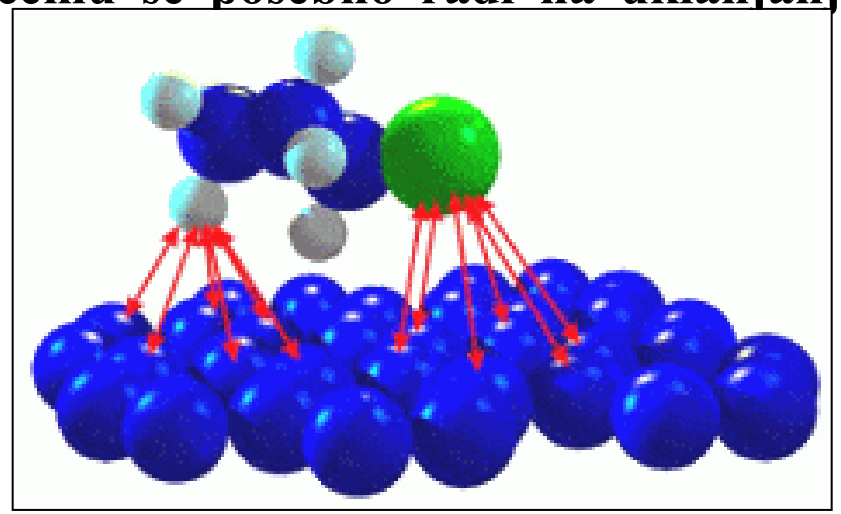
Fizikalno kemijski procesi obradbe voda

Priredio: dr. sc. Krešimir Košutić, docent

1. ADSORPCIJA

- **Adsorpcija je nagomilavanje neke tvari na graničnoj površini dvije faze.**
- **Iako se proces događa na svakoj granici faza, prvenstveno je s tehničkog aspekta zanimljivo stanje *na granici tekuće-čvrsto i plinovito-čvrsto*.**
- **U procesu obradbe voda proces adsorpcije nalazi primjenu pri uklanjanju organskih onečišćenja, posebice onih koji se ne mogu biološki razgraditi, te tvari nepoželjnog mirisa, okusa i boje.**
- **Proces se obično primjenjuje pri tercijarnoj obradbi voda za uklanjanje malih koncentracija onečišćenja; u posljednje vrijeme adsorpcija na aktivnom ugljiku upotrebljava se i kao primarni postupak čišćenja industrijskih otpadnih voda, pri čemu se posebno radi na uklanjanju topljivih organskih tvari iz vode.**

- **Uzrok adsorpciji su privlačne sile između čvrste površine i molekula fluida, koje dolaze u kontakt s čvrstom površinom.**



- **S obzirom na činjenicu da u fluidu postoji više vrsta molekula (otapalo, jedna ili više otopljenih tvari) adsorpcija je tipični selektivni efekt, koji se prvenstveno odnosi na otopljene tvari, dok se privlačne sile između adsorbensa i medija (vode) mogu praktički zanemariti.**
- **S obzirom na prirodu privlačnih sila postoje tri osnovna tipa adsorpcijskih pojava:**
- **1. fizikalna (van der Waalsova) adsorpcija**
- **2. elektrostatska adsorpcija**
- **3. kemisorpcija**
- **Navedene pojave razlikuju se međusobno po energetskim učincima i po brzini procesa.**
- **Fizikalna adsorpcija ima mnogo manje egzotermne efekte od elektrostatske adsorpcije i kemisorpcije, ali je mnogo brža, iako se o brzini adsorpcije može govoriti samo uz uzimanje u obzir drugih pojava koje je uvijek prate (difuzija).**

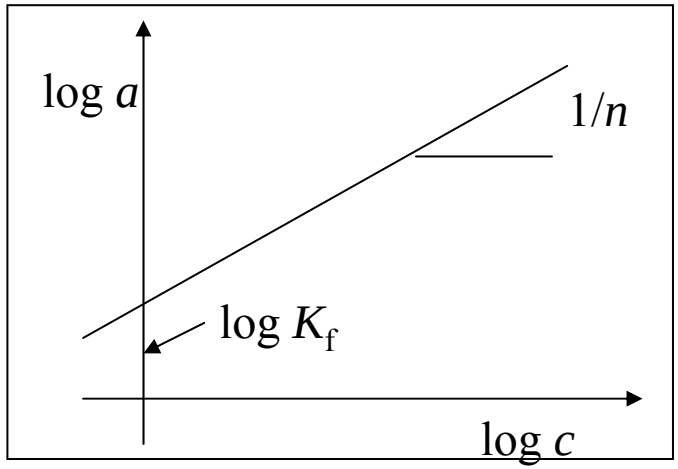
- **Adsorpcijska ravnoteža**
- **Pri kontaktu otopine s adsorbensom molekule otopljene tvari prelaze iz tekućine na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnotežno stanje.**
- **Ravnotežno stanje se u pravilu definira pri konstantnoj temperaturi, tj. izotermnim krivuljama, odnosno jednadžbama.**
- **Adsorpcijske izoterme daju dakle ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa o koncentraciji otopljene tvari u otopini.**
- **Predloženo je mnogo empirijskih i teorijskih izraza za adsorpcijske izoterme, od kojih nijedna ne definira na zadovoljavajući način sve slučajeve adsorpcije.**
- **Najčešće se primjenjuju sljedeće relacije:**
- ***Freundlichova izoterma (dobivena empirijski):***

$$a = K_f \cdot c^{1/n}$$

- **gdje su K_f i 1/n empirijske konstante svojstvene svakom paru adsorbens-adsorbirana tvar.**

- **Konstanta K_f govori o kapacitetu adsorpcije, a konstanta $1/n$ o intenzitetu adsorpcije.**
- **Konstanta n je obično veća od 1 (n>1), a određuje se iz eksperimentalnih podataka prevođenjem gornje jednadžbe u jednadžbu pravca:**

$$\log a = \log K_f + \frac{1}{n}\log c$$



- **Iz odsječka pravca na ordinati i nagiba pravca dobiju se Freundlichove konstante.**
- **Freundlichova jednadžba se obično upotrebljava za razrijeđene otopine i uske koncentracijske intervale.**

- **Pri adsorpciji onečićenja iz voda na aktivirani ugljik može se čak umjesto koncentracije neke određene tvari primijeniti neki zajednički parametar za sva onečišćenja kao npr. KPK ili BPK.**

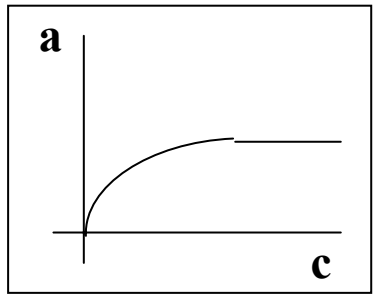
- **Langmuirova izoterma izvedena je teorijski na temelju ideje o formiranju monomolekulnog sloja na adsorbensu.**
- **Daljnje pretpostavke za ovaj tip adsorpcije su da je entalpija adsorpcije jednaka za sve molekule (nema tzv. favoriziranih adsorpcijskih mjesta) i da se adsorbirane molekule ne mogu slobodno gibati na površini adsorbensa.**
- **Izoterma je dana oblikom :**

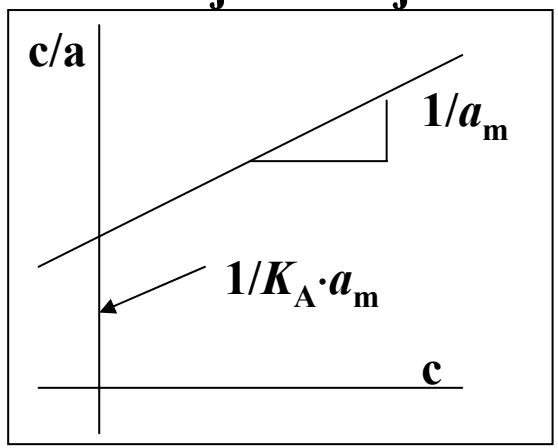
$$a = a_m \frac{K_A \cdot c}{1 + K_A \cdot c} \qquad \textbf{ili} \qquad V = V_m \frac{bp}{1 + bp}$$

- **gdje su:**
- ***A(V)*- količina (volumen) adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa**
- **a_m(V_m)- količina (volumen) adsorbirane tvari po jedinici adsorbensa u slučaju kada je formiran kompletni monomolekulni sloj**
- ***c* - koncentracija otopljene tvari u otopini**
- ***p*- tlak**
- **K_A- konstanta koja pokazuje utjecaj adsorpcijske entalpije**
- **$b=k_a/k_d$-odnos konstanti brzine adsorpcije i desorpcije.**
- **I ove se jednažbe radi određivanja konstanti mogu preurediti u jednadžbe pravca (linearizirati) iz čega se određivanjem odsječka i nagiba pravca mogu odrediti konstante.**

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{K_A a_m} \cdot \frac{c}{a_m}$$

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{bV_m} \cdot \frac{p}{V_m}$$



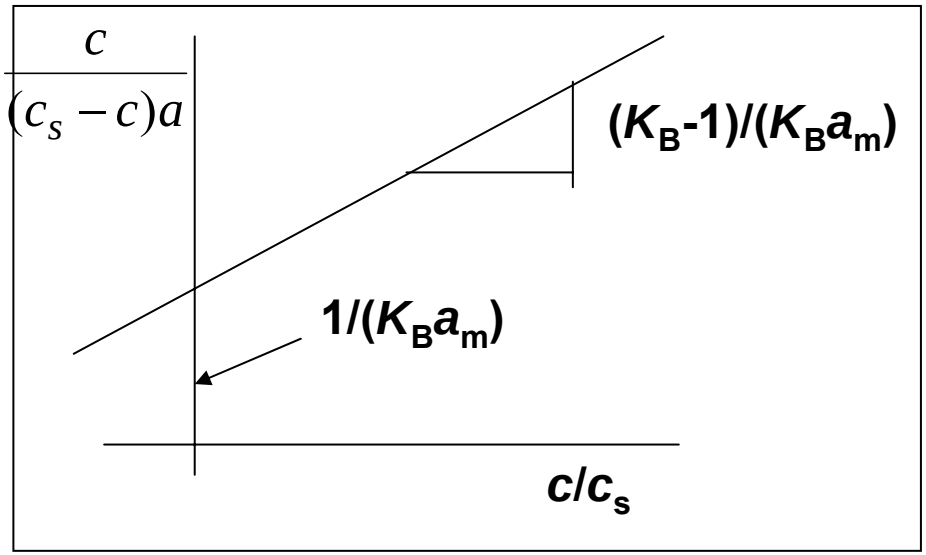


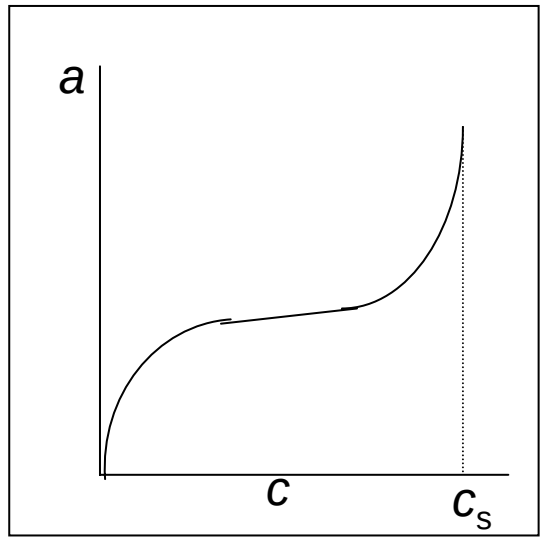
- **Brunauer, Emmett, Teller (BET) jednadžba opisuje pojavu višeslojne adsorpcije.**
- **Izvedena je na bazi pretpostavki:**
- **a) da adsorbirane molekule ne migriraju na površini**
- **b) da je entalpija adsorpcije konstantna za sve molekule u nekom sloju**
- **c) da sve molekule adsorbirane u višim slojevima iznad prvog imaju jednake adsorpcijske entalpije i**
- **d) da neki sloj ne treba biti popunjen prije početka formiranja novog sloja.**
- **BET izoterma za adsorpciju iz tekućina dana je relacijom:**

$$a = \frac{a_m K_B c}{(c_s - c)\left[1 + (K_b - 1)\cdot \frac{c}{c_s}\right]}$$

- **gdje su:**
- **c_s-koncentracija otopljene tvari kada su svi slojevi zasićeni**
- **K_B- konstanta ovisna o energiji adsorpcije.**
- **Linearizacijom BET jednadžbe mogu se iz eksperimentalnih podataka odrediti konstante te jednadžbe a_m, c_s i K_B.**

$$\frac{c}{(c_s - c)\cdot a} = \frac{1}{K_B \cdot a_m} + \left(\frac{K_B - 1}{K_B \cdot a_m}\right)\frac{c}{c_s}$$



