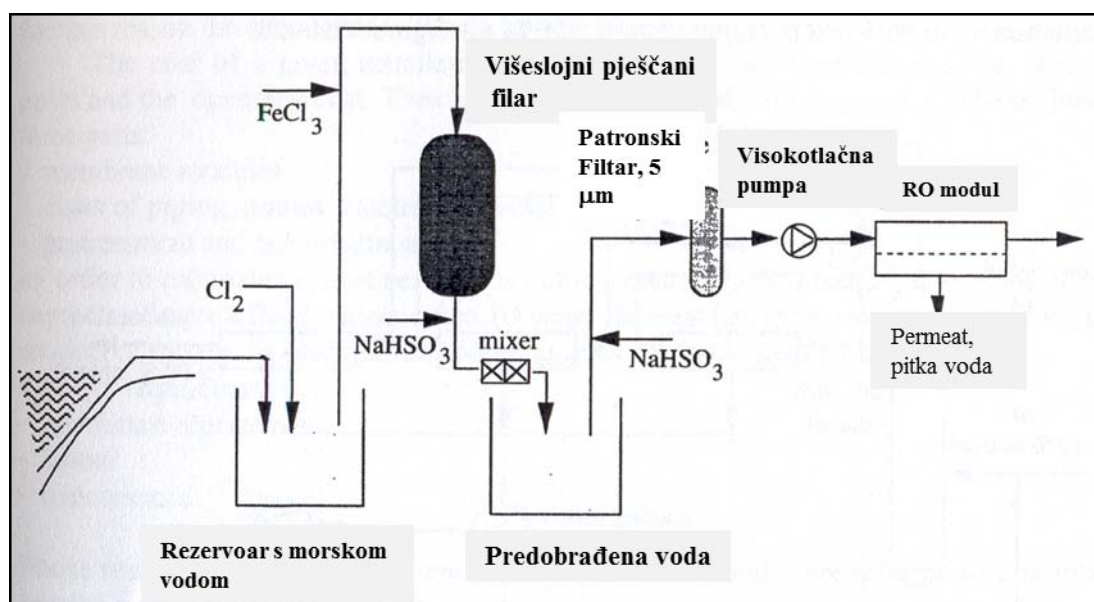
Desalinacija morske vode

Desalinacija morske vode jedan je od najvažnijih primjena membranskih procesa. Shematski prikaz desalinacije mora prikazan je slikom 27.

Ključni dio cijelog procesa desalinacije je reverzna osmoza, odnosno RO membrane visokih performansi koje imaju svojstvo zadržavanja soli >99% što znači da jednostupanjski RO sustav može dati produkt čistoće od oko 300 ppm soli. Da bi se povećala konverzija te da bi se kvaliteta vode dalje poboljšala, dizajnira se dvostupanjski ili višestupanjski sustav. Iako je morska voda relativno čista pojna struja, ipak je nužna predobradba kako bi se blokiranje

reverzno osmotskih membrana reduciralo na najmanju moguću mjeru i izbjeglo njihovo oštećenje.

Prije ulaza u membransku sekciju morska voda prolazi proces predobradbe kako bi se iz nje uklonile tvari koje loše djeluju na membrane. Morska se voda u postrojenje u pravilu ne dobavlja izravno iz mora, već iz bunara iskopanih neposredno na morskoj obali. Prolazom kroz sloj zemlje i šljunka, morska voda se očisti od grubih onečišćenja i većeg dijela biološkog materijala. Ulazna voda tada ide na kemijsku predobradbu, koja može biti vrlo jednostavna, ali i dosta složena, što ponajviše ovisi o tipu upotrijebljenih membrana.



Sl. 27. Shematski prikaz desalinacije mora

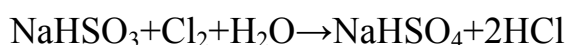
Kompleksniju obradbu traže membrane u obliku šupljih vlakana zbog malih unutarnjih dimenzija vlakana i velike sklonosti blokiranja, te membrane građene od materijala osjetljivih na prisutnost klora.

Osnovna je svrha predobradbe da se iz slane vode uklone tvari, koje razaraju membranski materijal i koje pokazuju težnju za taloženjem na membranama (fouling).

To su, uz grubo dispergirani materijal, koloidne tvari kemijskog (silicijev dioksid, teški metali, organske tvari) i biološkog (mikroorganizmi, plankton) porijekla, te teško topljive soli (gips, karbonati).

Kemijska predobradba se sastoji od dodavanja koagulanata i flokulanata (Fe-kloridi, polielektroliti) te može biti vrlo osjetljiva i važna, naročito kako bi se izbjegla precipitacija karbonata (scaling). No u pravilu za svaku napojnu slanu vodu potreban je specifičan niz operacija.

Pri jednostavnijoj kemijskoj predobradbi slana voda iz bunara najprije se klorira radi uklanjanja biološkog materijala i podešava na pravi pH dodatkom kiseline. Nakon uklanjanja nastalog taloga filtracijom, u slanu se vodu dodaje natrijev bisulfit radi uklanjanja suviška klora:



i natrijev heksametafosfat koji sprječava taloženje teško topljivih kalcijevih i drugih soli. Uklanjanje klora iz predobrađene vode je nužno ukoliko se u membranskim jedinicama nalaze poliamidne (PA) RO membrane koje su ekstremno osjetljive na slobodni klor. Proizvođači membrana u nominalnim karakteristikama izričito navode podatak tolerancije PA membrana na slobodni klor, kao i radno područje temperatura, koje rijetko prelazi 45 C, te maksimalno dopušteni radni tlak, 45-60 bar. Za razliku od PA membrana, upotrebom celulozno acetatnih membrana treba voditi računa o pH području jer su te membrane sklone hidrolizi, te svoju strukturnu promjenu ne mijenjaju tek u neutralnim pH uvjetima, dakle radno im je područje u tom smislu relativno usko. Nakon dodavanja antiskalanata, slana voda kroz zaštitne filtere vodi u *deaerator* i zatim u glavni spremnik za opskrbliivanje membranske sekcije sirovinom.

Složenija predobradba započinje standardnim kemijskim postupcima čišćenja uz dodatak koagulanata (željeznog ili aluminijskog klorida i sulfata), uz polimerne flokulante.

Nakon koagulacije taloga i filtriranja biološki materijal se uklanja, ili kloriranjem, ili dodatkom modre galice, ili ultravioletnim zračenjem.

Daljnji tok predobradbe identičan je prije navedenom.

Slijedi ključni dio uklanjanja soli (iona) iz slane vode reverznom osmozom u tlačnim cijevima u kojima se nalazi najčešće 4-6 membranska modula u obliku spiralnog namotaja, i koje su međusobno povezane u radne linije (vidi sl. 8 postrojenja Ashkelon). Nakon završene reverzno osmotske desalinacije dobiveni permeat treba pripremiti za upotrebu.

U tu svrhu permeat se najprije otplinjava, dezinficira i podešava na potrebni pH. U pojedinim slučajevima dodaju tvari, koje pitku vodu čine organoleptički ugodnijom.

Preostali retentat prolazi kroz turbinu za rekuperaciju energije nakon čega se vraća u more.

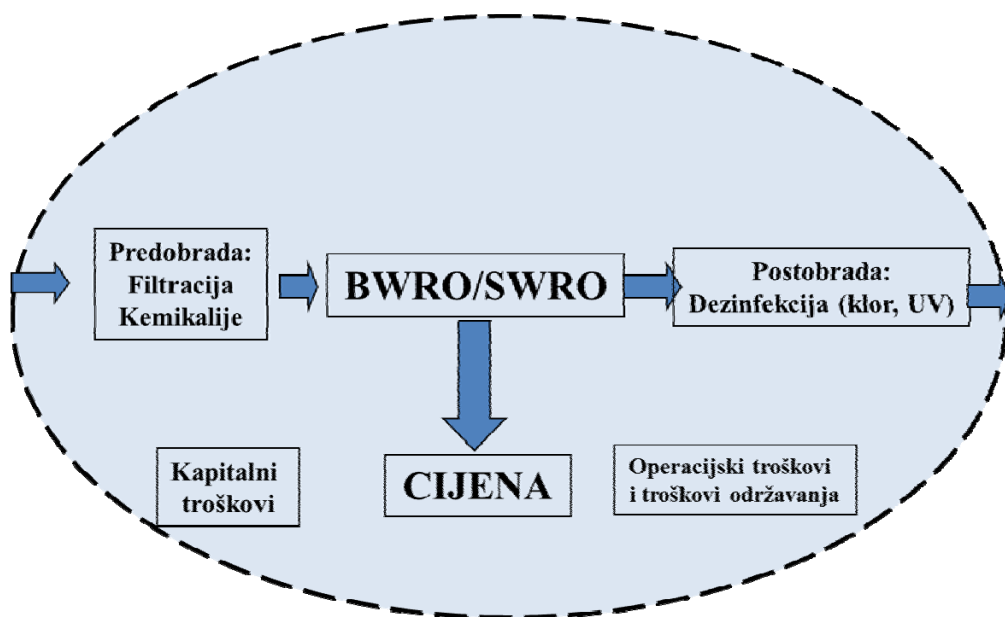
Općenito se dizajniranje parametara RO sustava svodi na sljedeće korake:

1. Selekciju membrana te odabir modula (celulozno acetatne i poliamidne kompozitne membrane, visoko protočne, selektivne i energijski štedljive, spiralno namotani moduli te moduli u obliku šupljikavih vlaknaca),
2. Životni vijek membrane trebao bi uz kontrolirani proces predobrade biti 5 do 10 godina,
3. Predobradu u smislu smanjenja mutnoće (nominalna karakteristika NTU, SDI koje propisuje proizvođač membrane), uklanjanja Fe i Mn soli, dodavanje "antiscaling" za sprječavanje formiranja kamenca, mikrobiološka kontrola (sprječavanje bio blokiranja), uklanjanje slobodnog Cl_2 (za PA kompozitne membrane), pH podešavanje, koagulacija/ flokulacija za uklanjanje koloidnih tvari, multimedijaska filtracija i patronska filtracija za uklanjanje većih čestica, partikula,
4. Učinkovitost obrade koja bi za RO trebala biti R (anorganske tvari) 85 % do 99 %, $R(\text{org.tv.})$ 20 % do 99%
5. Optok ("bypass") vode. Reverznom osmozom praktički se dobije 99% čista voda pa se njezinim miješanjem s dijelom sirove vode koja ne sadrži

neprihvatljive komponente, odnosno onečišćenja može poboljšati ekonomičnost procesa u smislu nižih energetske troškova i veličine samog postrojenja.

6. Završna obrada permeata koja uključuje Ooplinjavanje CO₂ (ako je u suvišku) i H₂S ako je prisutan, podešavanje pH (RO je obično blago kiselkast), i tvrdoće radi kontrole korozije, te dezinfekcija (klorom, UV)

Cijeli proces se shematski može prikazati na sljedeći način.



Sl. 28. Glavni kriteriji pri dizajniranju RO postrojenja za bočatu (BWRO) odnosno morsku vodu (SWRO)

U industrijskom se mjerilu, praksi od membranskih procesa najviše primjenjuju tlačni membranski postupci obrade voda kojima je pokretačka sila gradijent tlaka. S obzirom na veličinu pogonske sile i vrsti upotrijebljenih membrana razlikujemo 4 tlačne operacije: mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju, i reverznu osmozu, čije su osnovne karakteristike prikazane u tablici 8.

Tablica 8. Tlačni membranski procesi

Membranski proces	Područje tlakova bar	Područje flukseva $\text{l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
Mikrofiltracija, MF	0,1- 2,0	>50
Ultrafiltracija, UF	1,0-5,0	10-50
Nanofiltracija, NF	5,0-20	1,4-12
Reverzna osmoza, RO	10-100	0,05-1,4

Pokretačka sila je radni tlak i on uzrokuje da otapalo i različite molekule otopljenih tvari prolaze kroz membranu, dok druge molekule ili čestice ne prolaze, tj. budu odbijene do određenog stupnja, ovisno o strukturi membrane. Idući od mikrofiltracije do reverzne osmoze, veličina separiranih čestica ili molekula se smanjuje, a time i veličina pora u membranama mora biti manja. To pak znači da otpor prijenosu tvari, koje pružaju membrane, raste, a radni tlak koji treba primijeniti mora biti veći da se dobije isti fluks.

1) Mikrofiltracija

Mikrofiltracija je membranski proces vrlo nalik gruboj filtraciji, a pore mikrofiltracijskih membrana su veličine 0,05-10 μm što ovaj proces čini pogodnim za separaciju suspenzija i emulzija. Volumni fluks kroz mikrofiltracijske membrane opisuje se Darcyevom jednačinom:

$$J = A \cdot \Delta P$$

gdje je A konstanta permeabilnosti sastavljena od strukturalnih faktora kao što su poroznost i veličina pora (veličinska raspodjela pora), a također je i viskoznost permeabilne tekućine uključena u tu konstantu.

Za laminarni konvektivni protok kroz porozni sustav primjenjuju se Hagen-Poiseuilleova i Carman-Kozenyeva jednačina.

Za membrane koje se sastoje od ravnih kapilara, H-P zakon se može upotrijebiti s $A \approx \epsilon r^2$:

$$J = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

Za sferične pore rabi se Carman-Kozenyeva jednačina:

$$J = \frac{\epsilon^3}{K\eta S^2} \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

gdje su: r , radijus pore, τ , faktor zakrivljenosti, K bezdimenzijska konstanta ovisna o geometriji pora, S površina sferične čestice po jedinici volumena, i ϵ poroznost.

Membrane za mikrofiltraciju dobivaju se različitim postupcima pripreme kao što je naprijed navedeno: sinteriranjem (srednje/niske porozne strukture s usko/širokom raspodjelom pora), izvlačenjem (poroznost je srednja do velika, distribucija veličina pora uska do široka), jetkanjem (mala poroznost, uska raspodjela pora), faznom inverzijom (velika poroznost uz usko do široku raspodjelu veličina pora).

Materijali za sintezu mikrofiltracijskih membrana su organski (polimeri PTFE, PVDF, PP, PE za hidrofobne polimerne membrane, PC, PSf/PES, PI/PEI, alifatski poliamidi, PA, PEEK, hidrofilne polimerne membrane od celuloznih estera), anorganski materijali Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiC i drugi.