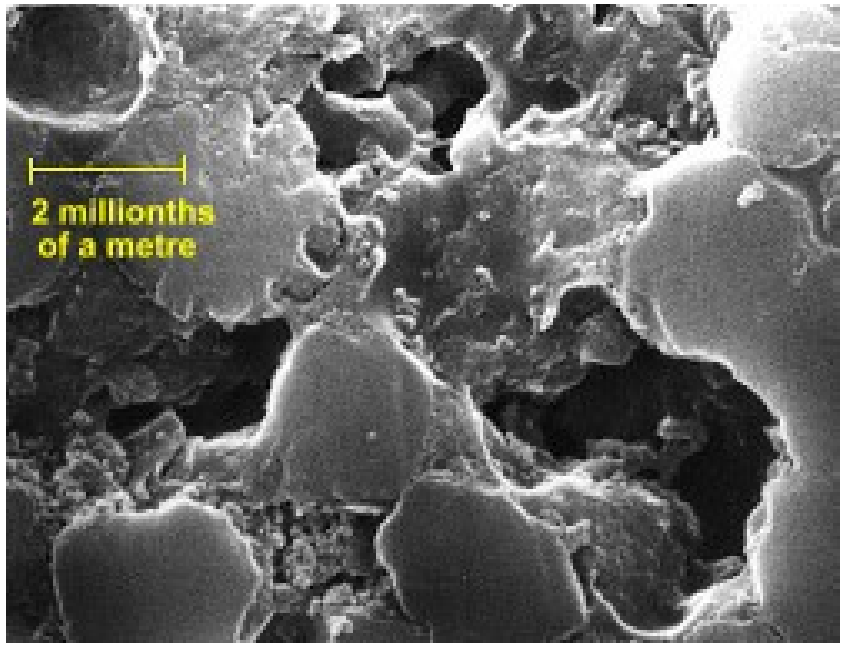


- **Utvrđivanjem konstanti u adsorpcijskim izotermama moguće je utvrditi kojem tipu adsorpcije pripada svaki pojedini slučaj, što se onda koristi pri proračunu adsorpcijskih uređaja.**

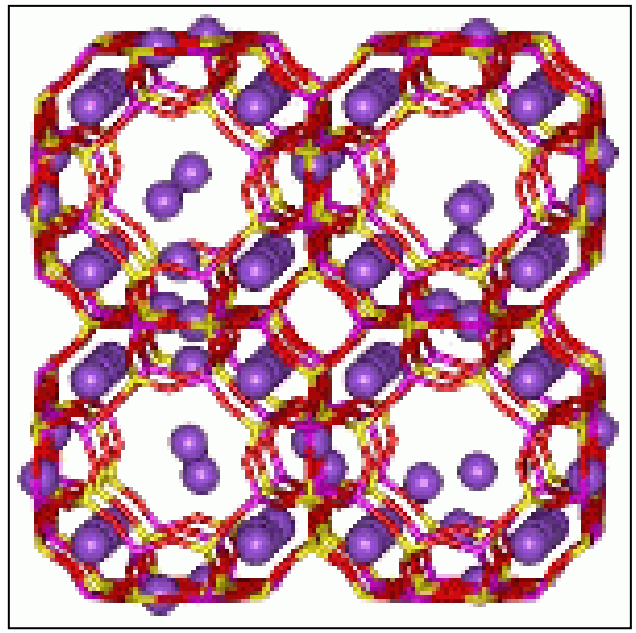
- **Adsorpcijske izoterme daju, dakle, uvid u kapacitet adsorbensa (aktiviranog ugljika) za adsorpciju pojedinih otopljenih tvari.**

- **U pravilu će strmija adsorpcijska izoterma pokazati da je adsorbens djelotvorniji za određenu otopljenu tvar.**

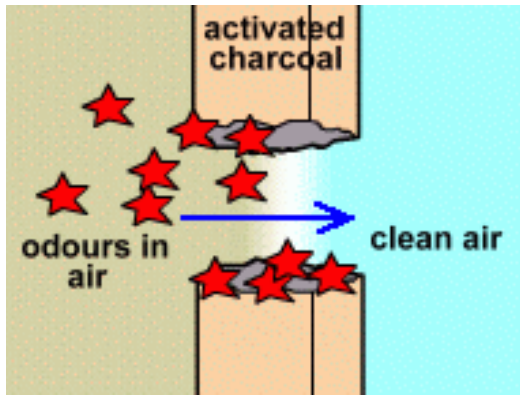
- **Svojstva adsorbensa**
- **Zajednička karakteristika svih mikroporoznih adsorbensa jest da imaju veliku površinu po jedinici mase tvari.**
- **U pravilu se ta velika površina sastoji od mreže mikropora unutar čestica adsorbensa.**
- **Najčešći industrijski adsorbensi za fluide su:**
  - **silikagel,**
  - **aktivirana glinica(Al_2O_3),**
  - **molekularna sita (zeoliti) i**
  - **ponajčešće aktivirani ugljik (ugljen).**
- **Aktivirani ugljik, koji se obično primjenjuje pri obradbi voda, dobiva se iz raznih organskih materijala, kao što su ugljen, drvo, polimeri i sl.**
- **Ishodni se materijal najprije pirolizira do ugljičnog ostatka, a zatim se u procesu aktiviranja formira aktivna porozna struktura.**



Slika: Ativni ugljik (SEM)



Slika: shematski prikaz strukture zeolita



Slika: prikaz vezanja molekula mirisa prisutnih u zraku na aktivni ugljik

- **Aktiviranje se provodi zagrijavanjem ugljika na povišenu temperaturu (300-1000 °C) u atmosferi vodene pare, ili CO, ili CO_2, kisika ili nekih drugih plinova.**
- **Svojstva produkta ovise stoga i o izvoru ugljika i o metodi aktiviranja.**
- **Proces aktiviranja daje kompleksnu mrežu nepravilno oblikovanih i djelomično spojenih pora, dimenzije kojih se kreću od 10^{-3} µm do 1 µm.**
- **Veće pore promjera 10^{-1} µm nazivaju se makroporama i one samo malo pridonose ukupnoj površini adsorbensa, no važne su jer omogućuju pristup fluidu u unutrašnjost čestica, do mikropora.**
- **Glavninu površine adsorbensa daju mikropore, promjera između 10^{-1} i 10^{-3} µm.**
- **Veličina površine komercijalno raspoloživih ativiranih ugljika kreće se u području od 500-1500 m^2/g, a adsorpcijska sposobnost (kapacitet) aktiviranog ugljika u praksi se često karakterizira mjerenjem količine neke boje, koju adsorbens veže iz otopine.**

- **Ukupni volumen pora aktivnog ugljika mjeri se penetracijom žive, čime se određuje volumen makropora i penetracijom helija ili nekog drugog plemenitog plina radi određivanja volumena mikropora.**
- **Raspodjela pora po veličini u aktivnom ugljiku pokušava se katkada odrediti desorpcijom vode.**
- **Osim fizikalnih veličina za ponašanje aktivnog ugljika značajne su i njegove kemijske karakteristike.**
- **U tom pogledu posebno je zanimljiva sposobnost aktivnog ugljika da spontano veže kisik.**
- **Iako se ne zna točno priroda te veze, (da li se radi o formiranju karbonilnih ili karboksilnih grupa) utvrđeno je da aktivni ugljik, koji je prethodno u mikroporama vezao kisik, ima specifično djelovanje na neke organske tvari, koje se pojavljuju kao onečišćenja u vodi.**
- **Površina aktiviranog ugljika obično je slabo negativno nabijena.**
- **Količina adsorbirane tvari za mnoga organska onečišćenja iz vode povećava se smanjenjem pH otopine.**
- **To je možda izazvano neutralizacijom negativnog naboja ugljika protonima, efekt koji omogućuje veću dostupnost površine adsorpciji.**

- **Utjecaj adsorbirane tvari**
- **Sposobnost adsorpcije u pravilu je obratno proporcionalna topljivosti otopljene tvari (onečišćenja).**
- **To se objašnjava različitom jakosti veze molekula otapala i otopljene tvari u otopini.**
- **Pri slaboj topljivosti neke tvari u vodi, veze između molekula te tvari i vode su slabe i lako se kidaju.**
- **To znači da će se hidrofobne tvari, koje s vodom tvore slabe veze lakše adsorbirati iz vode na adsorbens od hidrofilnih tvari.**
- **U slučaju mnogih organskih molekula, koje imaju dvojni karakter (hidrofobno-hidrofilni) molekule, hidrofobna se grupa adsorbira na čvrstu površinu, ostavljajući hidrofilni dio molekule okrenut prema otopini.**
- **U slučaju homolognih nizova tvari otopljenih u vodi lakše se dakle adsorbiraju manje topljive molekule, tj. one s većim brojem C atoma.**

- **Značajan faktor pri adsorpciji je veličina molekule otopljene tvari (onečišćenja), posebno kada se radi o adsorpcijskom procesu koji je kontroliran prijenosom tvari unutar mikropora.**
- **Tada je proces brži što su molekule otopljene tvari manje.**
- **Ovaj zaključak vrijedi, međutim samo za svaku kemijsku klasu spojeva zasebno (npr. za fenole, za ketone i sl.)**
- **Sposobnost mnogih tvari da u vodi disociraju, tj. da nose ionski naboj također utječe na pojavu adsorpcije.**
- **To je ovisno ne samo o (relativno slaboj) nabijenosti aktiviranog ugljika kao adsorbensa već i o odnosu polarnosti adsorbensa, otapala i otopljene tvari. Jednostavnih pravila ovdje nema jer je svaki slučaj vrlo specifičan.**
- **Nekoliko organskih tvari (onečišćenja) u vodi mogu međusobno utjecati na efekt adsorpcije. Katkada se 2 tvari adsorbiraju neovisno jedna o drugoj, katkada jedna sprječava adsorpciju druge komponente, a katkada dolazi do pojačane zajedničke adsorpcije.**

- **Brzina adsorpcije**
- **Pojava adsorpcije iz otopine u kinetičkom je smislu kompleksni efekt, tj. efekt koji se obično sastoji od nekoliko faza, koje slijede jedna iza druge-slijedni proces.**
- **Te faze su sljedeće:**
  - **prijenos otopljene tvari kroz granični sloj tekućine do površine adsorbensa (difuzija kroz film),**
  - **difuzija otopljene tvari u poroznu strukturu adsorbensa**
  - **neposredna adsorpcija, tj. vezanje molekula na aktivnu površinu adsorbensa.**
- **Kao u svakom složenom procesu, koji se sastoji od nekoliko uzastopnih faza, ukupna brzina procesa određena je brzinom najsporije faze.**
- **Iskustvo je pokazalo da je pri adsorpciji iz otopine samo vezanje molekula na aktivnu površinu adsorbensa, tj. treća faza procesa gotovo uvijek brza.**

- **Ta faza ovisi o prirodi interakcije između otopljene tvari i adsorbensa i posebno je brza pri fizikalnoj (van der Waalsovoj) i elektrostatskoj adsorpciji, a u pravilu je brža od prve dvije faze i pri kemisorpciji.**
- **Prema tome, treću fazu adsorpcijskog procesa ne treba smatrati odgovornom za ukupnu brzinu adsorpcije.**
- **Prva faza-prijenos tvari kroz film do vanjske površine adsorbensa, događa se molekularnom i konvektivnom difuzijom.**
- **Ta će faza biti odgovorna za ukupnu brzinu procesa adsorpcije ukoliko se mjerena brzina adsorpcije mijenja proporcionalno s vanjskom površinom adsorbensa.**
- **Vanjsku površinu aktivnog ugljika nije lako odrediti, no za određenu masu adsorbensa ona je obrnuto proporcionalna veličini čestica.**
- **To znači da će obratna proporcionalnost izmjerene brzine adsorpcije i veličine čestica aktivnog ugljhika pokazati da je difuzija kroz film mjerodavni efekt za ukupnu brzinu procesa.**

- **Prva se faza procesa može značajno ubrzati miješanjem (konvektivna difuzija!), što se obično i koristi pri šaržnom načinu rada.**

- ***Druga faza*-difuzija s površine u pore adsorbensa ovisi ne samo o poroznoj strukturi aktivnog ugljika (veće pore-brža difuzija), već i o veličini i obliku otopljenih molekula (manje i sferične molekule-brža difuzija), te o njihovim interakcijama s aktivnom površinom.**
- **Ovu fazu adsorpcije najteže je matematički interpretirati, a na nju se jedva može i utjecati izborom uvjeta rada.**

- **Relativne brzine prve i druge faze ukupnog procesa ovise o načinu rada.**
- **U slučaju kada je moguće realizirati intenzivno miješanje difuzija kroz film se ubrzava, pa kontrolirajući proces postaje difuzija u porama.**
- **Pri kontinuiranim procesima u koloni, gdje često turbulencija nije dovoljno visoka, difuzija kroz film postaje mjerodavna faza o kojoj ovisi ukupna brzina procesa.**

- **Način provođenja procesa adsorpcije**

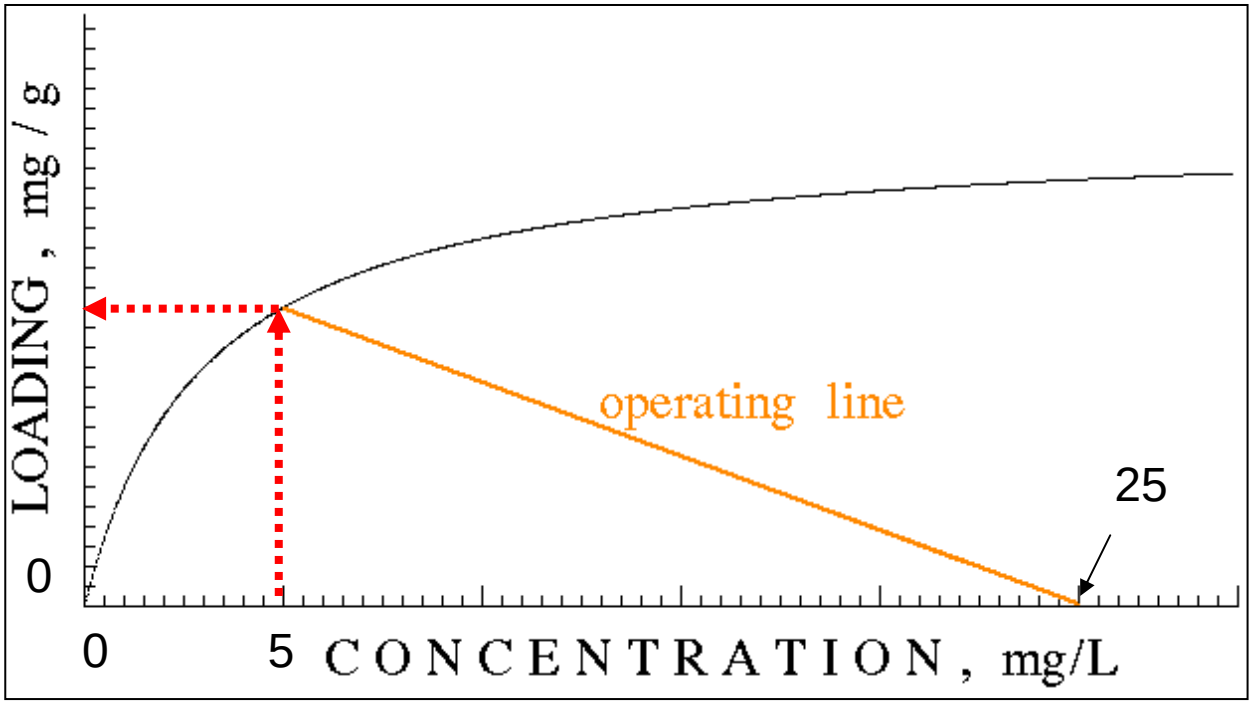
- **Pri obradbi voda u velikom mjerilu proces adsorpcije treba provesti tako da kontakt otopine i aktivnog ugljika bude što djelotvorniji.**
- **Ovisno o svojstvima i količini vode te o željenom cilju to se može postići:**
- **šaržnim ili**
- **kontinuiranim postupcima!**

- **Šaržni proces**

- **Provodi se u tanku u kojem se adsorbens izvjesno vrijeme miješa s određenim volumenom tekućine.**
- **Vrijeme potrebno da se postigne ravnoteža ovisi o koncentraciji otopljene tvari, količini adsorbensa, veličini čestica adsorbensa i intenzitetu miješanja.**
- **U svrhu što bržeg postizanja ravnoteže pri šaržnom postupku adsorbens je obično u praškastom obliku, veličine 10-50 μm.**
- **To povećava površinu kontakta s otopinom, a istovremeno smanjuje difuzijski otpor unutar pora.**
- **Intenzivnim miješanjem suspenzije poboljšava se kontakt čestica s tekućinom i smanjuje otpor prijenosu mase do površine adsorbensa.**
- **Iskustvo je pokazalo da se primjenom praškastog aktivnog ugljika ravnoteža postigne već za 10-60 minuta.**

- **Nakon postizanja ravnoteže ugljik se odijeli od otopine i regenerira za ponovnu upotrebu.**
- **Odjeljivanje praškastog ugljika vrlo male veličine čestica od otopine nije uvijek jednostavno provesti, tako da se pri izboru optimalne veličine čestica adsorbensa i o tome mora voditi računa.**
- **Ukoliko se koncentracija otopljene tvari, koju adsorpcijom treba ukloniti, ne može sniziti do željene razine jednim postupkom adsorpcije, šaržni se proces vodi u nekoliko stupnjeva i to u pravilu protustrujno.**

- ***Dizajn šaržnog postupka adsorpcije*** **("batch adsorption") započinje s crtanjem adsorpcijske izoterme.**
- **Tipična izoterma je ovakvog oblika.**



- **Ravnotežni graf opterećenja (mg adsorbirane tvari po jedinici mase ugljika) nasuprot koncentraciji otopine u ravnoteži s ugljikom.**

- *Bilanca mase*
- **Pri vrlo jednostavnim uvjetima šaržnog procesa znaju se početne količine aktiviranog ugljika i otopine.**
- **Ono što nestane iz otopine može biti jedino adsorbirano na aktivnomn ugljiku.**
- **Jednadžba masene bilance glasi:**

  - $$V\,(c_o - c_1) = B\,(q_1 - q_o)$$

- ***V*- volumen otopine početne koncentracije c_0.**
- ***B*- masa ugljika s početnim opterećenjem q_0, čija je vrijednost 0 za svježi aktivirani ugljik.**
- **c_1- je koncentracija konačne otopine,**
- **q_1 -je konačno opterećenje ugljika.**
- **c_o i q_o su poznate**

- **Problem dizajna sastoji se ili u procjeni konačne koncentracije i konačnog opterećenja aktiviranog ugljika, kada su dane vrijednosti za *V* i *B*, ili je problem izračunati vrijednosti *V* i B potrebne za uklanjanje tvari iz fluida.**
- **Izračun *B* i *V* je uobičajeniji.**
- **Prema situaciji na slici neka je početna koncentracija otopine 25 mg/L, a aktivirani ugljik je svježi bez opterećenja (q_0= 0 mg/g).**
- **Početna točka leži na apscisi (c_0=25 mg/L i q_0=0 mg/g).**
- **Konačna točka mora ležati na ravnotežnoj liniji s obzirom na željenu koncentraciju u konačnoj otopini.**
- **U ovom slučaju neka je cilj konačna koncentracija c_1=5 mg/L.**
- **Povuće se linija s koncentracije od 5 mg/L prema gore sve dok ne presijeće izotermu (ravnotežnu liniju).**
- **Sada se pročita na ordinati opterećenje punjenja, koje za ovaj slučaj iznosi oko 15 mg/g.**
- **Sada se znaju sve veličine u jednadžbi masene bilance osim *B* i *V*.**
- ***V* se obično zna jer ima puno otopine koja se tretira po danu ili po šarži pa je lako izračunati preko bilančne jednadžbe količinu potrebnog aktiviranog ugljika.**

- **Narančasta linija poznata je kao radna linija.**
- **Čak i kada nismo bili u ravnoteži, tvar koja je nestala iz otopine je na aktiviranom ugljiku te ova radna linija zadovoljava masenu bilancu.**
- **Ako znamo V i B, znamo i nagib pravca, a tada je lako povući radnu liniju s obzirom na taj nagib s početne točke koja će onda presjeći ravnotežnu izotermnu liniju.**
- **Položaj sjecišta radne linije i adsorpcijske izoterme daje nam vrijednosti veličina potrebnih za rješavanje dizajnerskog problema za situaciju u kojoj smo dali početne vrijednosti koncentracije i opterećenja te moramo procijeniti koja količina aktiviranog ugljena će biti učinkovita.**

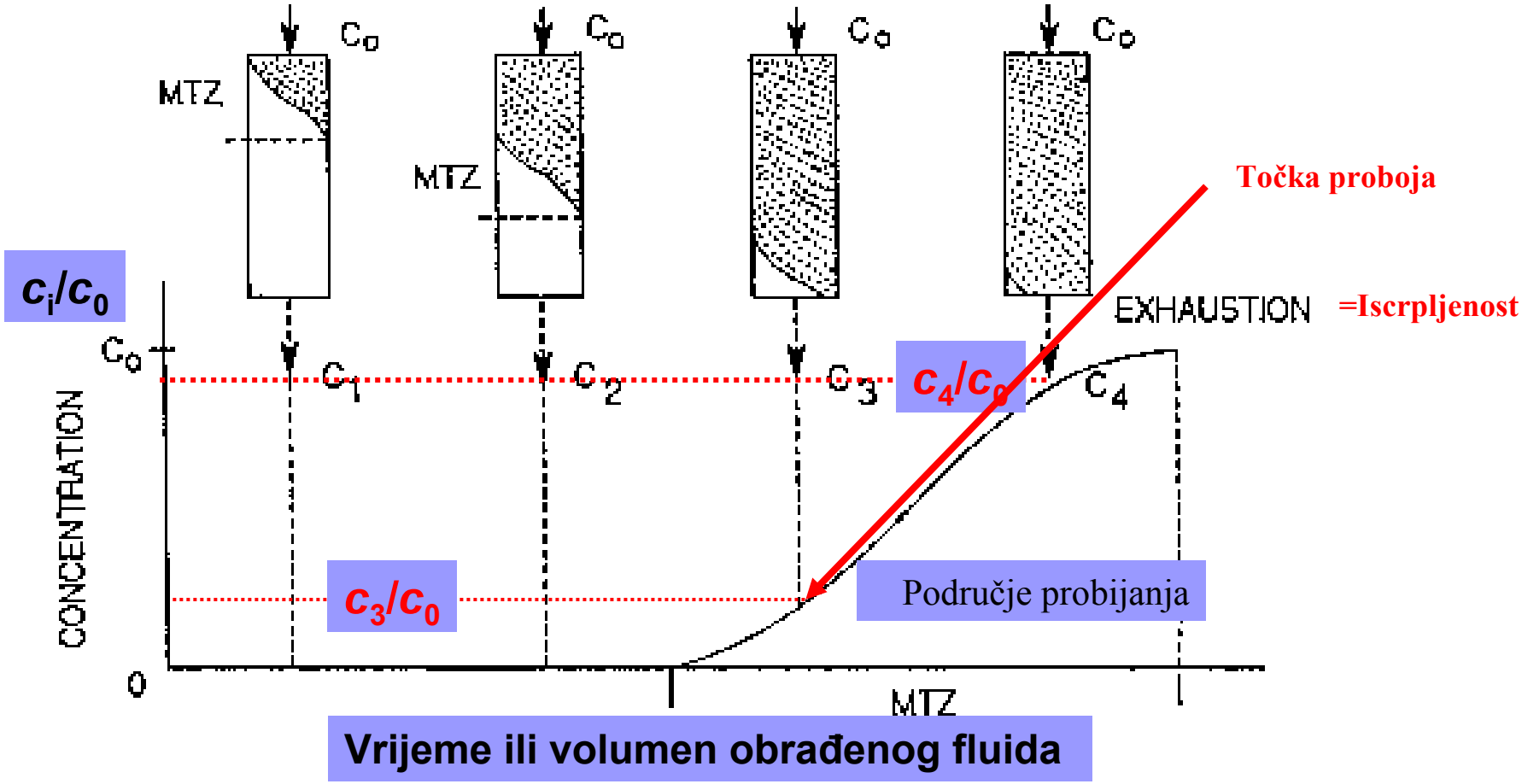
- **Kontinuirani procesi adsorpcije**

- **Preferiraju se za velike količine fluida.**
- **Karakteristično je za taj tip procesa da adsorpcija nikada ne postiže ravnotežno stanje.**
- **Proces se može realizirati na tri načina:**
  - **u koloni s mirujućim slojem ugljika**
  - **u koloni s ekspandiranim slojem i**
  - **u koloni s fluidiziranim slojem.**

- **Pri obradbi voda najčešće se primjenjuje prvi način, pri čemu se radi pod nestacionarnim uvjetima s obzirom na permanentnu promjenu uvjeta adsorpcije tijekom procesa.**
- **Protok pojne vode može biti odozdo prema gore ili obratno.**