Mikrofiltracijske membrane karakteristične su po značajnom padu fluksa uslijed koncentracijske polarizacije i blokiranja (formiranja kolača) pa je nužan pažljivi nadzor rada modula. Rad modula je jednoizlazni i ukriženi. Prisutan problem adsorpcije pa je veoma važno odabrati odgovarajući materijal membrane.

Mikrofiltracija se uglavnom primijenjuje u ili za:

- 1) analitičke svrhe (laboratorij): jednoizlazne (dead-end) patronske (cartridge) filtracije,
- 2) sterilizaciju i bistrenje (primjena MF u velikom mjerilu cross-flow načinom rada) napitaka (voćnih sokova, piva i vina), hrane i farmaceutika,
- 3) dobivanje ultračiste vode za potrebe industrije poluvodiča,
- 4) obnavljanje metala kao koloidnih oksida i hidroksida,
- 5) obradbu otpadnih voda,
- 6) biomedicinske svrhe (separacija plazme)-plazmafereza,
- 7) kontinuiranu fermentaciju (biotehnologija, membranski bioreaktori)
- 8) separaciju emulzija voda/ulja.

2) Ultrafiltracija

Membranski proces koji je po svojoj prirodi između mikrofiltracije i nanofiltracije. Veličina pora ovih membrana kreće se od 1-100 nm, a tipična primjena ultrafiltracije je zadržavanje makromolekula i koloida iz otopina pomoću poroznih membrana mehanizmom koji se temelji na razlici u veličini i obliku čestica i veličini pora prisutnih u membrani. Prijenos otapala izravno

je proporcionalan primjenjenom radnom tlaku i opisuje se naprijed navedenom Carman-Kozenyevom jednadžbom.

Bitna razlika između mikrofiltracije i ultrafiltracije je da ultrafiltracijske membrane imaju asimetričnu strukturu s puno gušćim gornjim slojem (manje dimenzije pora i niža poroznost površine) te im je hidrodinamički otpor puno veći. Gornji sloj je debljine ispod $1\mu\text{m}$.

Fluks ultrafiltracijski membrana koji je po definiciji:

$J=K \cdot \Delta P$ (K-konstanta permeabilnosti) se kreće u području od 0,5 do 5 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{dan bar}$.

Ultrafiltracijske membrane pripremaju se faznom inverzijom iz sljedećih polimernih materijala: polisulfon/poli(eter sulfon)/sulfonirani polisulfon, poli(viniliden fluorid), poliakrilonitril, celulozni esteri (celulozni acetat), polimid/poli(eter imid), alifatski poliamid, polietereketon. Anorganske ultrafiltracijske membrane rade se iz Al_2O_3 i ZrO_2 .

Ultrafiltracija se prije svega koristi za koncentriranje makromolekulnih otopina u kojima trebaju biti zadržane velike molekule, dok male molekule (otapalo) slobodno prolaze kroz membrane.

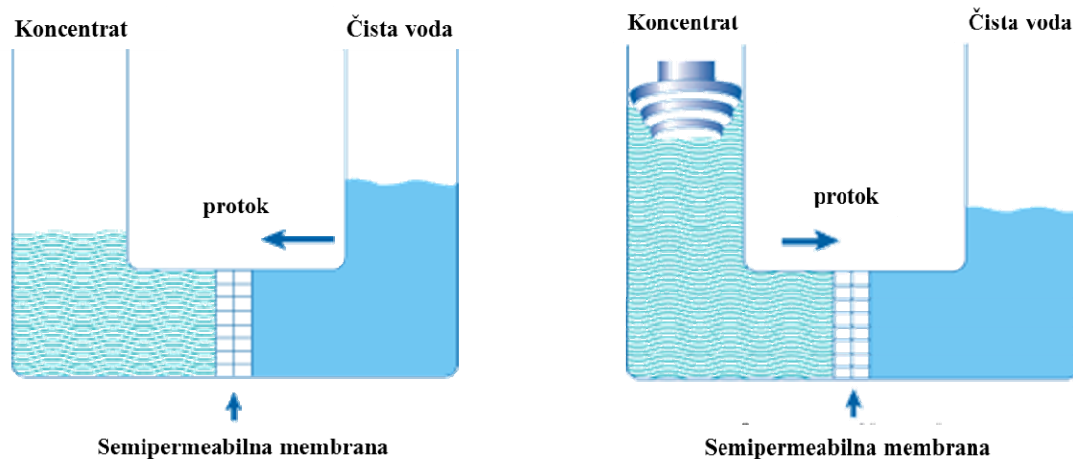
Glavna područja primjene ultrafiltracije

- 1) industrija mlijeka (separacija mliječnih komponenta, sirutke, sir),
- 2) industrija hrane (koncentriranje škroba rajčice, proteini),
- 3) u metalurgiji (separacija emulzija ulje/voda, obnavljanje boja pri elektrobojanju),
- 4) tekstilna industrija (uklanjanje boja iz otpadnih voda, npr. indigo),
- 5) obradba otpadnih voda,
- 6) farmaceutska industrija (enzimi, antibiotici, pirogeni)
- 7) pročišćavanje voćnih sokova i alkoholnih pića.

3) Nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO)

NF i RO koriste se kada treba od otapala separirati niskomolekulne tvari kao što su anorganske soli, ili male organske molekule kao što su šećeri, glukoza i sukroza. Radi se praktički o istom procesu, budući da su temeljni principi isti, iako postoje i razlike.

Razlika između UF i NF/RO leži u veličini pora, odnosno tipu upotrijebljenih membrana i primjenjenom radnom tlaku, odnosno o veličini otopljene tvari koju treba odvojiti ili separirati iz otapala. Prema tome, pri NF/RO potrebne su gušće membrane, koje time pružaju puno veći hidrodinamički otpor prolasku fluida. Uslijed većeg otpora koje pružaju NF/RO membrane potrebni su i viši tlakovi kako bi iste količine otapala prošle kroz membranu. Osim toga, i osmotski tlak mora biti prevladan! Osmotski tlak prosječno slane morske vode (TDS= 35000 ppm (35 g/l soli)) , iznosi oko 25 bar!



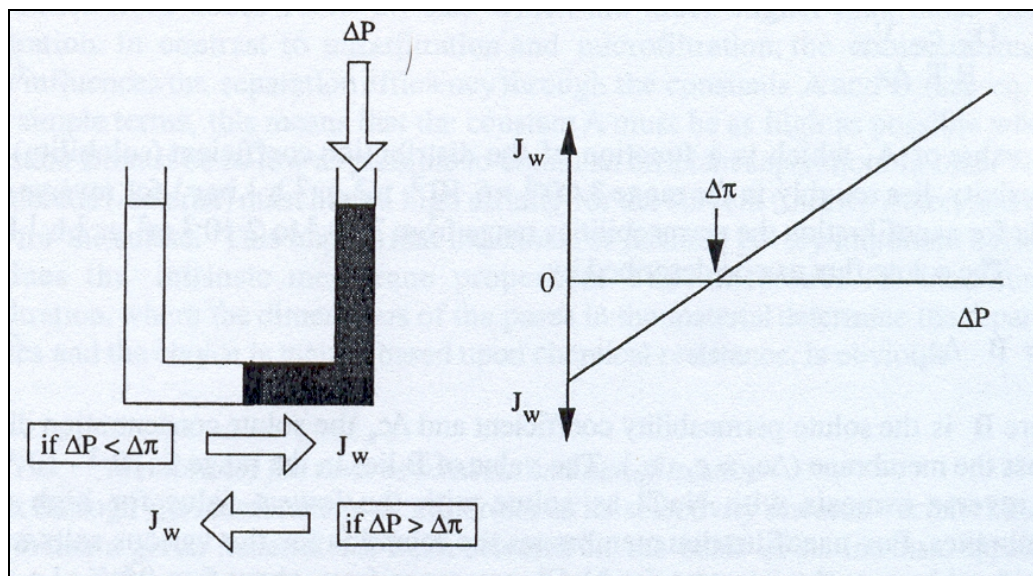
Sl.29. Princip rada: (a) osmoze i (b) reverzne osmoze

Membrana je permeabilna za molekule otapala (vode), ali ne i za sol. Da bi voda prošla kroz membranu, primijenjeni tlak mora biti veći od osmotskog tlaka. Kao što se iz slike vidi, voda teče iz razrijeđene otopine (čista voda) u koncentriranu otopinu ako je primijenjeni tlak manji od osmotskog tlaka.

Kada je primijenjeni tlak veći od osmotskog tlaka, voda teče iz koncentrirane otopine u razrijeđenu otopinu.

Efektivni protok vode prikazuje se jednadžbom uz pretpostavku da otopljeni tvar ne prolazi kroz membranu:

$$J_w = A (\Delta P - \Delta \pi)$$



Sl. 30. Shematski prikaz protoka vode, J_w kao funkcije primijenjenog tlaka

U praksi, membrana je malo propusna i za niskomolekulne tvari pa otuda razlika stvarnog osmotskog tlaka s obje strane membrane nije $\Delta \pi$ već $\sigma \cdot \Delta \pi$, gdje je σ -koeficijent odbijanja membrane prema određenoj otopljenoj tvari.

Kada je $R < 100\%$, onda je $\sigma < 1$ pa prethodna jednadžba poprima oblik:

$$J_w = A (\Delta P - \sigma \Delta \pi)$$

Koeficijent permeabilnosti vode A (definiran i kao hidrodinamički koeficijent permeabilnosti) je konstanta za danu membranu i sastoji se od sljedećih parametara:

$$A = \frac{D_w c_w V_w}{RT \Delta x}$$

Vrijednost konstante A , koja je funkcija koeficijenta distribucije (topljivosti) i difuzivnosti iznosi:

za reverznu osmozu iznosi $A = 3 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$

za nanofiltraciju $A = 3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Fluks otopljene tvari jednak je:

$$J_s = B \Delta c_s,$$

gdje je B koeficijent permeabilnosti otopljene tvari, a Δc_s , koncentracijska razlika otopljene tvari s obje strane membrane $\Delta c_s = c_{\text{feed}} - c_{\text{permeat}}$. Za RO membrane: $B = 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, dok za NF jako varira.

Koeficijent permeabilnosti otopljene tvari funkcija je difuzivnosti i distribucijskog koeficijenta kao što je dano jednadžbom:

$$B = D_s K_s / \Delta x.$$

Selektivnost membrane za danu otopljenu tvar izražava se koeficijentom zadržavanja ili koeficijentom odbijanja: $R = (c_f - c_p) / c_f = 1 - c_p / c_f$.

Stoga, kada tlak raste, selektivnost također raste jer koncentracija otopljene tvari u permeatu pada.

Granični slučaj R_{max} se dostiže kada $\Delta p \rightarrow \infty$. Kombiniranjem jednadžbi dolazi se do:

$$R = [A(\Delta P - \Delta \pi)] / [A(\Delta P - \Delta \pi) + B]$$

iz čega proizlazi da je jedina varijabla razlika tlaka, ΔP pretpostavljajući da su konstante A i B neovisne o tlaku.

Tlakovi koji se koriste pri RO kreću se u području od 20 do 60 (nekada su to bile vrijednosti čak oko 100 bar), a pri NF 10-20 bar, što je puno više nego kod ultrafiltracije i mikrofiltracije.

Suprotno mikro i ultrafiltraciji, izbor materijala izravno utječe na separacijsku učinkovitost preko konstanti A i B. Jednostavnije, to znači da konstanta A mora biti što je moguće veća, dok konstanta B što je moguće manja kako bi se postigla efikasna separacija.

Drugim riječima, membrana mora imati veliku sklonost prema otapalu (većinom vodi) i slab afinitet prema otopljenoj tvari, što implicira da je izbor materijala vrlo važan jer određuje intrinzička membranska svojstva.

Očita je razlika između NF/RO membrana i MF/UF, u kojima dimenzije pora u materijalu određuju separacijska svojstva, a izbor materijala je uglavnom baziran na kemijskoj otpornosti.

Membranski fluks jednako je važan kao i membranska selektivnost prema različitim vrstama otopljenih tvari. Kada je izabran materijal membrane na temelju njegovih bitnih separacijskih svojstava, membranski fluks može se poboljšati smanjenjem debljine membrane. Adekvatnim mjernim tehnikama izmjerene su debljine površinskog selektivnog sloja, tzv. "skina" mnogih NF/ RO membrana i one se kreću od 20 do 200 nm. Što je debljina skina manja, odnosno što je tanji površinski sloj to je membrana permeabilnija.

Primjena RO/NF procesa

Reverzna osmoza se prije svega koristi za:

- dobivanje pitke vode iz mora ili za desalinaciju bočate u pitku vodu. Količina soli u bočatoj vodi kreće se od 1000 do max 10000 ppm (mg/L), a u moru je to oko 35 000 ppm.,

pročišćavanje voda, naročito za dobivanje značajnih količina ultračiste vode za potrebe industrije poluvodiča.

- u prehrambenoj industriji, koncentracijski korak pri dobivanju voćnih sokova, šećera, kave
- u galvanskoj industriji, za koncentriranje otpadnih voda.
- u mliječnoj industriji, za koncentriranje mlijeka prije proizvodnje sira.

NF membrane su iste kao i RO membrane, ali im je mrežasta struktura više otvorena. To implicira slabije zadržavanje monovalentnih iona, ali je retencija bivalentnih iona npr. Ca^{2+} ili CO_3^{2-} vrlo visoka. Također je vrlo veliko zadržavanje mikropolutanata i mikrotopljenih tvari kao što su herbicidi, insekticidi, pesticidi te ostale niskomolekulne tvari kao što su boje i šećeri. Uz naprijed navedena područja primjene NF treba istaknuti njezine prednosti pri:

mekšanje vode,

obradba otpadnih voda,

tekstilna industrija- zadržavanje boja.

U sljedećoj su tablici prikazane fizikalno kemijske karakteristike najkomercijalnih membrana na trenutnom membranskom tržištu.