- **Nakon izvjesnog vremena adsorbens se u koloni zasiti adsorbiranom tvari, tako da ga je potrebno regenerirati.**
- **Ako je voda protjecala odozdo prema gore dio adsorbensa s dna kolone se vadi radi regeneracije, a jednaka količina regenerirane tvari puni se na vrh kolone.**
- **Ako je voda protjecala odozgo prema dolje (češći slučaj) i to kroz niz serijski spojenih kolona za regeneraciju se vadi iscrpljeni adsorbens čitave kolone.**
- **Na shematskom prikazu ilustriran je tok adsorpcije u uređaju s mirujućim slojem.**
- **Onečišćenja se najbrže i najdjelotvornije adsorbiraju u gornjem sloju svježeg ugljika, koji dolazi u kontakt s otopinom koncentracije c_0.**
- **Na putu otopine prema dolje sva onečišćenja budu adsorbirana tako da je koncentracija onečišćenja na dnu c=0!**
- **Primarna <u>adsorpcijska zona</u> koncentrirana je na ulaznom dijelu kolone!**

Adsorpcijska zona, MZT



- **Nakon izvjesnog vremena rada kolone gornji slojevi adsorbensa praktički se zasićuju s otopljenim onečišćenjima te postaju sve manje i manje djelotvorni.**
- **Na taj se način primarna adsorpcijska zona pomiče prema dolje do područja svježeg adsorbensa.**
- **Pomak te zone zajedno s pomakom fronte koncentracije c_0 mnogo je sporiji od linearne brzine protoka vode kroz kolonu.**
- **Posljedica pomicanja primarne zone prema dolje jest i sve slabija adsorpcija, tj. sve više i više neadsorbiranih onečišćenja izlazi s efluentom.**
- **Tok krivulje c/c_0 u odnosu na vrijeme ili volumen obrađene vode prikazuje povećanje relativne koncentracije u efluentu do kojeg dolazi zbog pomaka adsorpcijske zone niz kolonu.**
- ***<u>Točka proboja</u>* na toj krivulji (c_3) predstavlja moment u radu uređaja kada je, praktički gledajući, *kolona u ravnoteži s pojnom vodom* i nakon koje se vrlo malo onečišćenja još može ukloniti.**
- **U točki proboja (na slici c_3), a pogotovo u području između točaka c_3 i c_4 nužna je zamjena ili regeneracija aktivnog ugljika.**

- **Način rada adsorbera s mirujućim slojem u velikoj mjeri ovisi o obliku prikazane krivulje, tzv. *krivulje proboja.***

- **Krivulja proboja u pravilu je karakterističog S-oblika s različitim strminama i položajem točke proboja.**

- **Stvarni oblik krivulje ovisi o nizu prije razmotrenih utjecaja:**
  - **koncentraciji onečišćenja, pH**
  - **mehanizmu koji određuje ukupnu brzinu adsorpcije i prirodu ravnoteže,**
  - **veličini čestica i dr.**
- **te još ovisi i ovisi o:**
  - **visini sloja adsorbensa i o**
  - **brzini protoka.**

- *Općenito vrijedi pravilo da se vrijeme proboja smanjuje s*:
  - **Povećanjem veličine čestica**
  - **Povećanom koncentracijom onečišćenja u pojnoj vodi**
  - **Povećanim pH vode**
  - **Povećanim protokom**
  - **Smanjenom debljinom sloja adsorbensa.**
- **Oblik krivulje proboja i položaj točke proboja pokazuju da pri svakom slučaju adsorpcije postoji kritična minimalna debljina sloja adsorbensa.**
- **Optimalni rezultati u praktičnom radu postižu se kada je protok kroz kolonu veličine 80-400 L min^{-1} m^{-2}, a vrijeme kontakta vode s adsorbensom 30-60 minuta.**

- **Regeneracija adsorbesa**

- **U većini praktičnih situacija regeneracija aktivnog ugljika je ne samo korisna, već i s ekonomskog stanovišta nužna.**
- **Regeneracija se u pravilu uvijek provodi termički, iako je, bez većeg uspjeha, predloženo i nekoliko kemijskih postupaka regeneracije aktivnog ugljika.**
- **Pri termičkoj regeneraciji se upotrijebljeni ugljik kontrolirano zagrijava najprije na 800°C pri čemu adsorbirana onečišćenja isparuju, nakon čega se zagrijavanjem na 950°C ugljik ponovno aktivira u prisutnosti vodene pare, CO i kisika.**
- **U svakom regeneracijskom ciklusu nešto ugljika se gubi izgaranjem i drobljenjem, a nešto zbog promjene površinskih svojstava.**
- **Gubitak ne bi smio biti veći od 5-10%.**

KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

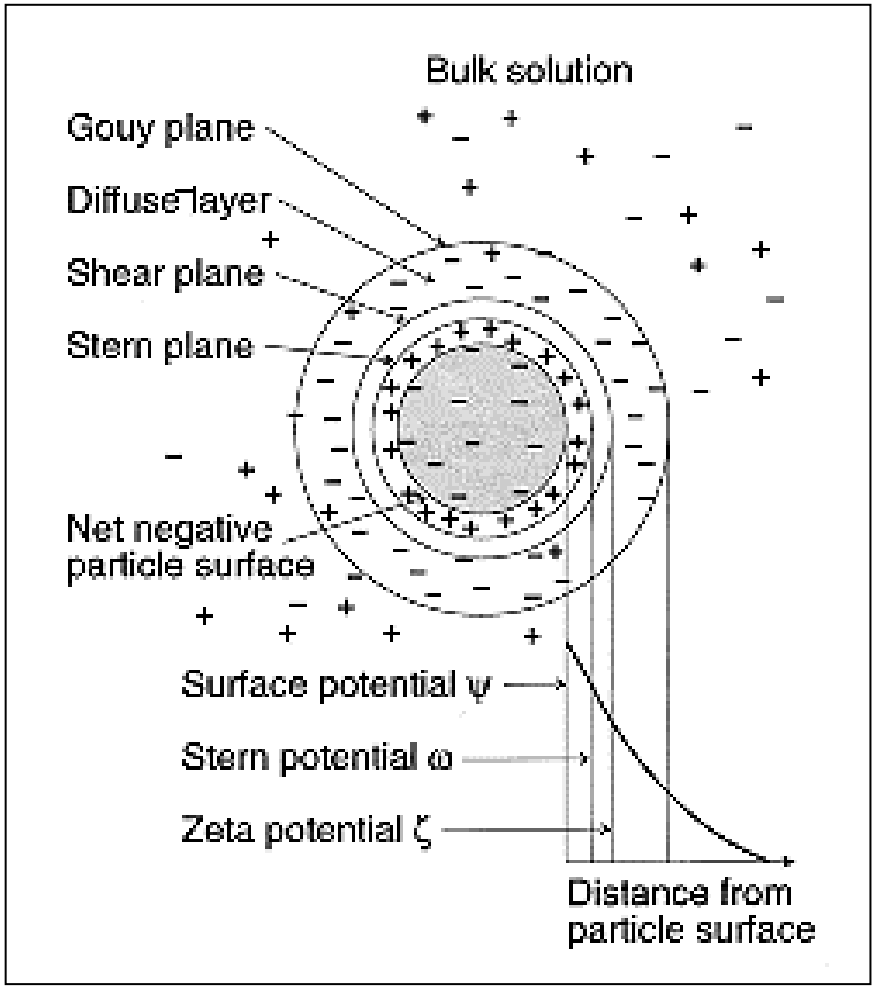
- **Razlike u veličini nečistoća u prisutnih u vodi znaju biti vrlo velike, do 6 redova veličine, praktički od nekoliko Å (topljive tvari) do nekoliko stotina mikrona (suspendirane tvari).**
- **Uklanjanje velikog dijela ovih nečistoća pri obradbi voda rješava se sedimentacijom, međutim kako su mnoge nečistoće premalene da bi se same mogle uspješno ukloniti gravitacijskim taloženjem, povezivanje (agregacija) takvih čestica u veće nakupine (agregate) važno je za uspješnu sedimentaciju i naposljetku uklanjanje iz vode.**
- **Taj se proces zove koagulacija.**
- **Pri uklanjanju iz voda npr. organskih nečistoća (topljivih, koloidnih ili suspendiranih) biološkim postupkom, mikroorganizmi, koji reagiraju s tim nečistoćama, moraju se međusobno agregirati (proces aktivnog mulja), a zatim ukloniti sedimentacijom.**

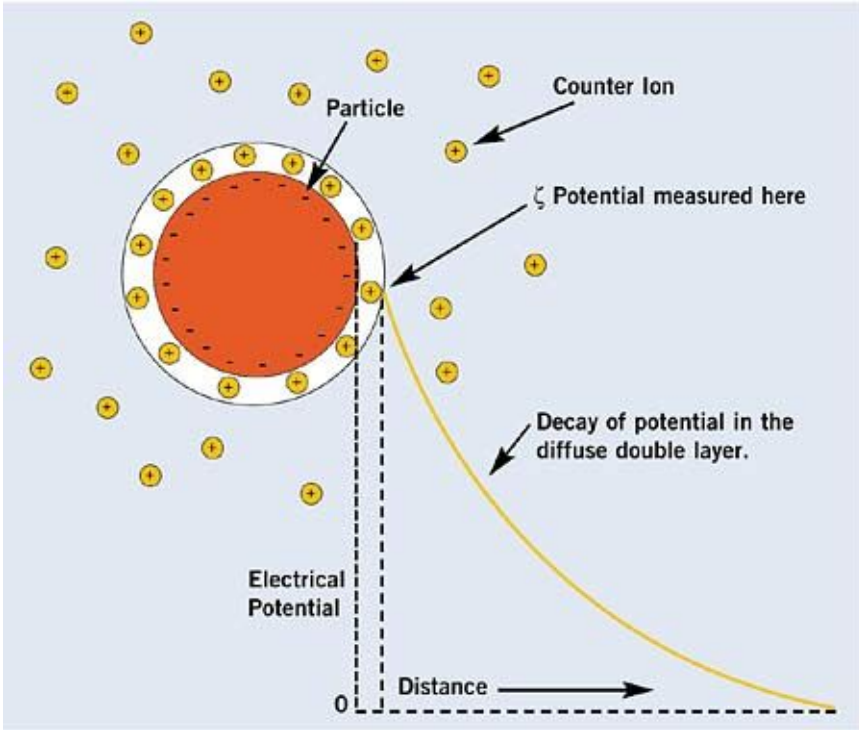
- **Pod određenim uvjetima, aktivni mulj može čak flokulirati ili biosorbirati koloidne organske tvari u otpadnim vodama vremenski znatno kraće nego uz biološki posrednu oksidaciju.**
- **Koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC) u efluentima iz uređaja za biološku obradu mogu varirati od 10 do 100 ppm (mg/L) (pa i više) od čega prosječno 50 % otpada na koloidne tvari. Zbog povećane potrebe za kisikom, ove koloidne tvari mogu znatno smanjiti učinkovitost ionske izmjene, adsorpcije ili membranskog procesa koji se rabe za uklanjanje topljivih tvari.**
- **Dakle, uspješnost drugih procesa obradbe otpadnih voda često ovisi o uspješnosti procesa koagulacije, puno se radi na razvijanju novih koagulanata, posebno na sintetskim organskim polimerima velike molekulne mase.**
- **Agregacija koloidnih čestica rezultat je dva odvojena i različita koraka:**
  - **1) prijenosa (kretanja) čestica kojim one dolaze u međusobni kontakt**
  - **2) destabilizacije čestica povezivanjem nakon što se kontakt dogodi.**
- **Prvi se korak temelji na mehanici fluida, a drugi na koloidnoj i površinskoj kemiji.**
- **Na dizajn strukture i uređaja za flokulaciju utječu međučestični kontakti, na izbor i koncentraciju koagulanata pak utječe destabilizacija čestica, dok dizajn ukupnog procesa koagulacije mora predvidjeti oba ova koraka.**

- **Zbog različitog tumačenja pojmova koagulacije i flokulacije, LaMer (1964) koristi ove pojmove u smislu razlikovanja načina destabilizacije čestica, ali ne uzima u obzir načine prijenosa čestica.**
- **Prema LaMeru pod *koagulacijom se podrazumijeva destabilizacija čestica uslijed kompresije električnog dvosloja koji okružuje sve koloidne čestice*, dok se *flokulacija odnosi na destabilizaciju adsorpcijom velikih organskih polimera i kasnijim stvaranjem čestica–polimer-čestica mostova.***
- **Ovakvo tumačenje ima praktički smisao budući da se agregacija koloida, koja uključuje destabilizaciju kompresijom dvosloja, događa pri konstantnoj koncentraciji koagulanta, bez obzira na koncentraciju koloidne tvari.**
- **Suprotno, agregacija koloida uslijed destabilizacije adsorpcijom polimera može uključiti linearnu (stehiometrijsku) ovisnost optimalne doze koagulanta o koncentraciji koloidne tvari.**
- **Ovakvo tumačenje nije jedinstveno prihvaćeno pa će se ovdje govoriti o pojmu koagulacije s obzirom na cijeli proces agregacije čestice, uključujući i proces destabilizacije i prijenosa čestica, dok će pojam flokulacije ovdje opisivati samo transportni korak.**