Tablica 9. Karakteristike najznačajnijih komercijalnih NF membrana

Tip produkta	Tip mem.	A /m ²	PR/ m ³ dan ⁻¹	Uvjeti testiranja		
				p/ bar	R/%	c/ppm
Dow NF200	PA	37,2	30,4	4,8	60	500 CaCl ₂
Dow NF270	PA	37,2	47,5	4,8	97	2000 MgSO ₄
Dow NF90	PA	37,2	36,1	4,8	98	2000 MgSO ₄
Dow SR90	PA	37,2	36,1	4,8	NA	2000 MgSO ₄
Hydranautics ESNA1-LF	PA	37,2	31,2	5,2	90	500 CaCl ₂
Hydranautics ESNA1-LF2	PA	37,2	33,4	5,2	86	500 CaCl ₂
Hydranautics ESNA 2	PA	37,2	36,1	9,0	99,5	2000 MgSO ₄
Hydranautics HydraCoRe50	PS	33,9	31,5	5,2	50	500 NaCl

Tablica 9. Karakteristike najznačajnijih komercijalnih NF membrana (nastavak)

Tip produkta	Tip mem.	Uvjeti testiranja					c/ppm
		A /m ²	PR/ m ³ dan ⁻¹	p/ bar	R/%		
Koch TFC-S	PA	37,2	30,4	5,5	85		500 NaCl
Koch TFC-SR2	PA	37,2	45,6	3,8	97		2000 MgSO ₄
Nitto Denko NTR 729-HF	PA	37,2	35,7	5,2	90		500 NaCl
Osmonics Desal 5	PA	37,2	38,4	6,9	98		2000 MgSO ₄
Seahan NE8040-90	PA	37,2	34,2	5,2	99,5		2000 MgSO ₄
Toray SU650	PA	34,9	22,1	3,4	55		500 NaCl
Trisep 8040- TS80-TSA	PA	37,2	34,2	7,4	99		500 MgSO ₄

Tablica 10. Usporedba faktora zadržavanja raznih tvari na RO, "gustim" NF, "rahlim" NF i UF membranama

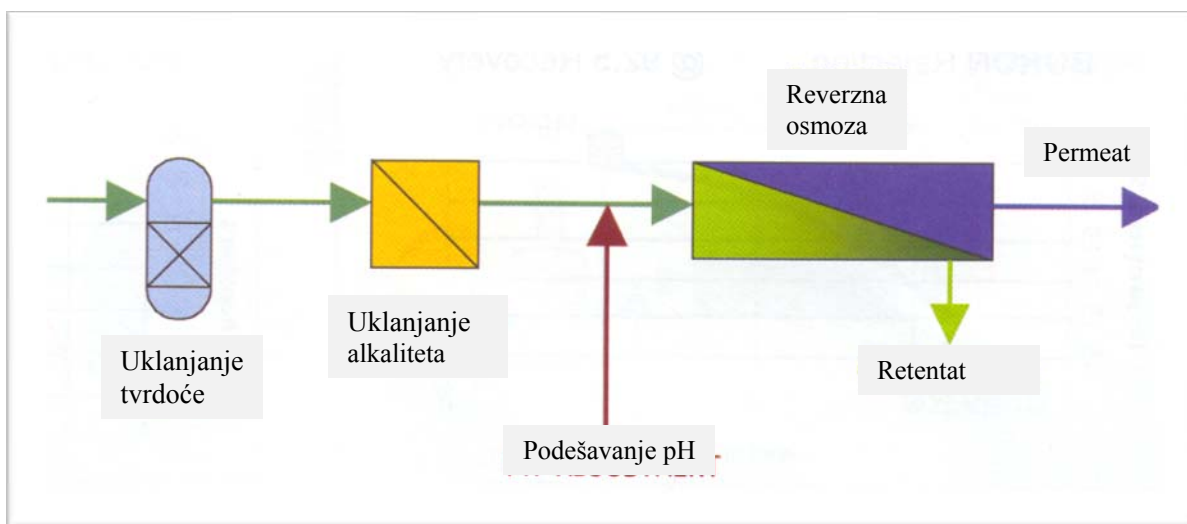
	RO	"guste" NF	"rahle" NF	UF
NaCl	99%	70-95%	0-70%	0%
Na ₂ SO ₄	99%	80-95%	99%	0%
CaCl ₂	99%	80-95%	0-90%	0%
MgSO ₄	>99%	95-98%	>99%	0%
H ₂ SO ₄	98%	80-90%	0-5%	0%
HCl	90%	70-85%	0-5%	0%
Fruktoza	>99%	>99%	20-99%	0%
Saharoza	>99%	>99%	>99%	0%
Hum.kiseline	>99%	>99%	>99%	30%
Virusi	99,99%	99,99%	99,99%	99%
Proteini	99,99%	99,99%	99,99%	99%
Bakterije	99,99%	99,99%	99,99%	99%

Tablica 11. Usporedba različitih tlačnih membranskih procesa

MF	UF	NF/RO
Separacija čestica	Separacija makromolekula	Separacija niskih MW otopljenih tvari (soli, glukoza, laktoza, mikrozagadivača)
Osmotski tlak zanemariv	Osmotski tlak zanemariv	Osmotski tlak visok
Radni tlak mali: < 2 bar	Radni tlak mali: $\approx 1-5$ bar	Radni tlak velik: $\approx 10-60$ bar
Simetrična struktura Asimetrična struktura	Asimetrična struktura	Asimetrična struktura
Debljina skina (sep.sloja)	Debljina stvarnog sep. sloja	Debljina stvarnog separacijskog sloja $\approx 0,1-1 \mu\text{m}$
Simetrične: $\approx 10-150 \mu\text{m}$ Asimetrične: $\approx 1 \mu\text{m}$	$\approx 0,1-1,0 \mu\text{m}$	
Separacija temeljena na veličini čestica	Separacija temeljena na veličini čestica	Separacija temeljena na veličini i interakcijama membrana-otopina, i isključenju naboja

HERO procesi

Visoko učinkoviti reverzno osmotski (High Efficiency Reverse Osmosis, HERO) procesi, razvijeni su prije 15-tak godina i od tada je izgrađeno približno 100 HERO pogona, pri čemu su uglavnom primijenjuju kod proizvodnje energije i u teškoj industriji.



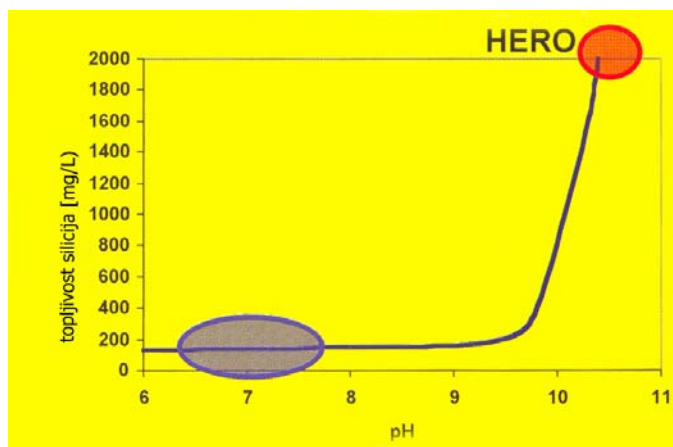
Sl. 31. Shematski prikaz HERO procesa

Proces se sastoji od tri koraka:

1. Uklanjanja tvrdoće,
2. Uklanjanja alkaliteta,
3. RO pri visokim pH vrijednostima

čime se uklanjaju ukupno otopljene soli i ostali mikropolutanti (silicij, fluoridi, itd). Prva dva procesa mogu se postići različite metodama, od konvencionalnog kemijskog mekšanja vode s vapnom, mekšanja sa zeolitima (ionskom izmjenom) do uklanjanja karbonata atmosferskim otplinjavanjem ili membranskom separacijom para – kapljevina. Odabir pojedine metode ovisit će

o veličini postrojenja, kvaliteti sirove vode, cijeni kemikalija i slično. Cilj je provesti što bolju separaciju jer treći proces, rad pri visokom pH, nije moguć pri bilo kojoj značajnoj koncentraciji kalcija, magnezija i karbonatnih iona.



Sl. 32. Rad HERO procesa pri visokoj pH vrijednosti

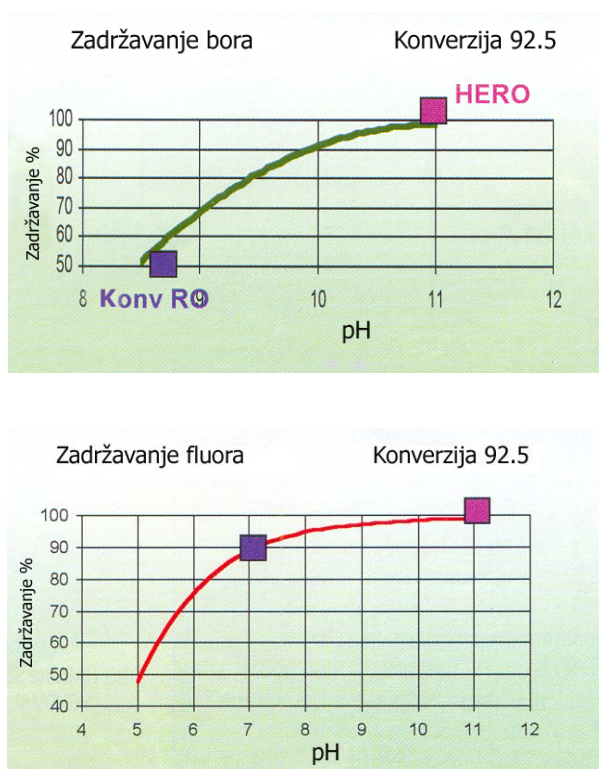
Postoji više razloga zašto je rad reverzne osmoze koristan pri visokom pH (većim od 10.3). Prvi razlog je daleko najvažniji, a to je postizanje izrazito visoke konverzije, iznad 95 %, što je moguće zbog svladavanja gotovo svih ograničenja koja su uzrokovana stvaranjem naslaga. Dodatne prednosti su:

Uklanjanje ograničenja konverzije RO koja se javlja zbog svojstava vode – stvaranje anorganskih naslaga: ionizacija i topljivost silicija eksponencijalno raste iznad $\text{pH} = 8$, čime se uklanja dosadašnja limitirajuća granica od otprilike 210 – 230 mg/L silicija u koncentratu. Visoki stupanj ionizacije donosi 8 puta veće RO uklanjanje silicija.

Bolje uklanjanje slabo ioniziranih specija. Uklanjanje fluorida i bora također je usko povezano s pH vrijednošću. Rad uz HERO procese u konačnici rezultira 20 puta boljim uklanjanjem bora.

Manje stvaranje naslaga i bolje uklanjanje organskih tvari kombinacijom faktora koji uključuju povećanu ionizaciju (i iona i membrana), saponifikaciju, emulzifikaciju i smanjenu napetost površine.

Poboljšanje kvalitete vode – zbog povećane uklonjene količine iona pri višem pH, procesom je moguće dobiti vodu visoke kvalitete. HERO proces koji radi pri $\text{pH} > 10$, 5 utječe na bakteriologiju morske vode jer većina bakterija se ne razvija, a ni ne preživljava pri takvim pH vrijednostima.



Slika 33. Grafički prikaz zadržavanja bora i fluora uz HERO procese.

Iako je bor nutrijent, simptomi predoziranja borom su mučnina, povraćanje, slabost, dermatitis, a u onih koji imaju probleme s bubrezima, bor se akumulira u srcu, bubrezima, mozgu i tkivu. Kronična izloženost visokoj razini fluorida može dovesti do skeletne fluoroze, kada se fluorid nakuplja u kostima, što može izazvati ukočenost i bol u zglobovima. U težim slučajevima, struktura kostiju se može mijenjati, a ligamenti stvrdnuti.

Električni membranski procesi

Riječ je o membranskim procesima u kojima je razlika električnog potencijala pokretačka sila procesa koriste sposobnost nabijenih iona ili molekula da vode električnu struju. Ako se uspostavi razlika električnog potencijala u otopini soli, onda pozitivni ioni (kationi) putuju k negativnoj elektrodi (katodi) dok negativni ioni putuju prema pozitivnoj elektrodi (anodi).

Nenabijene molekule nisu pod utjecajem električne pokretačke sile te se električki nabijene čestice mogu separirati od njihovih nenabijenih protudijelova.

Električki nabijene membrane koriste se za kontroliranu migraciju iona, riječ je dakle o električki vodljivim membranama.

Razlikujemo dvije vrste električki nabijenih membrana:

kationsko izmjenjivačke membrane (fiksno negativno naboje, s kationom kao pokretljivim protuionom) koje dozvoljavaju prolaz pozitivno nabijenih iona tj. kationa,

anionsko izmjenjivačke membrane (fiksno pozitivno naboje s pokretljivim protuionom anionom) kroz koje prolaze anioni.

Membranski materijali ionsko izmjenjivačkih membrana su visoko umreženi kopolimeri na bazi divinilbenzena (DVB) s polistirenom ili polivinilpiridinom, te kopolimeri politetrafluoretilena (PTFE) i poli(sulfonil fluorid-vinil eter). Struktura ionsko izmjenjivačkih membrana je neporozna, a debljina membrana nekoliko 100 μm (100-500 μm).

Prijenos kroz ionske membrane temelji se na Donnanovom mehanizmu odbijanja prema kojem je ion istog naboja kao što je fiksni naboj membrane odbijen i ne može proći kroz membranu.

$$E_{\text{don}} = (RT/z_i F) \ln(a_{i,m}/a_i),$$

gdje je z naboj iona, $a_{i,m}$ aktivitet iona u membrani, a_i aktivitet iona u otopini, F Faradayeva konstanta.

Kombinacija razlike električnog potencijala i električki nabijenih membrana može se iskoristiti na različite načine, a svoju primjenu našli su:

Elektrodijaliza

Membranska elektroliza

Bipolarne membrane

Gorivi članci (ćelije).