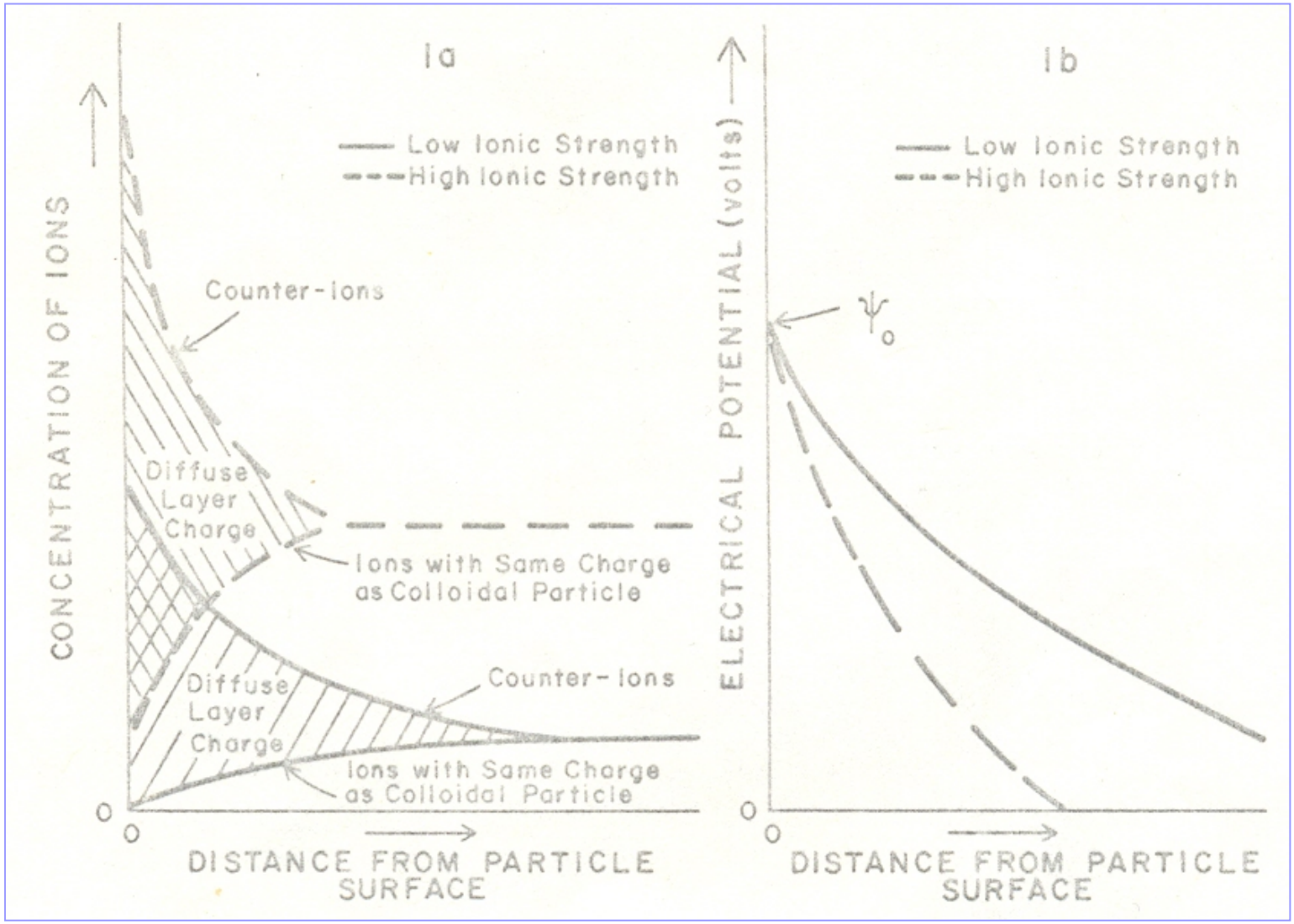
- **Stabilnost koloida**
- **Termodinamički stabilni koloidni sustavi su reverzibilni (površinski aktivne tvari- sapuni i detergenti, proteini, škrob) dok su termodinamički nestabilni koloidi ireverzibilni (gline, metalni oksidi i mikroorganizmi).**
- **Neki termodinamički nestabilni koloidni sustavi agregiraju polako-*diuternalni* koloidi, dok drugi agregiraju vrlo brzo- *caducous* koloidi.**
- **Stabilan koloid je ireverzibilan (termodinamički nestabilan), koji agregira vrlo sporo!**
- **Ireverzibilni koloidi svoju očitu stabilnost duguju efektima naboja i solvatacije.**
- **Učinci naboja vjerojatno su važniji i svakako bolje razumljivi.**

- **Privlačni i odbojni potencijali**
- **Poznato je da će se krute koloidne čestice u vodenim disperzijama gibati u električnom polju, što ukazuje da te čestice nose električni naboj.**
- **Koloidne čestice (gline, hidro metalni oksidi, bakterije, proteini, celulozna (pulpna) vlakna) mogu razviti takav naboj na mnoge načine.**
- **Osnovni naboj može biti pozitivan ili negativan, iako je *<u>većina koloida u vodi i otpadnim vodama negativnog primarnog naboja.</u>***
- **Na predznak i veličinu primarnog naboja često utječu pH i sastav iona vodene faze.**
- **Koloidna disperzija (krutina i vodena faza zajedno) ne posjeduju električni naboj (uvjet neutralnosti) tako da primarni naboj na čestici mora biti neutraliziran protunabojem vodene faze.**
- **Kao rezultat, električni dvosloj postoji na svakoj granici između krute čestice i vode. Ovaj se dvosloj sastoji od nabijene čestice i ekvivalentnog viška iona suprotnog naboja (protuion) koji se akumulira u vodi u blizini površine čestice.**
- **Ovaj protuion elektrostatski je privučen u to granično područje.**


Bulk solution
Gouy plane
Diffuse layer
Shear plane
Stern plane
Net negative particle surface
Surface potential ψ
Stern potential ω
Zeta potential ζ
Distance from particle surface


Particle
Counter Ion
ζ Potential measured here
Decay of potential in the diffuse double layer.
Electrical Potential
0
Distance

- **Ovo privlačenje podiže koncentracijski gradijent tako da slučajno termičko gibanje može uzrokovati difuziju tih iona dalje od površine čestice u masu otopine gdje je njihova koncentracija niža.**
- **Ova dva konkurentna procesa (difuzija i elektrostatska privlačenja) proširuju naboj u vodi preko difuznog sloja, unutar kojeg višak koncentracije protuiona najviše priliježe površini čestice i postepeno pada s povećanjem udaljenosti od granice kruta čestica-voda.**
- **Kada je u masi otopine velika koncentracija iona (velika ionska jakost), difuzni sloj je kompaktan i zauzima mali volumen koji nije jako proširen u otopinu.**
- **Zbog postojanja primarnog naboja, elektrostatski potencijal postoji između površine čestice i mase otopine. Ovaj električni potencijal može se opisati kao električni napon koji je potreban primijeniti da se jedinični naboj istog predznaka kao što ga ima primarni naboj dovede do dane udaljenosti od površine čestice. Ovaj potencijal ima maksimalnu vrijednost na površini čestice i pada s udaljenošću od površine čestice, a taj pad uzrokovan je karakteristikama dvosloja, brojem i vrstom iona u masi otopine.**
- **Pri visokim ionskim jakostima električni potencijal poprima vrijednost nula već na malim udaljenostima od površine čestice.**


1a
Low Ionic Strength
High Ionic Strength
CONCENTRATION OF IONS
Counter-ions
Diffuse Layer Charge
Ions with Same Charge as Colloidal Particle
Counter-ions
Diffuse Layer Charge
Ions with Same Charge as Colloidal Particle
0
0
DISTANCE FROM PARTICLE SURFACE
1b
Low Ionic Strength
High Ionic Strength
ELECTRICAL POTENTIAL (volts)
ψ_0
0
0
DISTANCE FROM PARTICLE SURFACE

- **Kada dvije slične koloidne čestice približimo jedna drugoj, njihovi difuzni slojevi počinju međudjelovati. Ove elektrostatske interakcije između čestica sličnog primarnog naboja uvijek stvaraju odbojne sile.**
- **Energija odbojnog potencijal je veća što je udaljenost između takvih čestica manja. Za koloidne sustave kojima je ionska koncentracija velika u masi otopine, odbojna međudjelovanja su manja od onih za sustave koji su niže ionske jakosti.**
- **Određene privlačne sile uvijek postoje između svih koloidnih čestica, bez obzira na različitost njihove kemijske prirode.**
- **Ove privlačne sile (van der Waalsove) odgovorne su za agregaciju mnogih koloidnih sustava.**
- **Njihova veličina ovisi o vrsti atoma koji čine koloidnu česticu i gustoći čestica i u osnovi neovisna je sastavu vodene faze, što za odbojne sile nije tako.**
- **Privlačne sile između dviju čestica smanjuju se s povećanjem udaljenosti koja ih dijeli.**
- **Energija potencijala privlačenja, dakle, smanjuje se s povećanjem udaljenosti.**

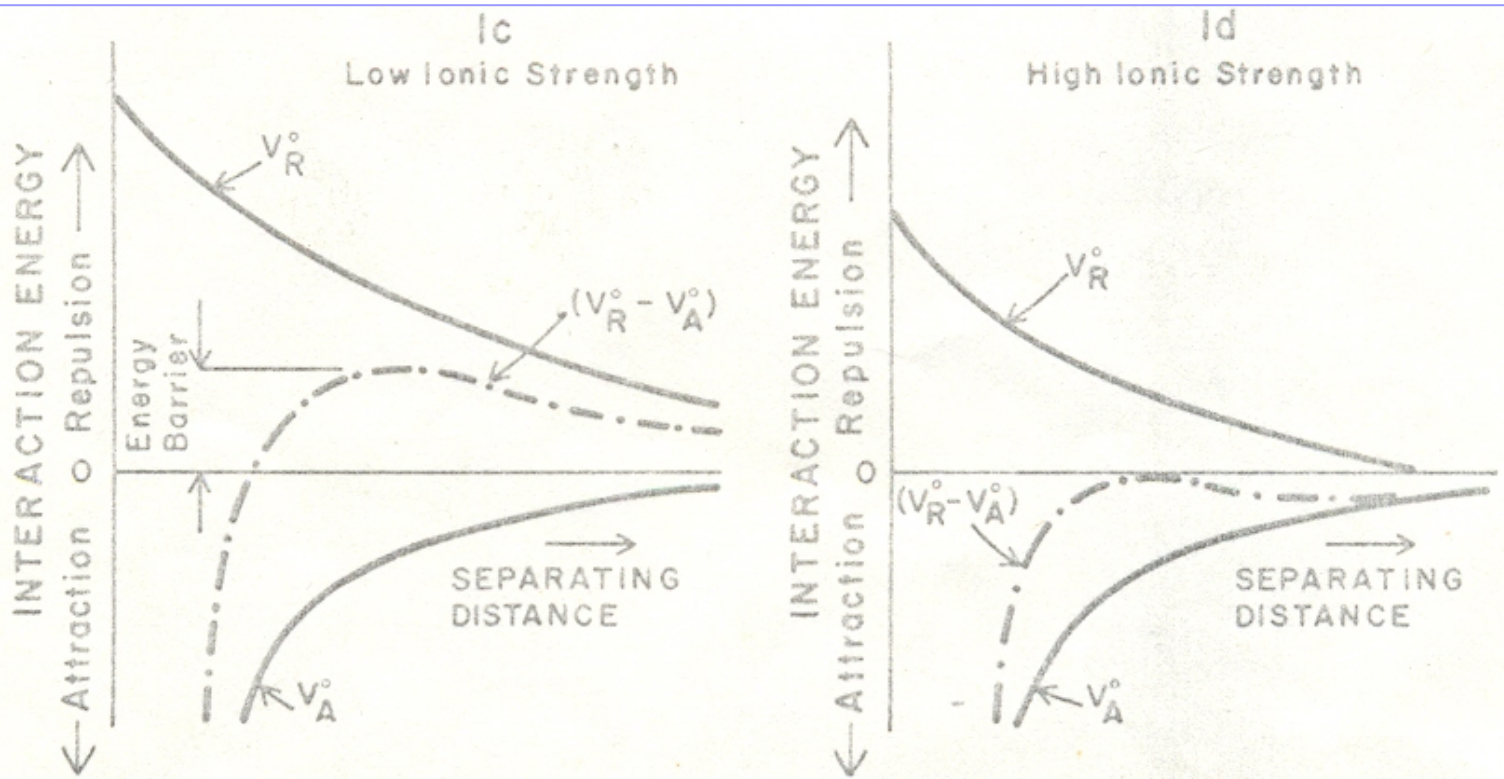


Figure 2–1 Schematic illustrations of the electric double layer (2–1a), the electric potential (2–1b), and the interaction energy (2–1c and 2–1d) of a colloidal system.