Elektrodijaliza

Pojava elektrodijalize poznata je već mnogo godina, a prve ideje o mogućnostima njezine tehničke primjene pojavljuju se oko 1940. Pripravom ionsko izmjenjivačkih membrana 50-tih g. 20. st. počinje primjena ED u svrhu demineralizacije, odnosno desalinacije bočate vode te se počinju graditi prva poluindustrijska postrojenja. 60-tih g. 20. st. uvodi se reverzna elektrodijaliza (EDR) kako bi se izbjegla problemi organskog blokiranja. U posljednjih 20 godina EDR ima status membranskog desalinacijskog procesa koji se ekonomično i pouzdano koristi za obradu površinskih voda kao i za oporabu voda. Elektrodijaliza se nadalje primijenuje za:

- redukciju anorganskih tvari (radij, perklorati, bromidi, fluoridi, željezo, mangan i nitrati)
- recikliranje komunalnih i industrijskih otpadnih voda
- oporavljanje RO koncentrata, desalinaciju bunara, površinskih voda
- finalna obrada efluenta za ponovnu upotrebu rashladnih tornjeva,
- pročišćavanje sirutke i soje,
- dobivanje kuhinjske soli.

Kapaciteti ED industrijskih postrojenja mogu biti vrlo različiti, od čega se danas u svijetu 2 najveća postrojenja nalaze u Španjolskoj, u blizini Barcelone:

a) Abrera, kapaciteta 220000 m³/d (576 višekomornih ED jedinica, svežnjeva organizirana u dva stupnja (tehnologija GE Water & Process), a odnosi se na desalinaciju bočate u pitku vodu,

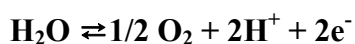
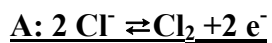
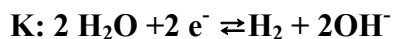
b) postrojenje instalirano u Sant Boi del Llobregat, kapaciteta 57000 m³/d (96 višekomornih ED jedinica-svežnjeva, dobavljač MEGA) u kojem se vrši tercijarna obrada otpadnih voda WWTP za poljoprivrednu namjenu (navodnjavanje)

U procesu elektrodijalize električki nabijene membrane koriste se za uklanjanje iona iz otopine. U višekomorni elektrodijalizator (sl. 34.) smjesti se određeni broj kationskih i anionskih ionsko izmjenjivačkih membrana između katode i anode.

Nalazi li se u elektrodijalizatoru ionska otopina, npr. NaCl, ništa se neće dogoditi sve dok se izravno ne primjeni električna struja.

Pustimo li struju, pozitivni ioni (Na⁺) će migrirati prema katodi, a negativni Cl⁻ ioni prema anodi. Klorid ioni ne mogu proći kroz negativno nabijenu membranu (kationsku) dok kationi ne mogu proći kroz pozitivno nabijenu membranu (anionsku). Ukupni je efekt da koncentracija iona raste u jednom odjeljku, a u drugom pada pa se stvaraju naizmjenično u odjeljcima koncentrirane i razrijeđene otopine.

Elektroliza se događa na elektrodama, H₂ i OH⁻ ioni se formiraju na negativnoj elektrodi (katodi), dok se Cl₂, O₂ i H⁺ ioni stvaraju na pozitivnoj elektrodi (anodi):



U praktičnoj (komercijalnoj primjeni) nekoliko stotina parova ćelija je složeno u komore i na taj način primjenjena struja iskorištena je na najefektivniji način.

Količina iona koja je prošla kroz membrane izravno je proporcionalna jakosti električne struje I (A), ili gustoći struje, i (A/cm²).

Električna struja potrebna za uklanjanje broja iona dan je jednačbom:

$$I = z F q \Delta c_i / \xi,$$

gdje je q -brzina protoka, a ξ -iskorištenje struje koje je umnožak broja parova membrana u komori i električne efikasnosti.

Električna struja je povezana s električnim potencijalom ili naponom preko Ohmovog zakon:

$$E = U = I R$$

gdje je R – otpor ukupnog membranskog bloka.

Ukupni otpor se definira preko jednačbe:

$$R = R_{cp} N,$$

gdje je R_{cp} otpor membranskog para ili para ćelije, a N broj tih parova u bloku ili komori.

Otpor membranskog para je suma otpora:

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc}$$

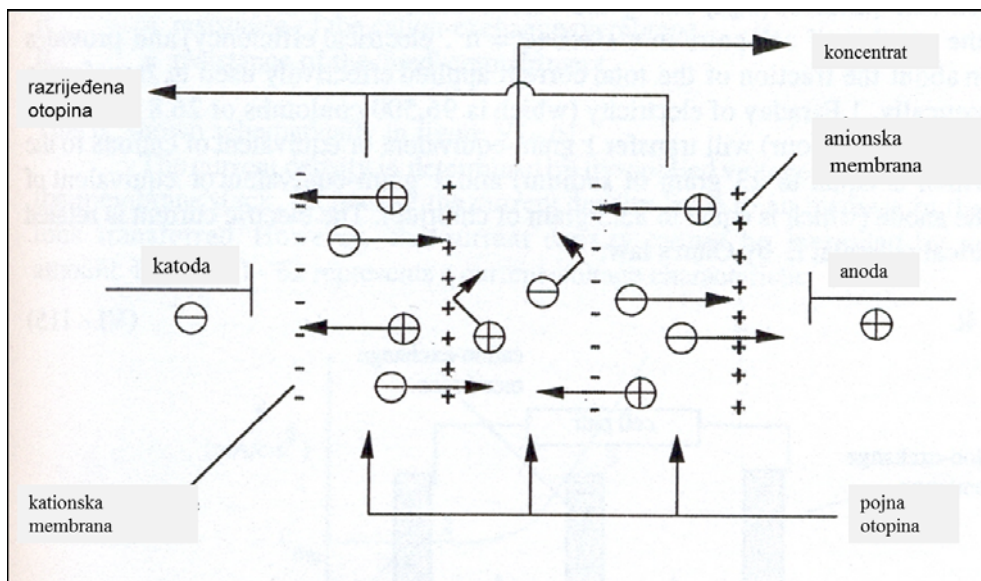
gdje je R_{am} -otpor anionske membrane, R_{pc} -otpor u komori permeata, R_{cm} -otpor kationske membrane, R_{fc} -otpor u odjeljku pojne struje.

Gustoća struje dana je izrazom:

gdje su $t_{m,i}$ i $t_{b,i}$ prijenosni brojevi u membrani i graničnom sloju, a δ -debljina graničnog sloja.

Princip rada elektrodijalizatora shematski je prikazan na sl. 34.

Elektrodijaliza se primjenjuje također za dobivanje pitke vode iz bočate vode, dobivanje soli (koncentriranje), demineralizaciju sirutke, odkiseljavanju voćnih sokova, u proizvodnji pojne vode za bojler, za uklanjanje organskih kiselina pri postupcima fermentacije (npr. separacija amino kiselina).



Sl. 34. Shematski prikaz procesa elektrodijalize

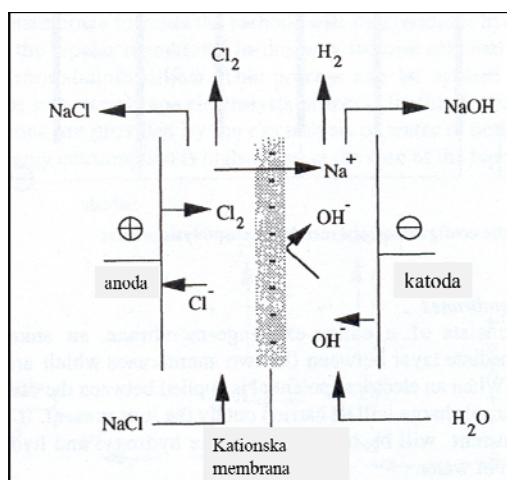
Membranska elektroliza

Kod membranske elektrolize elektrolitički je proces povezan s membranskim separacijskim procesom. Klasičan je primjer klor-alkalijski proces u kojem se NaCl konvergira u klor i kaustičnu sodu, a ostali primjeri su elektrolitičko obnavljanje teških metala te proizvodnja kiselina i baza iz odgovarajućih soli. Za proizvodnju klora i sode pomoću klor-alkalijskog proseca potrebna je samo jedna vrsta ionsko izmjenjivačkih membrana i to kationsko izmjenjivačke membrane (s fiksnim negativnim e^- membrane). Proces je prikazan na sl. 35.

Otopina NaCl pumpa se s lijeve strane odjeljka te se na anodi događa elektroliza Cl^- iona u plinoviti klor. U isto vrijeme Na^+ ion giba se prema katodi.

Na desnoj strani odjeljka događa se elektroliza vode na katodi te se stvaraju plinoviti H_2 i OH^- ioni. Negativni hidroksidni ioni migriraju prema anodi ali ne mogu proći kroz kationsku membranu. Na taj način se stvara plinoviti klor na lijevoj strani odjeljka, a NaOH otopina i plinoviti H_2 na desnoj strani.

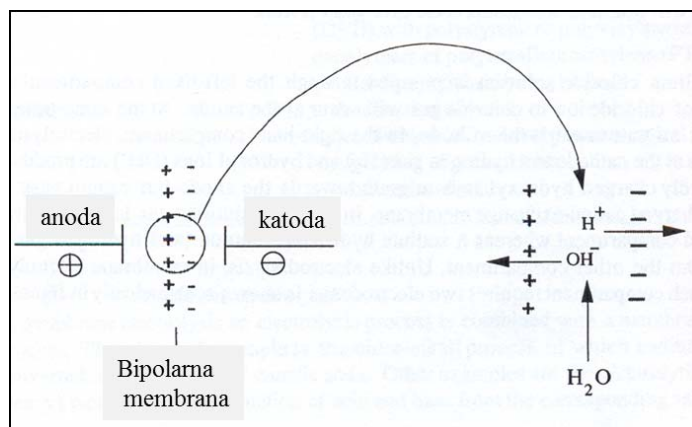
Kod membranske elektrolize, za razliku od elektrodijalize, svaki odjeljak zahtijeva dvije elektrode.



Sl. 35. Shematski prikaz klor-alkalijskog procesa

3. Bipolarne membrane

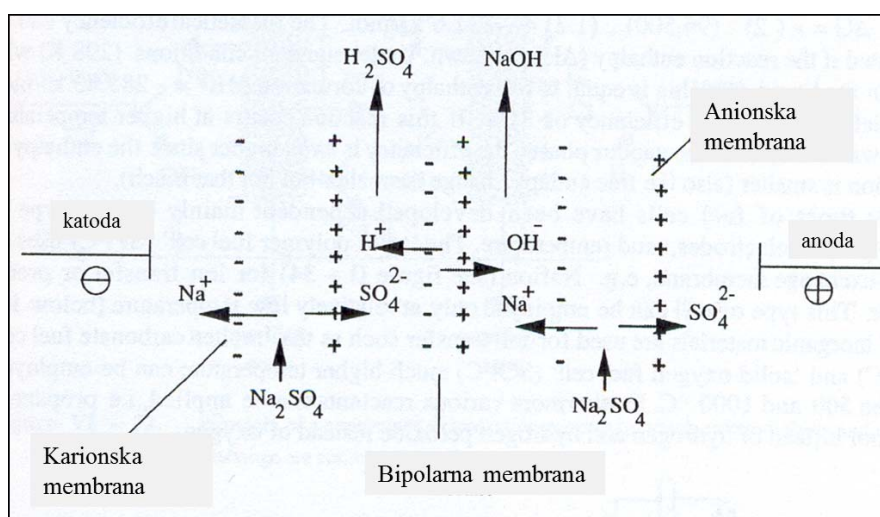
Bipolarna membrana se sastoji od kationske izmjenjivačke membrane, anionske izmjenjivačke membrane i međusloja na koji su membrane priljubljene. Narine li se električni napon (potencijal) između katode i anode, prijenos naboja odvijaće se pomoću prisutnih iona. Ako ioni nisu prisutni, onda će se struja prenositi H^+ i OH^- ionima koji nastaju disocijacijom vode.



Sl. 36. Shematski prikaz bipolarne membrane

Primjer primjene bipolarne membrane je dobivanje sulfatne kiseline i natrijevog hidroksida (sl. 37).

Bipolarna membrana smještena je između kationske i anionske izmjenjivačke membrane, a otopina Na_2SO_4 se uvodi u membransku ćeliju između kationsko izmjenjivačke i anionsko izmjenjivačke membrane s obje strane bipolarne membrane. Sulfatni ioni koji prolaze kroz anionsku izmjenjivačku membranu prema anodi stvarat će sulfatnu kiselinu s H^+ ionima koje stvara bipolarna membrana. Istovremeno Na^+ ioni prolaze kroz kationsku izmjenjivačku membranu, kreću se prema katodi te s OH^- ionima, koje producira bipolarna membrana, stvaraju NaOH .



Sl. 37. Dobivanje H_2SO_4 i NaOH pomoću bipolarne membrane

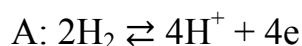
Na taj se način iz Na_2SO_4 može dobiti H_2SO_4 i NaOH .

Ovaj proces se može primijeniti isto tako s monopolarnim membranama u membranskom procesu elektrolize, u kojem se protoni i hidroksil ioni dobivaju elektrolizom vode na obje elektrode, ali uz znatno veće potrošnju struje nego li je to slučaj s bipolarnim membranskim procesom.

Gorive ćelije

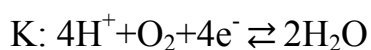
Gorive ćelije ili članci smatraju se izvedenicama električnih procesa. Goriva ćelija je galvanski članak u kojem se kemijska energija izravno pretvara u električnu energiju. Često se vodik koristi kao reduktor, a kisik kao oksidator, ali i drugi reducensi se mogu koristiti kao npr. metan ili metanol.

Vodik se dovodi u anodni odjeljak gdje se oksidira:

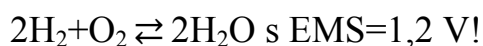


Elektroni teku kroz vanjski strujni krug od anode prema katodi.

H^+ ioni difundiraju kroz ionsko izmjenjivačku membranu prema katodi gdje se događa reakcija s kisikom i elektronima:



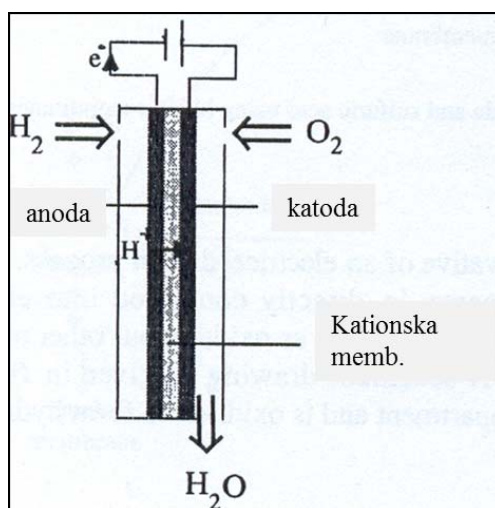
Ukupna reakcija u članku je:



$$\Delta G = -(2) \cdot (96550) \cdot (1,2) = -231,6 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Iskorištenje: $\eta = 81\%$ (pri višim temp. još i veće)



Sl. 38. Shematski prikaz gorivog članka

Razvijeni su različiti tipovi gorivih ćelija ovisno najviše o vrsti elektrolita, vrsti elektroda i temperaturi.

Gorivi članci na bazi krutog polimera (solid polymer fuel cell, SPFC) koriste se kao kationske izmjenjivačke membrane, npr. Nafion za prijenos iona ili prijenos protona. Ovaj se tip članaka koristi pri relativno niskim temperaturama (ispod 100°C).

Ako se koriste anorganski materijali za prijenos iona, kao što su lijevani karbonatni gorivi članci (molten carbonate fuel cell, MCFC) tada oni mogu raditi pri znatno višim temperaturama (100-500°C).

Nadalje, mogu se koristiti različiti reaktanti, npr. propan ili metanol umjesto vodika ili vodikov peroksid umjesto kisika.

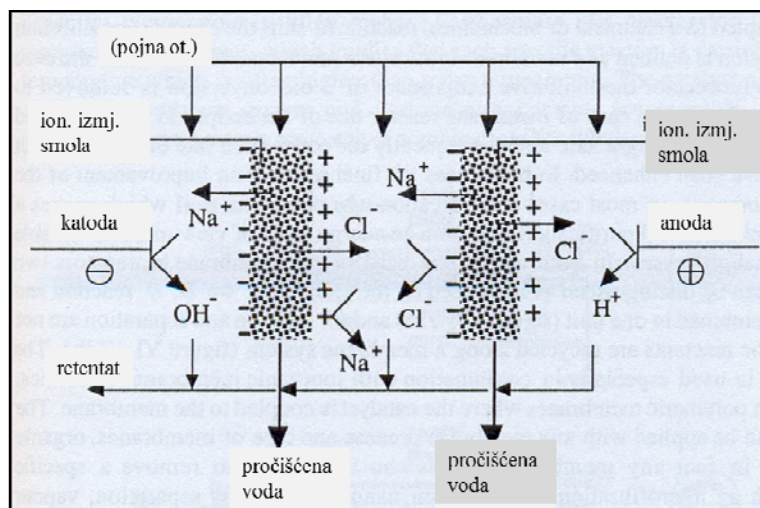
Prednost gorivih članaka kao pretvornika energije jest njihova velika učinkovitost pretvorbe energije ($\eta > 80\%$) bez otpadnih nusprodukata (produkt reakcije vodika i kisika je voda), za razliku od fosilnih goriva kao što su ugljen, zemni plin, nafta, koji se rabe za dobivanje struje i generiraju velike količine NO_x, SO₂ i CO₂.

Elektrolitička regeneracija miješanog ionskog izmjenjivača

Riječ je o hibridnom procesu, tj. kombinaciji ionske izmjene i elektrodijalize.

Iako je riječ o konkurentnim procesima, oni se mogu kombinirati na vrlo jednostavan način (slika 39).

Ultračista voda, čiji je električna otpornost $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, najčešće se dobiva ionskom izmjenom. Ipak, regeneracija ionsko izmjenjivačkih smola nedostatak je ovog procesa, ali kombinacija s elektrodijalizom omogućava kontinuiranu regeneraciju bez kemikalija.



Sl. 39. Shema pročišćavanja vode kombiniranim procesom ionske izmjene i ED

Između katode i anode vidljiva su 5 odjeljaka koji su međusobno odvojeni ionsko izmjenivačkom membranom, 2 elektrodna odjeljaka ispunjena ionskom izmjenjivačkom smolom, i odjeljak za koncentriranu struju (feed). Ulazna voda uvodi se u sustav te se deionizira na ionsko izmjenjivačkoj smoli, no zbog razlike električnog potencijala, slobodni ioni lijevo u odjeljcima će ili difundirati u elektrodni odjeljak, ili u odjeljak za koncentriranje.

U odjeljku za koncentriranje prisutnost ionsko izmjenjivačke membrane odgovarajućeg naboja spriječiti će difuziju iona u odjeljak s ionsko izmjenjivačkom smolom.

Na taj se način dobiju dvije struje produkata, a treća struja je retentat.

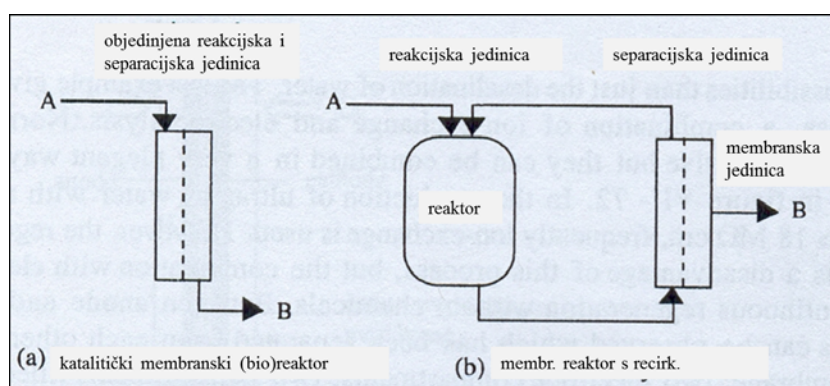
Membranski reaktori i membranski bioreaktori

Membrane se uglavnom koriste za koncentriranje, pročišćavanje i frakcioniranje plinovitih ili tekućih smjesa. Ipak, membrane se mogu povezati s kemijskom ili biokemijskom reakcijom te pomaknuti kemijsku ravnotežu, a takva se kombinacija definira kao membranski reaktor ili membranski bioreaktor (sl. 40.).

U slučaju membranskog bioreaktora inhibirajući konačni produkt biokonverzije se uklanja, te se reakcija nastavlja dalje.

U slučaju membranskog reaktora jedan od konačnih produkata uklanja se te pomiče reakciju na desno te se na taj način brzina konverzije ili koncentracija konačnog produkta povećava.

U oba slučaja konačni je rezultat poboljšana produktivnost.



Sl. 40. Dva koncepta membranskih (bio)reaktora: a) reakcija i separacija su povezane u jednoj jedinici (uređaju), (katalitički membranski (bio)reaktor), i b) reakcijska jedinica i membranska jedinica su odvojene (membranski reaktor s recirkulacijom)

U većini slučajeva javlja se korak pročišćavanja koji isto tako omogućava kombinaciju reakcije i pročišćavanja, a također su povoljniji i s energetskog stanovišta u usporedbi s konvencionalnim postupcima.

I u membranskim reaktorima i bioreaktorima razlikujemo dva temeljna koncepta s obzirom na reakciju $A \rightleftharpoons B$:

- kombinacija reakcije i separacije u jednoj jedinici (uređaju) i
- reakcija i separacija nisu združene već se reaktanti recirkuliraju duž membranskog sustava.

Prvi koncept se naročito koristi u kombinaciji s anorganskim membranama (keramičkim, metalnim) i s polimernim membranama gdje je katalizator spojen (vezan) na membranu.

Drugi koncept može biti primijenjen s bilo kojim membranskim procesom i tipom membrane, organskom ili anorganskom.

Zapravo, bilo koji membranski proces može se primijeniti za uklanjanje specifične komponente: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, plinska separacija, permeacija pare, pervaporacija, membranska destilacija, elektrodijaliza, dijaliza, difuzijska dijaliza, membranski kontaktori.

Principi membranskog reaktora i membranskog bioreaktora su isti, ali je polazište potpuno različito: u slučaju bioreakcije koriste se enzimi ili mikroorganizmi (bakterije, gljivice, kvasci) pod vrlo specifičnim reakcijskim uvjetima.

Negativni aspekti membranskih procesa

1. Fenomen blokiranja membrana

Najveći nedostatak, odnosno problem u efikasnosti bilo kojeg membranskog fenomen blokiranja (engl. Fouling) membrana. Blokiranje membrana uzrokuje pogoršanje i kvantitete i kvalitete obrađene vode, te rezultira većim troškovima obrade. Blokiranje membrana može se podijeliti na vanjsko blokiranje površine (stvaranje kolač/gel sloja na uzvodnoj strani membrane) i onečišćenje blokiranjem pora. Kada dođe do blokiranja površine membrane, dolazi do pada protoka što dovodi do povećanja operacijskih troškova zbog potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrana i dodatnog rada na održavanju.

Blokiranje membrana se s obzirom na materijal koji uzrokuje blokiranje može podijeliti u 3 grupe:

- anorgansko uslijed taloženja anorganskih tvari na površini membrane
- organsko zbog prisutnost organske tvari u procesnoj struji (huminske kiseline, proteini i ugljikohidrati)
- biološko zbog prisutnosti mikroorganizama i njihovog eksponencijalnog mikrobiološkog rasta na površini membrane u prisutnosti adekvatnih hranjivih tvari u neobrađenoj vodi ili hranjivih tvari na površini membrane.

U obradi voda membrane su podvrgnute blokiranju s koloidnim česticama kao i otopljenim organskim komponentama. Koloidi se definiraju kao fine suspendirane čestice veličine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Membransko blokiranje s koloidnim česticama određeno je s koncentracijskom polarizacijom i stvaranjem kolača na površini membrane. Za membrane s

unutarnjim otporom, tj. nanofiltracijskim i reverzno osmotskim, otpor kolača je često beznačajan u usporedbi s otporom same membrane. Stvaranje koloidnog kolača ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima membranske površine (naboj površine, hrapavost i hidrofobnost), karakteristikama koloidne čestice (veličina i naboj čestice), svojstvima otopine (pH i ionska jakost) i hidrodinamičkim uvjetima sustava (brzina križnog toka i transmembranski tlak).

Organsko onečišćenje je kompliciranije zbog specifičnih interakcija između kemijskih funkcionalnih skupina na membranskoj površini organskih tvari, i može uzrokovati reverzibilan ili ireverzibilan pad protoka. Zapravo dolazi do adsorpcije tvari na membranskoj površini ili unutar same membrane.

Biološko blokiranje javlja se kada su uključeni biološki aktivni organizmi. Membransko blokiranje uzrokovano je bakterijama, gljivicama, i drugim mikroorganizmima. Biološko blokiranje je proces mikrobiološke kolonizacije i rasta mikroorganizama, pri čemu se stvara mikrobiološki film. Može se kontrolirati s:

- uklanjanjem razgradivih komponenata iz ulazne vode,
- osiguravanjem relativno čistih doza kemikalija i
- obavljanjem efektivnog čišćenja.

Fenomen blokiranja ne može se spriječiti, pa ga je potrebno učinkovitim postupcima svesti na najmanju moguću mjeru s temeljnim ciljem da se što je moguć više produži radni (životni) vijek membrane, koji ionako nije pretjerano dug (do 10 g). U tom smislu blokiranje se može donekle spriječiti odgovarajućom predobradom (pješčanom filtracijom, ili pak koagulacijom/flokulacijom).

Samo čišćenje membrana definira se kao "proces u kojem se materijal oslobađa tvari koja nije sastavni dio materijala". Čišćenje membrana se koristi kada se

primijeti značajan pad protoka permeata ili zadržavanja soli, ili kada je potrebno povećati transmembranski tlak da se zadrži protok vode.

Fizikalno čišćenje uključuje obrnuto ispiranje permeatom, čišćenje zrakom i automatsko čišćenje mekanom spužvom. Fizikalno kemijske metode koriste mehaničko čišćenje s dodatkom kemijskih sredstava zbog poboljšavanja učinkovitosti čišćenja. Optimalni odabir (najmanje oštećenje membrane i maksimalna učinkovitost čišćenja) sredstava za čišćenje funkcija je membranskog materijala kao i zagađivala. Vrlo je važno znati kako i na koji način sredstvo za čišćenje djeluje s membranom i da li mijenja strukturu površine membrane. Sredstva za čišćenje se dijele u šest kategorija:

- alkalne otopine,
- kiseline,
- metalna kelatna sredstva,
- površinski aktivne tvari,
- oksidirajuća sredstva i
- enzimi.

Komercijalna sredstva za čišćenje su najčešće smjese tih komponenti. Odabir odgovarajućeg sredstva ovisi o ulaznoj otopini. Čišćenje uglavnom uključuje otapanje materijala s površine membrane pri čemu nekoliko faktora utječe na proces kemijskog čišćenja: temperatura, pH, koncentracija sredstva za čišćenje, kontaktno vrijeme otopine za čišćenje i membrane. Također, i radni uvjeti mogu utjecati na učinkovitost čišćenja.

U tablici 6 dani je sklonost blokiranju membranskih modula, a u tablici 11 sumarn prikaz membranskog blokiranja.