- **Krute čestice u koloidnim disperzijama konstantno se gibaju pa prema tome imaju kinetičku energiju.**
- **U bilo kojem trenutku postoji raspodjela kinetičke energije te uvijek postoje neke čestice koje imaju vrlo veliku kinetičku energiju, dovoljno veliku da savladaju aktivacijsku energetsku barijeru.**
- **Brzina koagulacije stoga je ovisna o veličini energetske barijere i kinetičkoj energiji koloidnih čestica.**
- **Ireverzibilni koloidni sustavi koji imaju visoku aktivacijsku energiju i/ili nisku kinetičku energiju koagulirat će vrlo sporo (‘diuturnalni’ koloidi), a koloidi koji imaju nisku aktivacijsku energiju i/ili visoku kinetičku energiju koagulirat će naglo (‘caducous’ koloidi).**

- **Solvatacija**

- **Efekt solvatacije na brzinu agregacije ireverzibilnih koloida nije u potpunosti razjašnjen.**
- **Ne postoje isključivo hidrofobni koloidi, budući da sve krute čestice budu barem donekle namoćene u vodenim koloidnim sustavima.**
- **Često je monomolekulni sloj vode kemijski adsorbiran na površini čestica (npr. metalni oksidi, gline i kvarc).**
- **Takve koloid-voda interakcije mogu usporiti agregaciju koloidnih sustava.**

- **Destabilizacija koloida**

- **Različiti koagulanti mogu izazvati destabilizaciju koloida na različite načine, a ovisno o uvjetima pri kojima se koriste, neki materijali se ponašaju kao koagulanti ili kao pomoćni koagulanti, dok drugi izazivaju destabilizaciju na više načina.**
- **Izbor odgovarajućeg tipa i doze koagulanta za određenu primjenu stoga zahtijeva razumijevanje funkcioniranja ovih tvari.**

- **Mehanizmi destabilizacije koloida:**
  - **1. Kompresija difuznog sloja**
  - **2. Adsorpcija kojom se neutralizira naboj**
  - **3. Ugradnja (‘enmeshment’) u talogu**
  - **4. Adsorpcija koja omogućava međučestično premošćivanje**

- **1. Kompresija difuznog (dvo)sloja**
- **Međudjelovanja čestica nekih koagulanata s koloidnim česticama isključivo su elektrostatske prirode, ioni istog naboja s primarnim nabojem biti će odbijeni, a protuioni će biti privućeni, dok ostale interakcije nisu značajne.**
- **Koagulanati koji djeluju na ovaj ograničen način zovu se *indiferentni elektroliti.***
- ***Schultze-Hardy pravilo* (1900): Destabilizacija koloida indiferentnim elektrolitima izazvana je ionima suprotnog naboja od koloida (protuionima) te se učinkovitost tih iona izrazito povećava s nabojem.**
- **Npr. koncentracije Na^+, Ca^{2+} i Al^{3+} otprilike variraju u omjeru:1 : 10^{-2} : 10^{-3}, tj. 1000 x manja koncentracija Al-soli potrebna je za destabilizaciju istog koloida.**
- **Destabilizacija protuionima postiže se kompresijom difuznog sloja koji okružuje koloidne čestice. Visoka koncentracija elektrolita u otopini rezultira odgovarajućom visokom koncentracijom protuiona u difuznom sloju. Volumen difuznog sloja nužno je, da zadrži neutralnost, manji pa je i debljina difuznog sloja manja. Područje odbojnih međudjelovanja između sličnih koloidnih čestica se smanjuje, a aktivacijska energetska barijera nestaje.**

- ***Učinkovitost kemijskih koagulanata često se određuje šaržnim ('batch' ili 'jar') testom, u kojem varira (mijenja se) doza koagulanta pri čemu se mjeri zaostala mutnoća nakon odgovarajućeg blagog miješanja i taloženja.***
- **Shematski prikaz linija zaostale mutnoće kao funkcija doze koagulanta za prirodne vode s Na^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+}. Ove linije temelje se na Schultze-Hardy pravilu i teorijskom Verwey-Overbeek modelu.**
- **Ovakav koncept omogućava dobro razumijevanje nekih jednostavnih elektrostatskih fenomena pri koagulaciji, međutim ne opisuje one koji su važni u većini prirodnih (realnih) sustava.**
- **Stoga koagulanti u prirodnim sustavima te u procesima obradbe voda i otpadnih voda nisu općenito indiferentni elektroliti, oni mogu biti podvrgnuti različitim interakcijama pored elektrostatskih privlačenja i odbijanja.**
- **Moguća važna primjena elektrostatskog modela koji nije dovoljno razvijen uključuje sudbinu onečešćivala (polutanata) u vodama eustarija i marina gdje ova onečišćenja slijede gibanje vode u sustavu dok se u isto vrijeme raspadaju i degradiraju kemijskim ili biokemijskim djelovanjem.**
- **Elektrostatski model dakle nije pogodan za koloidne i suspendirane tvari, koagulacija i sedimentacija mogu značajno utjecati na prijenos tih tvari u vodam marina.**

- **Topljive tvari odgovaraju puno bliže tim modelima, ali čak se i ovdje javljaju značajna odstupanja.**
- **Desorpcija organskih tvari, iona metala u tragovima, fosfata na suspendiranim glinama, npr. može promijeniti prolaz tih tvari kroz zonu eustarija u otvoreno more.**
- **Ove pojave mogu poslužiti za koncentriranje hranjivih tvari u takvim vodama i pridonose visokoj produktivnosti u takvim područjima.**
- **Pri prolasku iz svježe vode u more, koloidne tvari prolaze kroz zonu povećane koncentracije soli ili ionske jakosti. Stabilnost koloidnih čestica smanjuje se, budući da nailazi na bočato (slankasto) područje, te agregacija može započeti.**
- **Veličina agregata koji se stvaraju (a onda i brzina taloženja) primjećeno je da raste s koncentracijom elektrolita.**
- **Učinkovitost bočatih voda pri izazivanju agregacije dakle ovisi o stabilnosti samih koloidnih tvari.**
- **Ova pojava doprinosi stvaranju tzv. 'sedimentnih zamki'u vodama eustarija, gdje je mutnoća bočatih područja mnogo puta veća od one u dotocima svježe vode ili u otvorenom moru.**

- **Primjena procesa aktivnog mulja za obradbu otpadnih voda koje se ispuštaju u vode eustarija može imati utjecaja, budući da efluenti sadrže visoke koncentracije koloidne organske tvari.**

- **Konačno, sastav sedimenata u eustarijima ovisi o koagulacijskom procesu pored cirkulacije vode eustarija**

- **2. Adsorpcija i neutralizacija naboja**
- **Elektrokemijska energija, koja je ovdje uključena uslijed elektrostatskih (Coulombovih) međudjelovanja između koloidne čestice i iona koagulanta mora biti uzeta u obzir u modelu dvosloja, te se izražava produktom: $z_c \cdot F \cdot \Psi_o$ gdje je z_c- naboj koagulanta, F- Farradayeva konstanta, a Ψ_o –razlika potencijal kroz difuzni sloj.**
- **Za jednovalentni protuion, npr. Na^+ i koloidnu česticu za koje postoji razlika potencijala kroz difuzni sloj od 100 mV, elektrostatska enegija iznosi 9,65 kJ mol^{-1}. Kako kovalentne veze imaju energiju veze između 200 i 400 kJ mol^{-1}, a čak je i vodikova veza veličine 21 kJ mol^{-1}, vidljivo je da mnoge moguće koloid-koagulant interakcije mogu zasjeniti kulonov efekt pri destabilizaciji koloida.**

- **Sposobnost koagulanta da destabilizira koloidnu disperziju je zapravo rezultat mješovitih *interakcija koagulant-koloid, koagulant-otapalo i koloid-otapalo* te stoga, ovisno o tipu i veličini pojedinog doprinosa, destabilizacija koloidne disperzije može biti značajno drugačija od one koja je dana Verwey-Overbeek modelom.**

- **Kao ilustracija jednog od ovih efekata na slici 2-2b prikazana je shematska krivulja rezidualne mutnoće nakon taloženja kao funkcija doze dodekilamonij iona ($C_{12}H_{25}NH_3^+$). Ovaj ion ima naboj +1 te na temelju Verwey-Overbeek modela, trebao bi imati sposobnost potaknuti koagulaciju koja je slična onoj pomoću Na^+ iona (sl. 2-2a). Ipak dvije se bitne razlike pojavljuju pri usporedbi slika 2-2a i b!**

  - **1. Na^+ ioni koagulacijski su učinkoviti tek pri koncentracijama iznad oko 0,1 mol/L, za razliku od nabijenog organskog amina koji destabilizira koloidnu disperziju pri koncentracijama nižim od $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L.**

  - **2. *Nemoguće je predozirati koloidnu disperziju s Na^+ ionima, dok se s $C_{12}H_{25}NH_3^+$ ionima ponovna stabilizacija događa pri koncentracijama iznad oko $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Ta je restabilizacija združena s promjenom naboja;* ukupni naboj na koloidnoj čestici je promijenjen iz negativnog u pozitivni adsorpcijom viška protuiona. Ako su Coulombove interakcije bile jedina pokretačka sila destabilizacije, takva adsorpcija viška protuiona kojom bi se promijenio naboj i restabilizirao koloid neće biti moguća.**

- **Za slučaj destabilizacije organskim aminom, razumljivo je da su koagulant-otapalo međudjelovanja (u ovom slučaju, preciznije, nedostatak tih međudjelovanja) donekle najmanje odgovorna za adsorpciju koagulanata na granici čestica-otopina. Dugolančani dodekilamin je površinski aktivna tvar, što znači da se akumulira na granici faza. U praksi, ti su ioni istisnuti iz vode na raspoloživu granicu faza zbog nedostatka interakcija između molekula vode i CH_2 grupa u ostatku molekule tih iona. Međudjelovanja Na^+ iona i molekula vode su jača tj. Na^+ ioni nisu površinski aktivni.**

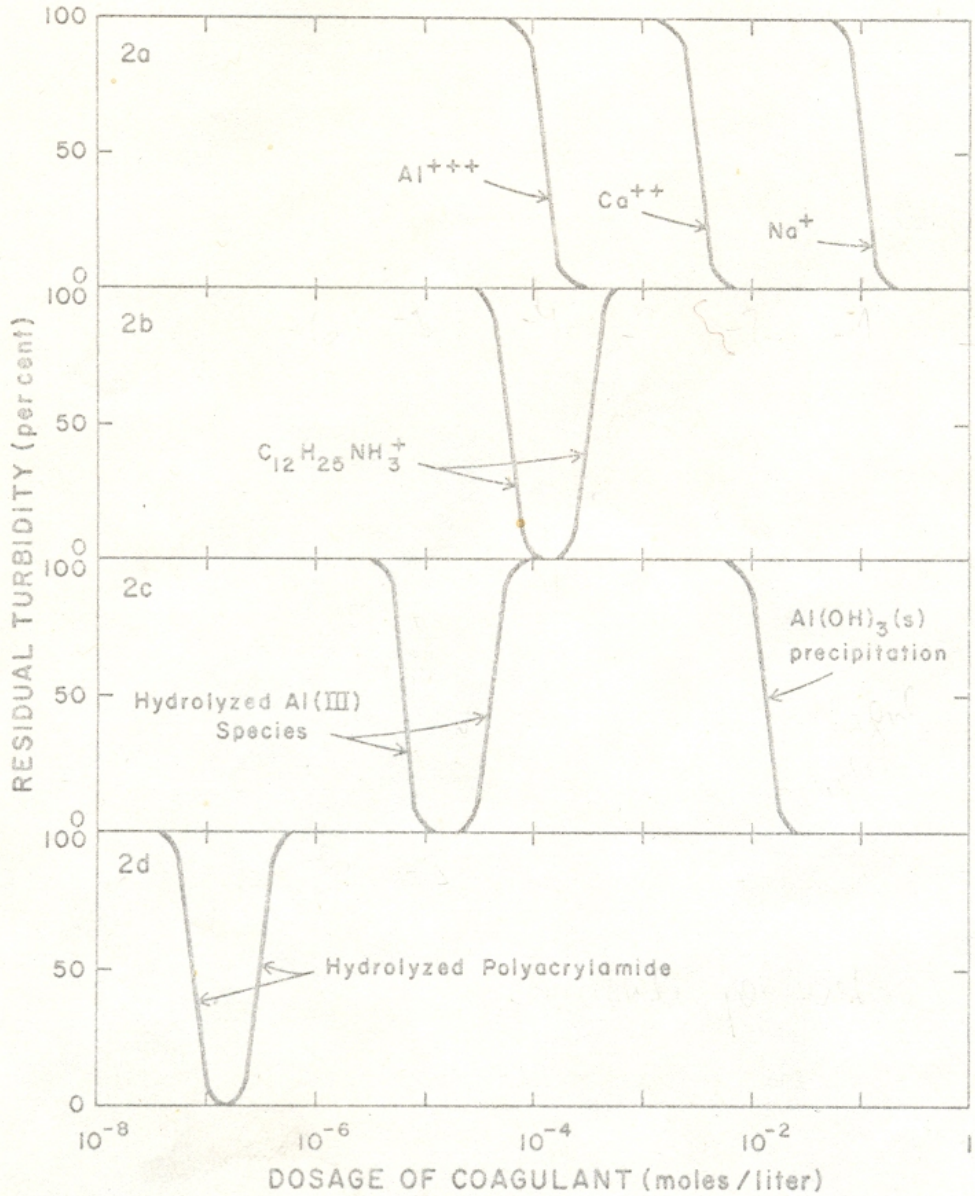


Figure 2–2 Schematic coagulation curves for several different coagulants.