Tablica 11. Vrste blokirajućih tvari i načini sprječavanja i smanjenja blokiranja membrana

Blokirajuća tvar	Kontrola blokiranja
Općenito	Hidrodinamika/smicanje, rad ispod kritičnog fluksa, kemijsko čišćenje
Anorganske tvari (kamenac): CaSO_4, BaSO_4, H_4SiO_4, CaCO_3, Ca_3PO_4	Rad ispod granice topljivosti, predobrada, redukcija pH na 4-6 (zakiseljavanje s HCl ili H_2SO_4), manja koverzija, aditivi-antiskalanti (anorganski i organski fosfati, polikarbonske kiseline Neki metali se mogu oksidirati s kisikom
Organska	Predobrada –biološka, aktivnim ugljenom, ionskom izmjenom, ozonom, pojačanom koagulacijom (FeCl_3)
Koloidi ($<0,5 \mu\text{m}$)	Predobrada koagulacijom i filtracijom, mikrofiltracija, ultrafiltracija
Biološka	Predobrada dezinfekcijom (kloriranje, dekloriranje s aktivnim ugljenom ili NaHSO_3), filtracija, mikrofiltracija, ultrafiltracija

2) Fenomen koncentracijske polarizacije

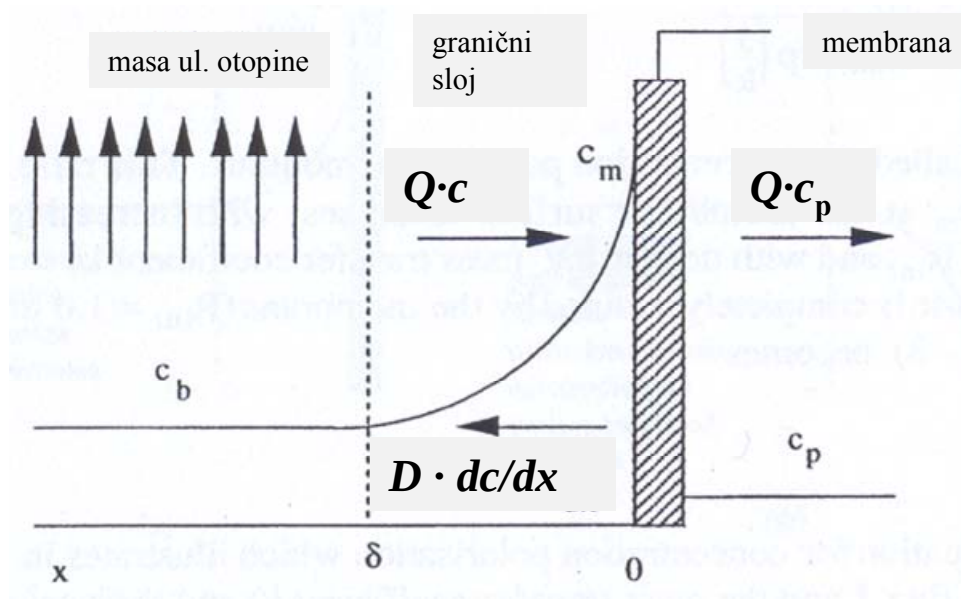
Riječ je o vrlo nepovoljnom, ali i neizbježnom fenomenu vezanom naročito uz tlačne membranske operacije pri čemu dolazi do "koncentriranja" otopljene tvari neposredno uz membranu, što ima za posljedicu veći osmotski tlak, te potrebu za većim radnim tlakovima. Dakle, kada pokretačka (pogonska) sila, tj. tlak djeluje na pojnu kapljevinu (feed) otopljena tvar je (djelomično) zadržana membranom dok otapalo (voda) prolazi kroz membranu. Membrana ima određenu sposobnost zadržavanja otopljene tvari dok otapalo prolazi više ili manje slobodno. To implicira da je koncentracija otopljene tvari u permeatu c_p manja od koncentracije otopljene tvari u masi otopine, c_b , što je zapravo temeljni

koncept membranske separacije. Zadržane otopljene tvari akumuliraju se neposredno uz membransku površinu gdje se njihova koncentracija postepeno povećava. Takvo stvaranje koncentracije generirat će difuzijski povratni protok natrag u masu otopine, ali nakon nekog vremena uspostaviti će se stacionarni uvjeti ili stanje.

Konvektivni protok otopljene tvari prema površini membrane bit će izjednačen s protokom otopljene tvari kroz membranu i difuzijskim protokom s membranske površine natrag u masu otopine.

Koncentracijski profil uspostavljen je u graničnom sloju.

Prepostavimo da su uvjeti protoka u ulaznoj struji takvi da je pri udaljenosti δ od membranske površine omogućeno potpuno miješanje (koncentracija c_b). Ipak tik uz membransku površinu formiran je granični sloj u kojem koncentracija raste i postiže maksimalnu vrijednost na membranskoj površini (c_m).



Sl. 41. Shematski prikaz koncentracijske polarizacije, koncentracijski profil u stacionarnom stanju

Konvektivni protok otopljene tvari prema membrani:

$$Q \cdot c$$

Ako otopljena tvar nije u potpunosti zadržana membranom, tada će protok otopljene tvari kroz membranu biti jednak:

$$Q \cdot c_p$$

Akumulacija otopljene tvari uz membransku površinu vodi difuzijskom povratnom fluksu natrag u masu otopine.

Stacionarno stanje je uspostavljeno kada se konvektivni prijenos otopljene tvari izjednači sa sumom protoka permeata i difuzijskog povratnog prijenosa otopljene tvari:

$$Q \cdot c + Q \, dc/dx = Q \cdot c_p$$

U graničnim uvjetima: $x=0 \rightarrow c=c_m$

$$x=\delta \rightarrow c=c_b$$

integracijom diferencijalna jednačba prelazi u oblik:

$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \frac{Q\delta}{D} \quad \text{ili} \quad \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \exp\left(\frac{Q\delta}{D}\right).$$

Omjer difuzijskog koeficijenta i debljine graničnog sloja nazvan je koeficijent prijenosa tvari: $k=D/\delta$

Ako uvedemo jednačbu za svojstveno (intrinzično) zadržavanje: $R_{\text{int}}=1- c_m/c_p$

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp\left(\frac{Q}{k}\right)}{R_{\text{int}} + (1 - R_{\text{int}}) \exp\left(\frac{Q}{k}\right)} \quad (*)$$

Omjer c_m/c_b nazvan je koncentracijskim polarizacijskim modulom ili faktorom CPF= c_m/c_b .

Koncentracijski polarizacijski faktor raste (ili koncentracija c_m na površini membrane se povećava) s povećanjem fluksa, s povećanjem faktora zadržavanja, R_{int} i s padom koeficijenta prijenosa mase, k .

Kada je otopljena tvar potpuno membranom zadržana, $R_{int}=1,0$ i $c_p=0$ jednadžba (*) prelazi u oblik:

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp\left(\frac{Q}{k}\right)$$

Ovo je temeljna jednadžba za koncentracijsku polarizaciju koja ilustrira dva faktora (fluks, Q i koeficijent prijenosa tvari, $k=D/\delta$) i njihovo porijeklo (membranski dio $\rightarrow Q$, hidrodinamički $\rightarrow k$) odgovorna za koncentracijsku polarizaciju.

Posljedice koncentracijske polarizacije su sljedeće:

1. Povećani osmotski tlak uz membransku površinu u odnosu na osmotski tlak u masi otopine, ΔP_{osm} , i smanjeni čisti pogonski tlak s obje strane membrane ($\Delta P - \Delta P_{osm}$),

2. Smanjeni protok vode (fluks) kroz membranu, Q_w ,

3. Smanjeno zadržavanje otopljenih tvari, tj. povećan protok otopljenih tvari kroz membranu, Q_s , slučaj s nisko molekularnim otopljenim tvarima, tj. solima

4. Povećano zadržavanje otopljenih tvari u slučajevima smjesa makromolekulnih tvari kada koncentracijska polarizacija ima jak utjecaj na selektivnost. Otopljene tvari veće molekularne mase koje su potpuno zadržane formiraju "drugu" ili dinamičku membranu što rezultira boljim zadržavanjem nisko molekulnih tvari

5. Povećana vjerojatnost prelaženja granice topljivosti umjereno topljivih soli na površini membrane što izaziva mogućnost precipitacije soli izazivajući

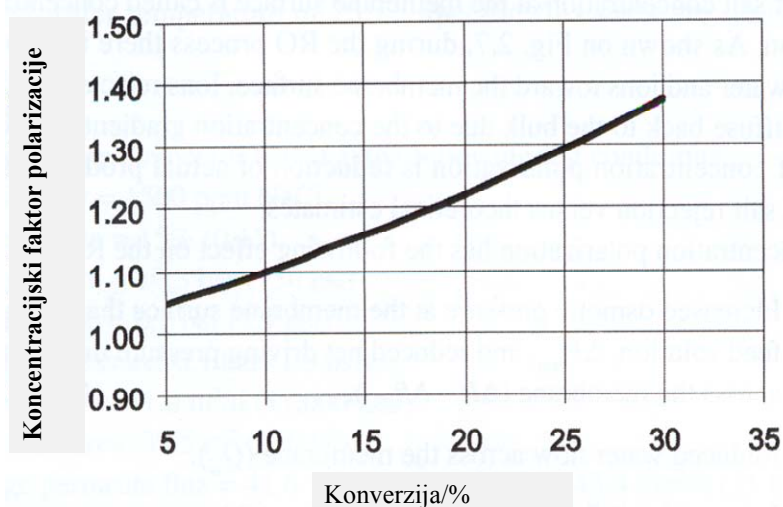
blokiranje membrane taloženjem kamenca, tzv. anorgansko blokiranje ("scaling")

Povećanje protoka ili fluksa permeata povećat će brzinu dolaženja iona do membranske površine i povećanje c_m .

Povećanje protoka pojne kapljevine, Q_f paralelno s membranskom površinom povećava turbulenciju i smanjuje debljinu koncentracijskog sloja uz membransku površinu. Stoga će se CFP povećati s povećanjem fluksa permeata, Q_p , i smanjiti s povećanjem prosječnog protoka pojne kapljevine Q_{favg} !

$$CFP = K_p \cdot \exp(Q_p / Q_{favg})$$

gdje je K_p konstanta ovisna o geometriji membranskog elementa, odnosno konfiguraciji o dimenzijama kanala pojne kapljevine i razdjelnika pojne kapljevine.



Sl. 42. Relativni koncentracijski faktor vs. konverziji membranskog elementa

Upotrebom aritmetičkog prosjeka fluksa pojne kapljevine i koncentrata kao srednjeg protoka pojne kapljevine, CFP se može izraziti kao funkcija konverzije permeata membranskog elementa, R_i :

$$CFP = K_p \cdot \exp(2R_i/(2-R_i))$$

Vrijednost koncentracijskog polarizacijskog faktora od 1,2, koji je preporučena granica nekih membranskih proizvođača, odgovara 18 % konverziji permeata za 1 m (40 ") dugački membranski element.

Membranska terminologija

Računski primjeri

1. Slanost vode (salinitet), koncentracijske jedinice

Koncentracija otopljenih iona u vodi izražava se u dijelovima milijuna (ppm) koji su ekvivalentni miligramima po litri (mg l^{-1}) ili gramima po kubnom metru (g m^{-3}). Ponekad se koncentracija izražava težinskim postocima otopljenih iona u ukupnoj masi otopine pa je npr. $10\,000\text{ ppm} = 1\% \text{ mas. konc.}$

U literaturi se ponekad koncentracija pojavljuje i u miliekvivalentima po litri (mekv l^{-1}), a tako izražena koncentracija se računa dijeljenjem koncentracije izražene u ppm s ekvivalentnom masom, gdje je masa iona podijeljena s valencijom.

(Primjer 1. Koncentracija iona Ca od 1000 ppm jednaka je miliekvivalentnoj koncentraciji od $1000/(40/2) = 50 \text{ mekv l}^{-1}$.)

Prirodne izvori vode sadrže otopljene ione u koncentracijama od nekoliko 100 ppm (bunarske ili površinske vode) do 35 000 - 45 000 ppm (morska voda). Izravno određivanje koncentracije ukupno otopljene čvrste tvari (total dissolved solids, TDS) je dugotrajan postupak koji zahtijeva zagrijavanje određenog volumena vodene otopine do isparnog ostatka pa se TDS mjeri analitičkim određivanjem koncentracije otopljenih iona i zbrajanjem pojedinačnih koncentracija iona.

Približno određivanje koncentracije otopljenih iona često se radi mjerenjem električne vodljivosti vodene otopine i računa prema jednadžbi:

$$TDS = K \cdot \kappa$$

gdje je K - faktor konverzije, a κ električna provodnost (stari termin - električna vodljivost) u $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Električna provodnost otopine ovisna je o temperaturi i ionskom sastavu, varira oko 2 % / °C te se uobičajeno korigira na 25 °C. Različiti ioni različito doprinose provodnosti pa je konverzija vodljivosti u TDS kalibrirana s različitim TDS određivanjima za svaku lokaciju.

Uobičajene vrijednosti konverzijskog faktora su u području od 0,55 za RO permeat, sve do 0,75 za koncentrat morske vode.

2. Osmotski proces

Osmoza je prirodni proces koji uključuje protok fluida kroz polupropusnu membransku barijeru. Proces je selektivan u smislu da je brzina prolaza otapala kroz membranu veća od one za otopljene soli. Razlika u brzinama prolaza rezultira separacijom otapalo - otopljena tvar. Smjer protoka otapala određen je njegovim kemijskim potencijalom koji je funkcija tlaka, temperature i aktiviteta (koncentracije) otopljenih tvari. Čista voda u kontaktu s obje strane idealne polupropusne membrane pri istom tlaku i temperaturi ne prolazi kroz membranu jer je kemijski potencijal jednak s obje strane membrane. Doda li se topljiva sol u vodu na jednoj strani membrane, kemijski potencijal ove otopine soli je smanjen pa dolazi do osmotskog protoka kroz membranu iz dijela čistog otapala (vode) u otopinu soli sve dok se ne uspostavi ravnoteža kemijskog potencijala. Ravnoteža se uspostavlja kada je razlika hidrostatskog tlaka koji je rezultat volumne promjene s obje strane membrane jednaka osmotskom tlaku! Ovo je svojstvo otopine neovisno o membrani.

Primjenom vanjskog tlaka na stranu otopine, a koji je jednak osmotskom tlaku, također će dovesti do ravnoteže. Dodatni tlak povisit će kemijski potencijal vode u otopini soli te će uzrokovati protok otapala (vode) prema strani s čistom vodom koja sada ima niži kemijski potencijal. Taj se fenomen zove reverzna osmoza!

Osmotski tlak, p_{osm} (π) otopine može se odrediti neizravno mjerenjem koncentracije otopljenih tvari u otopini:

$$p_{\text{osm}}/\text{bar} = R(T+273) \Sigma(m_i)$$

Aproksimacija za p_{osm} može se napraviti uz pretpostavku da 1000 ppm koncentracije TDS odgovara osmotskom tlaku od 0,77 bar!

(Primjer 2. u RO jedinici koja radi uz konverziju od 75 %, salinitet ulazne otopine je 3000 ppm, a salinitet koncentrata je 11500 ppm. Osmotski tlak ulazne struje je 2,3 bar, a koncentrata 8,7 bar.)

Jednadžba vrijedi za razrijeđene otopine i temperature oko 25 °C, a pri značajno drugačijim uvjetima treba uzeti u obzir puno rigoroznije kalkulacije (aktiviteti iona umjesto koncentracija)

TDS - (total dissolved solids) ukupne otopljene tvari – suma koncentracija otopljenih iona u vodi

$\text{ppm} \equiv \text{mg l}^{-1} \equiv \text{g m}^{-3}$ – koncentracija otopljenih iona u vodi

Osmotski tlak je termodinamičko svojstvo otopine, veličina proporcionalna koncentraciji otopljenih iona i temperaturi, i tipično koligativno svojstvo.

Približni osmotski tlak se računa prema jednadžbi:

$$P_{\text{os}}/\text{bar} = 0,00076 \cdot \text{TDS}$$

(**Primjer 3.** Osmotski tlak morske vode: $P_{os} = 0,00076 \cdot 35000 = 26,6$ bar)

Čisti pogonski tlak (*NDP*, net driving pressure) je pogonska sila potrebna za prijenos vode (fluksa) kroz membranu i jednak je:

$$NDP = P_f - P_{os} - P_p - 0,5 \cdot P_d + (P_{osp})$$

gdje je, P_f - tlak ulazne struje, P_{os} - prosječni osmotski tlak ulazne struje, P_p - tlak permeata, P_d - pad tlaka kroz element, P_{osp} - osmotski tlak permeata.

Osmotski tlak permeata, P_{osp} je zanemariv pri RO aplikacijama, dok je u NF primjeni, gdje je zadržavanje soli relativno manje, slanost permeata značajna u usporedbi s koncentracijom ulazne struje pa se NDP mora korigirati s P_{osp} .

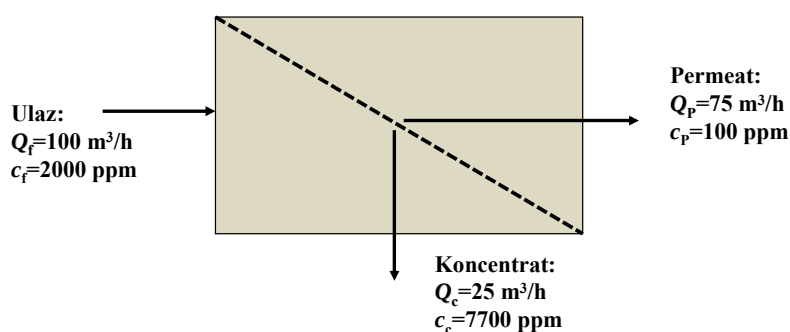
Konverzija (permeat recovery rate, conversion), R_p je mjera pretvorbe sirove vode u produkt permeat. Dobiva se izračunom prema:

$$R_p = (Q_p / Q_f) \cdot 100\%$$

$$R_p = Q_p / (Q_p + Q_c) \cdot 100\%$$

gdje je Q_p - protoka permeata ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), Q_f - protok ulazne struje ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), Q_c - protoka koncentrata (retentata) ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

Primjer 4. Masena bilanca u RO jedinici (sl. 1) iznosi $R_p = 75\%$



Konverzija utječe na prolaz soli i protok permeata: kada raste konverzija, koncentracija soli na tlačnoj strani membrane (ulazne struje, "feeda") raste, što uzrokuje povećanje brzine protoka soli kroz membranu, dakle veća koncentracija soli na tlačnoj strani membrane povećava osmotski tlak reducirajući čisti pokretački tlak i posljedično smanjuje protok permeata-

Relacija između konverzije i koncentracija različitih struja:

$$R_p = Q_p / (Q_p + Q_c)$$

$$Q_f \cdot c_f = Q_p \cdot c_p + Q_c \cdot c_c$$

$$Q_f \cdot c_f = Q_p \cdot c_p + ((Q_f - Q_p) \cdot c_c) = Q_p \cdot c_p + Q_f c_c - Q_p c_c =$$

$$Q_f (c_f - c_c) = Q_p (c_p - c_c)$$

$$R_p = Q_p / Q_f = (c_c - c_f) / (c_c - c_p)$$

gdje su: c_f - koncentracija pojne kapljevine (ppm); c_c - koncentracija koncentrata, i c_p - koncentracija permeata.

Ovom jednadžbom se može odrediti konverzija iz koncentracija iona u ulaznoj i izlaznim strujama (obično Cl^- ili Ca^{2+} iona).

Primjer 5. Neka je dizajnirana konverzija sustava $R_p = 75 \%$, a koncentracije u klorida ulaznoj struji, koncentratu i permeatu kako slijedi: $c(\text{Cl}^-)_f = 1000 \text{ ppm}$, $c(\text{Cl}^-)_c = 3800 \text{ ppm}$; $c(\text{Cl}^-)_p = 200 \text{ ppm}$.

Stvarni $R_p = (3800 - 1000) / (3800 - 200) = 0,78$ (78%)

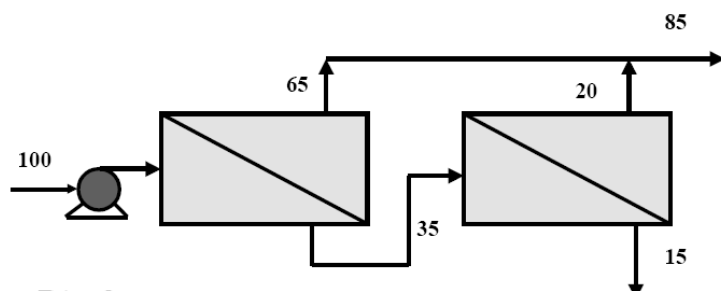
U višestupanjskom RO sustavu konverzija se definira za svaki stupanj posebno, a onda i za kombinirani sustav.

Primjer 6. Neka je sustav dizajniran tako da mu konverzija bude (dizajnirana konverzija) $R_p = 75 \%$, a koncentracije klorida u strujama: $c(\text{Cl}^-)_f = 1000 \text{ ppm}$, $c(\text{Cl}^-)_p = 200 \text{ ppm}$.

Izračun koncentracije koncentrata:

$$c_c = (c_f - R_p c_p) / (1 - R_p) = (1000 - 0,75 \cdot 200) / (1 - 0,75) = 3400 \text{ ppm}$$

Primjer 7. Dvostupanjski sustav: $R_{p,1}$, $R_{p,2}$, $R_{p,uk}$



1. stupanj: $R_{p,1} = 65 \%$

2. stupanj: $R_{p,2} = 57 \%$ (20%)

3. ukupna konverzija:

$$R_{p,2} = R_{p,1} + (1 - (R_{p,1}/100)) \cdot R_{p,2} = 65\% + (1 - (65/100)) \cdot 57\% = 85\%$$

Prosječna slanost ulazne struje (average feed salinity) **AFS** predstavlja reprezentativnu vrijednost koncentracije ulazne struje za izračunavanje performanse membranskog elementa ili RO sustava, on objašnjava fenomen povećanja saliniteta u RO sustavu koji se povećava od ulaza u RO uređaj do

konačnog saliniteta koncentrata koji izlazi iz sustava. Računa se kao aritmetička ili logaritamska sredina.

Aritmetička sredina prosječne slanosti ulazne vode:

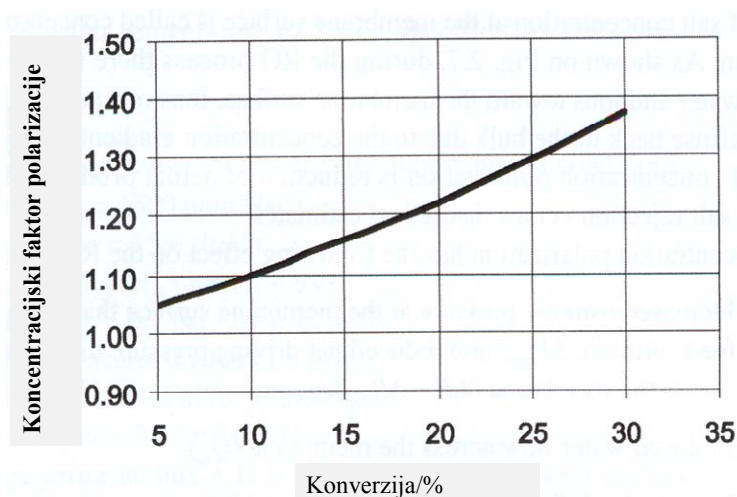
$$AFS = 0,5 \cdot c_f (1 + 1/(1 - R_p))$$

Logaritamska sredina prosječne slanosti ulazne vode:

$$AFS = c_f \ln(1/(1 - R_p)) / R_p$$

Aritmetička sredina se koristi za računanje u slučajevima malih konverzija (za jedan membranski element), dok se u slučaju velikih konverzija koristi logaritamska sredina.

Vrijednosti koncentracijskih faktora za aritmetičku i log sredinu za RO sustav dane su slikom 50, koncentracijski faktor za koncentrat leži iznad krivulje za aritmetičku sredinu.



Sl. 43. Ovisnost koncentracijskog faktora o konverziji

Primjer 8. Sustav za obradu bočate vode. Neka su $R_p=85\%$, $c_f=2000$ ppm TDS i $c_p=25$ ppm TDS.

Koncentracija u struji koncentrata (retentata) jednaka je.

$$c_c = (c_f - R_p c_p) / (1 - R_p) = (2000 - 0,85 \cdot 25) / (1 - 0,85) = 13191 \text{ ppm}$$

Neka su vrijednosti tlakova: $P_f=13$ bar, pad tlaka kroz sustav, $P_d=3,0$ bar, tlak permeata, $P_p=1,0$ bar.

Iz danih parametara srednji salinitet ulaza iznosi:

$$AFS = 0,5 \cdot c_f (1 + 1/(1 - R)) = 7596 \text{ ppm}$$

Slijedi da je prosječni osmotski tlak ulazne struje:

$$P_{osp} = 0,00076 \cdot 7596 = 5,9 \text{ bar}$$

Osmotski tlak permeata:

$$P_p = 0,00076 \cdot 25 = 0,02 \text{ bar (zanemarivo!)},$$

a čista pogonska sila:

$$NDP = 13 - 5,9 - 1,0 - 0,5 \cdot 3,0 = 4,6 \text{ bar}$$

Primjer 9. Uzmimo NF sustav koji je dizajniran za konverziju od $R_p=85\%$, uz parametre koncentracije $c_f=1000$ ppm TDS i $c_p=350$ ppm TDS.

Koncentracija struje koncentrata jednak je:

$$c_c = (c_{ul} - R_p c_p) / (1 - R_p) = (1000 - 0,85 \cdot 350) / (1 - 0,85) = 4683 \text{ ppm}$$

Neka je $P_f=7$ bar, pad tlaka kroz sustav (membranski element) $P_d=3,0$ bar, tlak permeata $P_p=1,0$ bar.

Srednji salinitet ulaza jednak je:

$$AFS = 0,5 \cdot c_f (1 + 1/(1 - R)) = 2842 \text{ ppm}$$

Prosječni osmotski tlak ulazne struje:

$$P_{osp} = 0,00076 \cdot 2842 = 2,2 \text{ bar}$$

Osmotski tlak permeata:

$$P_p = 0,00076 \cdot 350 = 0,3 \text{ bar}$$

$$NDP = 7 - 2,2 - 1,0 - 0,5 \cdot 3,0 + 0,3 = 2,6 \text{ bar}$$

Prijenos vode kroz membranu

Mehanizam separacije vode i soli – modeli prijenosa vode, poroznost i difuzija

Prijenos vode kroz membranu moguć je kroz fizikalne pore prisutne u membrani (poroznost) ili difuzijom s jednog vezanog mjesta do drugog unutar membrane.

Teorija sugerira da je kemijska priroda membrane takva da preferencijalno apsorbira i propušta vodu u odnosu na otopljene soli na faznoj granici čvrsto /tekuće. To je moguće uslijed slabih kemijskih veza vode s membranskom strukturom ili otapanjem vode unutar membranske strukture. Drugi način je da se za vrijeme tog procesa stvara koncentracijski gradijent kroz faznu granicu čvrsto-tekuće. Kemijska i fizikalna priroda membrane određuje njezinu sposobnost da dozvoli preferencijalni prijenos otapala (vode) ili otopljene tvari.

Također je poznato da je zadržavanje dijela otopljenih specija rezultat diskriminacije veličine (efekt isključenja po veličini, efekt prosijavanja). Drugi dio procesa zadržavanja rezultat je odbijanja otopljenih iona zbog prisutnosti naboja (uglavnom negativnog) na membranskoj površini (NF membrane). Membrana odbija ione istog naboja, a obično ioni veće negativne valencije (većeg negativnog naboja) budu bolje zadržani, separacija klorid iona je manja od separacije sulfatnog iona! Zbog uvjeta elektroneutralnosti otopina s obje strane membrane, odbijanje jedne vrste iona sprječava prolaz ko-iona i povećava ukupno zadržavanje. Obrnuto, prisutnost iona koji lako prolazi kroz membranu povećat će prolaz odgovarajućeg ko-iona. Doseg ovog mehanizma isključenja nabojem varirat će sa sastavom tretirane otopine!

Fluks vode kroz membranu, Q_w računa se prema jednadžbi:

$$Q_w = (\Delta P - \Delta P_{osm}) \cdot K_w (S / d)$$

gdje je ΔP - razlika hidrauličkog tlaka s obje strane membrane, ΔP_{osm} – razlika osmotskog tlaka s obje strane membrane, K_w – koeficijent permeabilnosti membrane, S –površina membrane, i d - debljina membrane.

Jednadžba se može pojednostaviti u oblik:

$$Q_w = A \cdot S \cdot NDP$$

gdje je A ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) - prijenosni koeficijent vode, jedinstvena je veličina za svaki tip membranskog materijala.