- **Na slici 2-2c prikazan je efekt adsorpcije na koloidnu stabilnost: krivulja rezidualne mutnoće nakon taloženja kao funkcija koncentracije Al-soli pri konstantnom pH=5.**
- **Zapažaju se 3 činjenice:**
  - **1. koagulacija s Al-soli može biti učinkovita pri niskim koncentracijama $6 \cdot 10^{-6}$ mol/L ili 4 mg/L Al,**
  - **2. Restabilizacija se javlja pri višim dozama- $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L ili 25 mg/L Al, i povezana je s promjenom naboja**
  - **3. koagulacija se ponovno javlja pri visokim koncentracijama (većim od $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L).**
- **Inicijalna destabilizacija te potom restabilizacija izazvane su adsorpcijom Al(III) česticama iz otopine. Drugo područje koagulacije pri visokim koncentracijama Al(III) izazvano je preplitanjem koloidnih čestica u talogu Al-hidroksida .**
- **Destabilizacija ni u kojem slučaju nije povezana s Al^{3+} ionima.**
- **Interakcije koloid-otapalo također imati utjecaj na sposobnost koagulanta da izazove destabilizaciju.**

- **3. Ugrađivanje ('enmeshment') u talog**
- **Kada se metalna sol npr. $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ili metalni oksid ili hidroksid, u slučaju vapna, CaO ili $Ca(OH)_2$ upotrijebi kao koagulant u koncentracijama dovoljno velikim da izazove brzu precipitaciju metalnog hidroksida, $Al(OH)_3(s)$, $Fe(OH)_3(s)$, $Mg(OH)_2(s)$ ili metalnog karbonata $CaCO_3$, dolazi do ugrađivanja koloidnih čestica u te stvorene precipitate.**
- **Primjer:**
- **$Fe(OH)_3(s) \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-$; $K_{pt}=[Fe^{3+}][OH^-]^3=10^{-38}$**
- **Prema prvoj aproksimaciji, brzina taloženja metalnog hidroksida ovisi o mjeri (opsegu) prezasićenosti otopine koja je dana omjerom $[Fe^{3+}][OH^-]^3/10^{-38}$.**
- **Za vrlo brze precipitacije ovaj omjer mora biti 100 i čak i veći.**
- **Kada je talog pozitivno nabijen (kada je pH otopine neutralan ili manji od 7-kiselo, za $Al(OH)_3(s)$, $Fe(OH)_3(s)$, brzina taloženja se još poveća uz prisutnost aniona u otopini. Sulfatni ioni su naročito učinkoviti.**
- **Konačno, koloidne čestice mogu same sebi poslužiti kao nukleusi za stvaranje taloga, tako da brzina taloženja raste s porastom koncentracije koloidnih čestica koje treba ukloniti.**

- **To može rezultirati inverznim odnosom između optimalne doze koagulanta i koncentracije tvari koju je potrebno ukloniti ili drugim riječima: što je veća koncentracija koloidne tvari u vodi, to je potrebna manja koncentracija koagulanta da bi se tvar uklonila iz vode.**

- **4. Adsorpcija i međučestično premošćivanje**
- **Upotreba sintetskih organskih polimera kao destabilizirajućih tvari koloida postala je uobičajena pri obradbi voda.**
- **U praksi obradbe voda često se upotrebljavaju anionski polimeri, čak i onda kada je kruta koloidna čestica u vodi također negativno nabijena, što se svakako ne može objasniti jednostavnim elektrostatskim modelom.**
- **LaMeer i suradnici razvili su teoriju premošćivanja koja daje prihvatljiv kvalitativni model sposobnosti destabilizacije koloidnih disperzija pomoću polimera velike molekulne mase.**
- **Da bi destabilizacijski bila učinkovita, polimerna molekula mora imati kemijske grupe koje mogu reagirati s mjestima na površini koloidne čestice.**

- **Kada polimerna molekula dođe u kontakt s koloidnom česticom, neke od njezinih grupa se adsorbiraju na površini čestice, pri čemu je ostatak polimerne molekule ispružen u otopinu (rekcija 1 na sl. 2-3). Ako druga čestica sa slobodnim (praznim) adsorpcijskim mjestom kontaktira s tim ispruženim dijelom molekule, moguće je vezanje (reakcija 2 na sl. 2-3)**
- **Na taj se način stvara kompleks čestica-polimer-čestica, u kojem polimer služi kao most.**
- **Ako druga čestica nije raspoloživa, s vremenom se ispruženi segmenti mogu eventualno adsorbirati na nekom drugom mjestu iste (prvobitne) čestice te na taj način polimer više nije sposoban služiti kao most (rekcija 3 na sl.2-3)**
- **Predloženo je puno mehanizama za početnu interakciju između polimernih grupa i mjesta na čestici, nedvojbeno se pri obradbi voda i otpadnih voda s polimerima događaju najrazličitije interakcije, pri čemu se energije veze pri takvim međudjelovanjima kreću od 10 kJ/mol za slaba elektrostatska privlačenja do 400 kJ/mol za stvaranje kovalentne veze.**
- **Na sl. 2-2d je prikazana rezidualna mutnoća kao funkcija doze koagulanta, preciznije opisuje agregaciju negativno nabijene disperzije kaolinita s anionskim polimerom (30% hudrolizirani polakrilamid).**

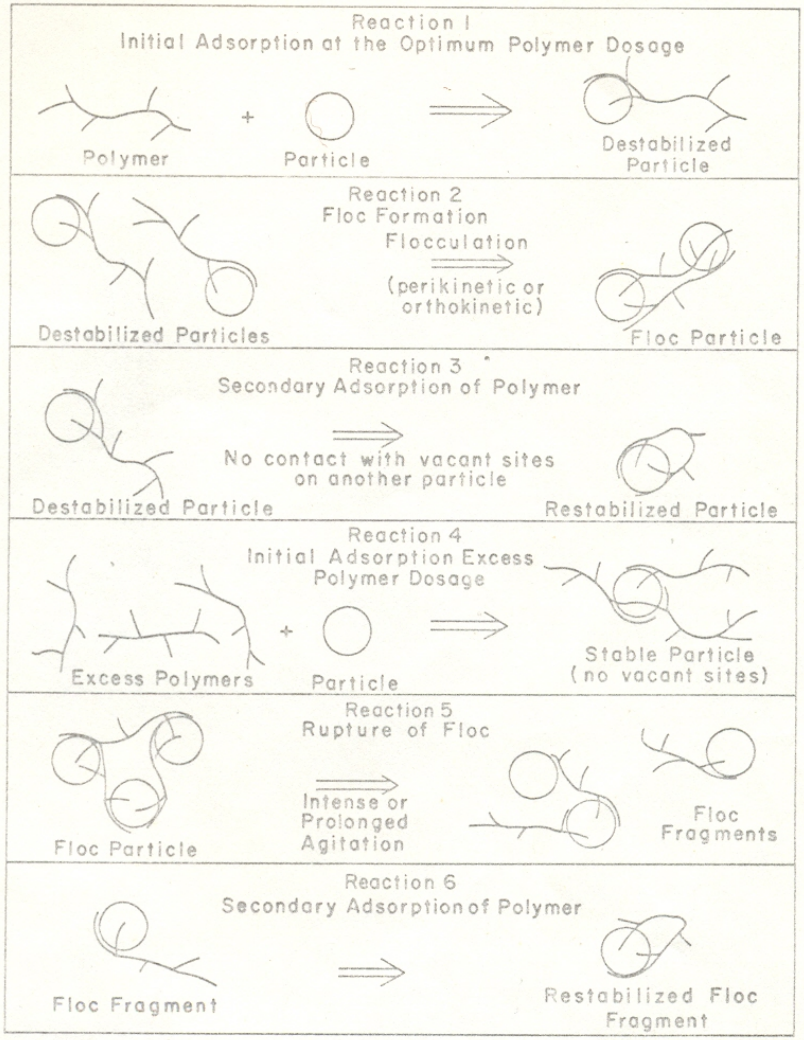


Figure 2–3 Schematic representation of the bridging model for the destabilization of colloids by polymers.

Nasuprot slučaja destabilizacije dodekilamonijevim ionom, restabilizacija hidroliziranim poliakrilamidom ne može se pripisati promjeni naboja, budući da su i koloidi i polimer istog naboja. Doze polimera koje su dovoljno velike da zasite površinu koloida stvaraju restabilizirani koloid, budući da nema slobodnih mjesta za stvaranje međučestičnih mostova (reakcija 4 na sl.2-3.) Pod određenim uvjetima, sustav koji je bio destabiliziran i agregiran može se restabilizirati produženim miješanjem zbog kidanja veza polimer-površina koloida te kasnijim ponovnim sklapanjem produženih segmenata na površinu čestica (reakcije 5 i 6 na sl.2-3)

- **DESTABILIZACIJA KOLOIDA PRI OBRADBI VODA I OTPADNIH VODA**
- **Destabilizacija koloida u procesima obradbe voda i otpadnih voda najvjerojatnije se ostvaruje ili adsorpcijom koagulanata ili ugrađivanjem unutar taloga hidroksida ili karbonata.**
- **Kada je destabilizacija izazvana adsorpcijom, onda su obično korišteni polimeri. Ti polimeri mogu se:**
  - **izravno dodati u proces (sintetski organski polimeri, aktivirana silika),**
  - **stvarati tijekom procesa iz soli dodanih u sustav (Al(III) i Fe(III) soli)**
  - **ili biti stvoreni izravno tijekom procesa iz tvari prisutnih u vodi i otpadnoj vodi (višestanični polimeri).**
- **U slučaju vapna, koagulacija se postiže jednostavnom precipitacijom $CaCO_3$ i pri višim pH $Mg(OH)_2$.**
- **Koagulacije s Al i Fe su složenije.**

- **Destabilizacija s Al(III) i Fe(III) solima**
- **Svi metalni kationi su hidrolizirani u vodi te jednostavne čestice kao Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} i H^{+} ne egzistiraju u prirodnom vodenom okolišu, dakle prisutni su u obliku $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Ca(H_2O)_6^{2+}$, H_3O^{+}ili $H(H_2O)_4^{+}$.**
- **Ioni ili molekule (npr. molekule vode) koji su vezani na centralni ion nazivaju se *ligandi.***
- **Hidratizirani metalni ioni $Fe(H_2O)_6^{3+}$, ili $Al(H_2O)_6^{3+}$, su kiseli što znači da su proton donori.**
- **Dodatak Fe(III) ili Al(III) soli u vodu u koncentraciji manjoj od granične topljivosti metalnog hidroksida vodi k stvaranju topljivih monomernih, dimernih i malih polimernih hidroksi-metalnih kompleksa pored bezvodnih metalnih iona. U tom su slučaju i OH^{-} ioni ligandi.**
  - $Fe(H_2O)_6^{3+} + H_20 \rightleftarrows Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^{+}$
  - $Al(H_2O)_6^{3+} + H_20 \rightleftarrows Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^{+}$
  - $Al(H_2O)_6^{3+} + 4H_20 \rightleftarrows Al(H_2O)_2(OH)_4^{-} + 4H_3O^{+}$
  - $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_20 \rightleftarrows Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+} + H_3O^{+}$
  - $2Fe(H_2O)_6^{3+} + 2H_20 \rightleftarrows Fe_2(H_2O)_{10}(OH)_2^{4+} + 2H_3O^{+}$
- **To su tzv. hidrolitičke reakcije.**

- **Uzmimo dalje topljivost amorfnih $Al(OH)_3(s)$ i $Fe(OH)_3(s)$ u vodi.**
- **Maksimalna koncentracija topljivih Al(III) i Fe(III) specija koje mogu postojati u vodi u ravnoteži s odgovarajućim talozima metalnih hidroksida funkcija su pH iz čega se onda može dobiti aproksimativna vrijednost doze koagulanta i pH za praktičnu primjenu u procesu obrade vode.**
- **Kada su količine Fe(III) ili Al(III) soli, dovoljne da premaše granicu topljivosti (K_{pt})metalnog hidroksida, dodane u vodu slijedi niz hidrolitičkih reakcija, od jednostavnih hidroksokompleksa (npr. $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$) ili $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$) preko formiranja koloidnih hidrometalnih polimera pa do precipitata metalnih hidroksida. Ovi hidroksometalni kompleksi brzo se adsorbiraju na koloidnim česticama, dok se obični hidro-metalni ioni ($Fe(H_2O)_6^{3+}$) ne adsorbiraju.**
- **Praktične doze Al(III) i Fe(III) soli potrebne za destabilizaciju koloida uvijek su dovoljne da premaše topljivost metalnog hidroksida, stoga je prihvatljivo smatrati da je destabilizacija ovakvih sustava izazvana Al(III) iFe(III) polimerima koji su kinetički posrednici u eventualnoj precipitaciji taloga metalnih hidroksida.**
- **Količina adsorbiranog hidroksometalnog kompleksa, tj. polimera, odnosno doza Fe(III) ili Al(III) soli može biti ovisna o količini prisutne koloidne tvari.**
- **Ovaj tip ovisnosti je *stehiometrijska ovisnost doze koagulanta o koncentraciji koloida.***