Prijenos soli (otopljene tvari) kroz membranu

Nema idealne polupropusne membrane, uvijek postoji mogućnost prolaska i soli, i praktički uvijek prolazi određena količina otopljene tvari (soli) kroz membranu.

Fluks (protok) soli kroz membranu, Q_s jednak je:

$$Q_s = \Delta c \cdot K_s (S / d)$$

gdje je K_s (cm s^{-1}) – koeficijent permeabilnosti membrane za sol, Δc – diferencijal koncentracije soli s obje strane membrane.

$$Q_s = B \cdot S \cdot \Delta c$$

gdje je B -koeficijent prijenosa soli, jedinstvena konstanta za svaki tip membrane, Δc - koncentracijski gradijent, pokretačka sila za prienos iona kroz membranu.

Na temelju naprijed navedenog, zaključuje se:

Brzina protoka vode kroz membranu proporcionalna je diferencijalu čistog pogonskog tlaka s obje strane membrane, NDP .

Fluks soli proporcionalan je koncentracijskom diferencijalu s obje strane membrane i neovisan je o primjenjenom tlaku.

Slanost permeata c_p , ovisi o relativnom odnosu fluksa vode i prijenosu soli kroz membranu:

$$c_p = Q_s / Q_w$$

Činjenica da voda i sol imaju različite brzine prijenosa tvari kroz danu membranu rezultira fenomenom voda – sol separacije i zadržavanjem soli.

Nema idealne membrane koja bi apsolutno zadržavala soli, točnije razlika u brzinama prijenosa vode i otopljenih iona odgovorna je za zadržavanje ili separaciju.

Ove jednadžbe objašnjavaju važne uvjete dizajniranja membranskog sustava, npr. povećanje radnog tlaka povećat će fluks vode bez znatnijeg utjecaja na protok soli, što rezultira nižim salinitetom permeata (čišćim produktom). S druge strane veća konverzija povećat će koncentracijski gradijent i rezultirati većim salinitetom permeata!

Prolaz soli (engl salt passage), **SP**, **zadržavanje soli** (engl. salt retention), **SR**

Prolaz soli, **SP** je omjer koncentracije soli u permeatu i prosječne (srednje) koncentracije soli u pojnoj kapljevini:

$$SP = (c_p / c_{f,m}) \cdot 100\%$$

Primjenom fundamentalnih jednadžbi prijenosa vode i soli ilustrira neke od temeljnih principa NF, RO.

Npr. Odgovarajući prolaz soli SP inverzna je funkcija tlaka, što znači prolaz soli raste kada se smanjuje radni tlak – to je zato što se s reduciranjem tlaka ulazne struje povećava fluks vode i otuda se razrjeđenje soli u permeatu također smanjuje (sol protječe kroz membranu konstantnom brzinom budući je fluks soli neovisan o tlaku).

Zadržavanje soli (SR) – suprotno prolazu soli

$$SR = 100\% - SP$$

Važan parametar performanse membrane koji određuje pogodnost dane membrane za različite primjene.

Gornje jednadžbe prijenos soli i vode impliciraju konstante vrijednosti brzina prijenosa. No na brzine prijenosa soli i vode jako utječe faktor temperature!

Primjer 10. Neka je RO element testiran pri konverziji od 15 %, $R_p=15\%$, ostali parametri koncentracije su sljedeći: koncentracija soli na ulazu, $c_f=1500$ ppm NaCl i koncentracija soli u permeatu, $c_p= 4,5$ ppm NaCl.

Prosječna slanost pojne struje jednaka je:

$$AFS = 0,5 \cdot c_f (1 + 1/(1 - R)) = 0,5 \cdot 1500 (1 + 1/(1 - 0,15)) = 1632 \text{ ppm}$$

Prolaz soli:

$$SP = (4,5/1632) 100\% = 0,28\%$$

Zadržavanje soli: $SR = 1 - 0,28\% = 99,72\%$. Dakle separacija soli u membranskom modulu je praktički 100%, ali ipak nije apsolutna.

Utjecaj temperature na protok

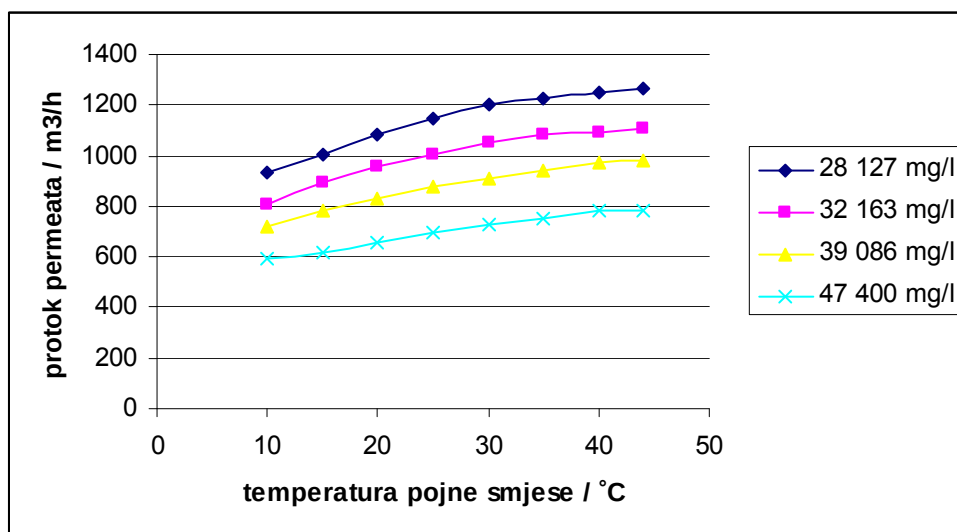
Temperatura vode ulazne struje djeluje na brzinu difuzijskog protoka kroz membranu pa se za računanje permeabilnosti vode primjenjuje relacija za izračunavanje korekcijskog faktora temperature (engl. temperature correction factor), **TCF** koji se računa prema izrazu:

$$TFC = \exp(C(1/T - 1/298))$$

gdje je *C*-konstanta karakteristična za membransku barijeru, i ona za kompozitne poliamidne (PA) membrane iznosi *C*=2500-3000.

Za RO aplikacije i temperaturu od 25°C TFC=1,0

Prijenos vode i soli raste za oko 3% po °C !

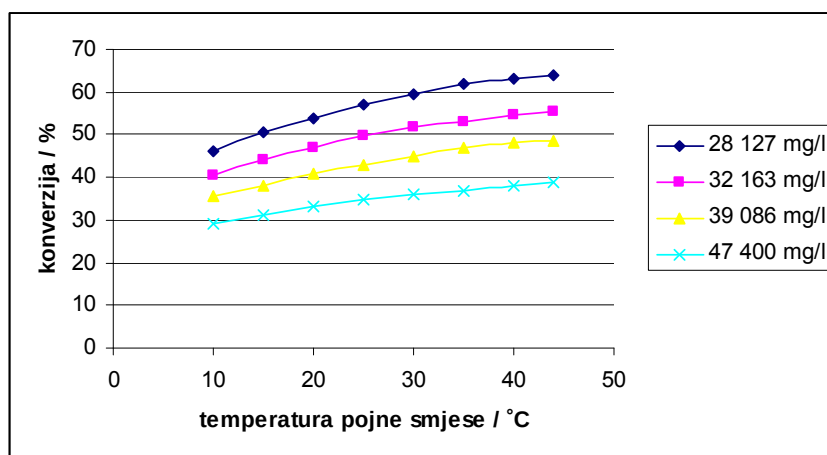


Sl. 44. Promjena protoka permeata s povećanjem temperature pojne smjese za različite koncentracije morske vode (pri konstantnom protoku pojne smjese).

Temperatura ulazne vode utječe na dvije glavne karakteristike membrana: protok i zadržavanje soli. Viša temperatura ulazne struje povećava ne samo

protok već i prolaz soli te može također smanjiti životni vijek membrana. Za sve membrane vrijedi da je proizvodnja vode funkcija temperature, pri konstantnom tlaku ulazne struje. Proizvodnja će se povećati s temperaturom za 1.5 do 3 % po stupnju za sve membrane. To vrijedi pri uvjetima kada je ulazna struja dovoljne kvalitete da faktor blokiranja neće narasti tijekom rada pri višim protocima.

Veća permeabilnost membrana pri višoj temperaturi također može voditi većoj konverziji. Međutim, viša temperatura ulazne smjese i konverzija su povezane s povećanjem osmotskog tlaka. TDS vrijednost automatski raste s temperaturom vode i konverzijom. Na sreću, ovaj porast slanosti može se lako kompenzirati u hibridnim sustavima, gdje se omjer miješanja destilirane vode i membranskog permeata može kontrolirati za postizanje produkta željenog saliniteta.



Sl. 45. Promjena konverzije procesa s povećanjem temperature pojne smjese za različite koncentracije morske vode (pri konstantnom protoku pojne smjese).

Porast konverzije pri konstantnom tlaku pojne smjese pri povišenoj temperaturi u hibridnom sustavu s reverznom osmozom vodi smanjenju specifične

energetske potrošnje. Direktna posljedica povećanja ulazne temperature je smanjenje troškova desalinacije. Naravno, za danu temperaturu troškovi desalinacije rastu s povećanim salinitetom ulazne struje.

Primjer 11. RO sustav radi u temperaturnom području od 15 do 28° C

Pri $T_f = 28\text{ °C}$ je $NDP_1 = 7,5\text{ bar}$

Koji je NDP potreban pri 15 °C da se zadrži dizajnirani kapacitet permeata?

$C = 2700$ za danu (PA) membranu

Za 28°C : $TCF_1 = \exp(2700(1/301 - 1/298)) = 0,914$

Za 15°C: $TCF_2 = \exp(2700(1/288 - 1/298)) = 1,370$

$NDP_2 = NDP_1 \cdot TFC_2 / TFC_1 = 7,5 \cdot 1,370 / 0,914 = 11,2\text{ bar}$

Prosječni fluks permeata (APF)

AFM je omjer protoka permeata i ukupne površine membrane smještene u membranskoj jedinici, jedinica $\text{l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ili gfd ($\text{gal ft}^2 \text{ day}^{-1}$)

$$APF = Q_p / (EN \cdot MA)$$

gdje je Q_p -protok permata, EN-broj elemenata u sustavu, MA -površina membrane po elementu.

Primjer 12. RO sustav proizvodi $400 \text{ m}^3/\text{d}$ ($105\,700 \text{ gal d}^{-1}$). Membranski sustav se sastoji od 3 tlačne cijevi, u svakoj od njih je 6 membranskih elemenata. Svaki element ima površinu od 37 m^2 (400 ft^2).

Prosječni fluks permeata iznosi:

$$\text{AFM} = 400\,000 \text{ l d}^{-1} / (3 \times 6 \times 37 \text{ m}^2 \times 24 \text{ h}) = 25,0 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}.$$

Planiranje izvedbe AFM koristi se određivanje potrebnog broja elemenata u membranskom sustavu za traženi kapacitet permeata

Primjer 13. RO sustav proizvodi $400 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ ($1760 \text{ gal min}^{-1}$). Dizajnirani fluks je $25 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($14,7 \text{ gfd}$). Membranski element je tipa ESPA2 (Hydranautics) membranske površine od 37 m^2 (400 ft^2).

Broj potrebnih membranskih elemenata (NEPV):

$$\text{NEPV} = 400\,000 \text{ l h}^{-1} / (25 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}) \times 37 \text{ m}^2 = 432 \text{ elementa}$$

Broj potrebnih elemenata bit će zaokruženo prema broju elemenata po tlačnoj cijevi. Pretpostavljajući 7 elemenata po tlačnoj cijevi:

$$431/7 = 61,6 \text{ tlačnih cijevi}$$

Broj potrebnih elemenata:

$$62 \times 7 = 434 \text{ membranska elementa.}$$

Specifična permeabilnost membrane ili specifični fluks (SF)

Karakterizira membranski materijal u smislu fluksa vode protisnute gradijentom pogonske sile tj. tlaka.

$$SF = APF / NDP$$

Specifična permeabilnost ovisi o otporu koji membrana pruža protoku vode.

Taj otpor je sastavljen od otpora protoka membranske barijere, potpornih slojeva i sloja taloga na membranskoj površini.

Obično se računa za temperaturu ulazne vode od 25°C, a jedinica je $\text{l m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ (gfd psi^{-1})

Primjer 14. RO element je testiran pri sljedećim uvjetima:

$c_f = 1000$ ppm NaCl, $R_p = 15\%$ (0,15), $P_f = 10,3$ bar, pad tlaka kroz sustav $P_d = 0,2$ bar, tlak permeata $P_p = 0,1$ bar, fluks permeata $Q_p = 41,6$ $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$, površina membrane $39,5$ m^2 .

Prosječni fluks permeata:

$$APF = Q_p / (EN \cdot MA) = 41,6 \times 1000 / (24 \times 39,5) = 43,9 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

Srednji salinitet ulaza:

$$AFS = 0,5 \cdot c_f (1 + 1/(1 - R)) = 0,5 \cdot 1500 (1 + 1/(1 - 0,15)) = 1632 \text{ ppm}$$

Prosječni osmotski tlak ulazne struje:

$$P_{osp} = 0,00076 \cdot 1632 = 1,3 \text{ bar}$$

Pogonska sila (tlak):

$$NDP = P_f - P_{os} - P_p - 0,5 \cdot P_d = 10,3 - 1,3 - 0,1 - 0,5 \times 0,2 = 8,8 \text{ bar}$$

Specifický fluks:

$$SF = APF / NDP = 43,9 / 8,8 = 4,99 \text{ l m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

Literatura:

1. A.P.Sincero, G.A.Sincero, Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, CRC Press, New York 2002.
2. W.J.Weber, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, New York 1972.
3. J.Mallevialle, PE.Odendaal, M.R.Wiesner(edts.), Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York 1996.
4. A.I. Schäfer, A.G.Fane, T.D. Waite (Eds.), Nanofiltration- Principles and Applications, Elsevier, Oxford, 2005.
5. M. Mulder, Basic Principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996
6. J.D.Seader, E.J.Henley, Separation Process Principles, J.Wiley&Sons, USA, 2006.
7. H. Iveković, B. Kunst, S. Ivić, Desalinacija, HAZU, Zagreb, 1995.