- **U pH području ispod izoelektrične točke metalnog hidroksida, pozitivni nabijeni polimeri će prevladavati (izoelektrička točka amorfnog $Fe(OH)_3$ je pri pH 8). Adsorpcija tih pozitivnih polimera destabilizira negativno nabijene koloide neutralizacijom naboja. Iznad izoelektrične točke, dominirat će anionski polimeri. Adsorpcija tih polimera neće destabilizirati negativne koloide neutralizacijom naboja. U slučajevima gdje su učinkoviti koagulanti anionski anorganski polimeri, destabilizaciju izaziva adsorpcija ili stvaranje mostova.**
- **Pri koagulaciji s Fe(III) i Al(III) polimerima može se očekivati restabilizacija (predoziranje) i stehiometrija ukoliko je adsorpcija važna, što se prikazuje krivuljama rezidualne mutnoće u funkciji doze koagulanta.**
- **Al(III) soli mogu biti učinkovite kao koagulanti u praksi na dva načina: adsorpcijom uz neutralizaciju naboja i ugrađivanjem u flokule. Kemijska doza koja je potrebna ovisi o tome kako je destabilizacija postignuta. Visoke koncentracije koagulanta su potrebne za stvaranje voluminoznih hidroksidnih precipitata, potrebne doze nastoje se smanjiti kada koncentracija koloida raste.**
- **Destabilizacija adsorpcijom općenito zahtijeva niže koncentracije koagulanata, potrebne doze rastu s povećanjem koncentracije koloida.**
- **Vrijeme reakcije pri destabilizaciji adsorpcijom može biti dugačko (vrijeme zadržavanja potrebno za agregaciju) kada je koncentracija koloida niska, to može nadoknaditi prednost niskih koncentracija.**
- **Visoke doze koagulanata za stvaranje želatinoznih precipitata metalnih hidroksida mogu biti učinkovite u takvim i sličnim slučajevima gdje je prisutna niska ali nepoželjna koncentracija koloidnog materijala.**

- **Dodatna metoda kojom se poboljšava učinkovitost koagulacije voda niske mutnoće je dodavanje više čestica u obliku sredstva za koagulaciju. Bentonit (vrsta gline) te neki oblici aktivirane silike mogu poslužiti u te svrhe.**
- **Destabilizacija koloida s polimerima koji nastaju iz Al(III) i Fe(III) soli primarno ovisi o:**
  - **dozi (koncentraciji) koagulanta**
  - **pH i**
  - **koncentraciji koloida.**
- **Koncentracija koagulanta koja je potrebna za destabilizaciju, čini se, funkcija je koncentacije koloida koji treba biti koaguliran.**
- **Karakteristike polimera koji nastaju u takvim sustavima ovisne su o stupnju prezasićenosti (koncentraciji koagulanta i pH) u sustavu.**
- **Al(III) i Fe(III) soli su kisele te je njihovo dodavanje u vodu slično kiseloj titraciji vode. Kao rezultat, pH sustava nakon dodatka takvih koagulanata ovisit će o o koncentarciji koagulanta i alkalitetu (kapacitet pufera) vode.**
- **U procesima obradbe voda koagulacijom, uobičajena je praksa dodati vapno i/ili sodu (Na-karbonat) kako bi se povećao alkalitet vode koju treba obraditi.**
- **Za koagulaciju koncentriranih muljeva pri obradbi otpadnih voda, prakticira se pranje mulja da bi se smanjio alkalitet prije dodavanja metalnog koagulanta npr. $FeCl_3$.**

- **Poznavanje odnosa između optimalne doze koagulanta, pH i koncentracije koloida zajedno s načinima kojima se postiže destabilizacija s *Al(III) i Fe(III) solima* korisno je i čak nužno u operacijama koagulacijskog procesa.**
- **4 tipa suspenzija**
- ***1. Visoke koncentracije koloida, niski alkalitet-* najlakši sustav za obraditi, potrebno je odrediti samo parametar optimalne doze koagulanta, destabilizacija je izazvana adsorpcijom pozitivno nabijenog hidrometalnog polimera u kiselom području pH 4-6, ovisno o koagulantu.**
- ***2. Visoke koncentracije koloida, visoki alkalitet-* u ovom slučaju destabilizacija se ponovno postiže adsorpcijom i neutralizacijom naboja u neutralnom i kiselom pH području. Inženjer će ovdje moći birati između visoke doze koagulanta (zbog jake bazičnosti, pH ostaje u neutralnom području u kojem hidroksometalni polimeri nisu jako nabijeni pa je neutralizacija naboja puno teža) ili uložiti u uređaj za elutriaciju, ukloniti alkalitet pranjem i destabilizirati sustav s niskim dozama koagulanta pri nižem pH.**
- ***3. Niske koncentracije koloida, visoki alkalitet-* destabilizacija se lako i brzo postiže s relativno niskim dozama koagulanata ugradnjom koloidnih čestica u flokule. Alternativa je koagulantno sredstvo može se dodati da se poveća koncentracija koloida i poveća brzinu međučestičnih kontakata. Destabilizacija adsorpcijom i neutralizacijom naboja može biti obavljena pri niskim dozama primarnog koagulanta.**

- ***4. Niske koncentracije koloida, niski alkalitet-*** **najteži slučaj koagulacije, Al(III) i Fe(III) soli su neučinkovite ako se same koriste, jer će se pH spustiti prenisko pa brzo flokuliranje neće biti moguće, a brzina međučestičnih kontakata je vjerojatno premala da se dogodi neutralizacija naboja i onda destabilizacija. Potreban je dodatni alkalitet, dodatne kolidne čestice ili oboje kako bi se omogućila koagulacija.**
- **Kada se koriste Al, Fe ili vapno za destabilizaciju suspenzija koje sadrže fosfatne ione, doza metalnog koagulanta potrebna za destabilizaciju ovisit će o koncentraciji topljivog fosfora pored koncentracije koloidnih čestica. Al(III), Fe(III) i Ca^{2+} dodani u takve sustave nastojat će prvo reagirati s topljivim fosfatom te mogu destrabilizirati organske koloidne disperzije tek nakon što gotovo sav fosfor precipitira. Kućne otpadne vode sadrže fosfate u koncentraciji iznad $2 \cdot 10^{-4}$ M (više od 20 mg/L PO_4^{3-}) za što je potrebna ekvivalentna količina Al(III).**

- **Sintetski organski polimeri**
- **Polimeri su velike lančane molekule koje se sastoje od N monomera, koji mogu biti iste ili pak različite vrste. Ukupni broj podjedinica ili monomera može biti različit pa molekulna masa polimera može jako varirati.**
- **Struktura polimernih lanaca može biti linearna, zvjezdasta, usmjereno granata 'češljasta', mrežasta i granata.**
- **Ako momomerna jedinica u polimeru sadrži ionizirajuću grupu, npr. karboksilnu , amino, sulfonsku, riječ je o polimeru polielektrolitu.**
- **Polielektroliti mogu biti:**
  - **Kationski-npr. polidialildimetilamonij (PDADMA, Cat-Floc)**
  - **Anionski: npr. poliakrilamid (PAA), hidrolizirani poliakrilamid (HPAM), polistiren sulfonat (PSS)**
  - **amfotreni (sadrže i pozitivne i negativne grupe, npr. proteini).**
- **Polimeri bez ionizirajućih grupa su neioniski, npr. polietilen oksid, poliakrilamid (PAM).**
- **Sposobnost polimera da djeluje kao flokulant ovisi o njegovoj sposobnosti da se veže na površinu koloidne čestice.**

- **Kao rezultat, u mnogim slučajevima ovi su materijali sasvim specifični.**
- **Veze mogu biti formirane između određenih funkcionalnih grupa na polimeru i specifičnih mjesta na površini koloida, a od ostalih parametra mogu još biti značajni molekulna masa i stupanj razgranatosti.**
- **Karakteristike otopine mogu biti važne, posebno pH sustava može imati utjecaj na naboj polielektrolita., npr. poliakrilna kiselina i hidrolizirani poliakrilamidi nisu nabijeni pri pH<4. Ovdje karboksilna grupa prima proton ($-COO^- + H_3O^+ \rightleftarrows -COOH + H_2O$).**
- **Koncentracija dvovalentnih iona Ca^{2+}, Mg^{2+}, snažno može utjecati na sposobnost anionskih polielektrolita da agregiraju negativne koloide.**
- **Tako je nađeno da Ca^{2+} ioni mogu na tri načina utjecati na sustave anionski polimer-glina.**
  - **1. Ca^{2+} zbijaju difuzni sloj koji okružuje čestice gline te tako smanjuju odbojne sile između čestica gline koje sprječavaju agregaciju.**
  - **2. ovi ioni smanjuju odbojne sile koje vladaju između anionskih polimernih molekula i čestica glina te tako pojačavaju vezanje polimera na površinu čestica glina.**
  - **3. polimerne molekule koje su adsorbirane nastojat će odbiti druge adsorbirane polimerne molekule zbog istog naboja. Divalentni kalcijev ion će smanjiti doseg tih odbojnih sila između adsorbiranih polimera i dozvoliti tako dodatnu adsorpciju.**

- **Kalcijev ion može graditi komplekse s određenim ionskim grupama na polimeru i na površini čestica, dokazano je stvaranje kemijskih kompleksa između Ca^{2+} iona i karboksilne grupe u poliakrilnoj kiselini koji se pojavljuju na granici čestica-otopina gdje je koncentarcija divalentnih iona visoka.**
- ***Divalentni ioni neosporno su nužni za flokulaciju negativnih koloida pomoću anionskih polimera.***
- ***Divalentni metalni ioni također mogu stvarati značajne efekte pri koagulaciji negativnih koloida s kationskim polielektrolitima.***
- **Kada se kationski polielektrolit koristi kao primarni koagulant, povećane doze vode ultimativno promjeni naboja, a zatim restabilizaciji negativnih koloida. Dodatak doze između destabilizacije i restabilizacije može biti ograničen u odsutnosti drugih čestica.**
- **Kada se koriste anionski ili neionski polielektroliti, čini se da je nužna minimalna veličina (molekularna masa) da bi te molekule premostile potencijalnu energetsku barijeru između dviju negativnih koloidnih čestica. Ta minimalna veličina ovisi o broju nabijenih grupa i stupnju razgranatosti polimera, o naboju koloidne čestice i o ionskoj jakosti otopine.**
- **Pozitivni polielektroliti destabilizirajuće djeluju premošćivanjem i neutralizacijom naboja ili na oba načina, a praktična posljedica sposobnosti kationskih polielektrolita da se izričito adsorbiraju na negativnim koloidima i da neutraliziraju primarni naboj je ta da nije potrebna minimalna molekulna masa koja će biti destabilizacijski efektivna.**

- **Aktivirana silika**
- **Silika je prisutna kao topljiva, nenabijena monomerna čestica (H_4SiO_4-ortosilicijeva kiselina) u većini prirodnih voda, a u procesu koagulacije pri obradbi otpadnih voda nužno je poznavati njezino ponašanje s metalnim ionima (koagulantima) pri čemu se stvaraju silikatni polimeri (kada je prijeđena granica topljivosti amorfne silike).**
- **Maksimalna koncentracija topljive silike koja može egzistirati u vodi pri 25° C funkcija je pH, a kada je ta granica premašena, doći će do taloženja precipitata amorfne silike. Kada je pH>9, topljivost silike značajno raste s povećanjem pH; kada je pH<9, topljivost je neovisna o pH i iznosi oko $2\cdot 10^{-3}$.**
- **Aktivirana se silika dobiva iz otopine (pH 12) natrijeva silikata koja se neutralizira s kiselinom do pH ispod 9, a reakcija se zaustavlja prije taloženja razrjeđivanjem.**
- **Karakteristike (veličina, struktura, naboj) polisilikata koji nastaju ovisi o početnoj koncentraciji aktivirane silike, reakcijskog vremena (vrijeme od zakiseljavanja do razrjeđivanja) te o pH reakcije.**
- **Takva aktivirana silika koristi se kao koagulant ili pak kao korozijski inhibitor jer je sposobna adsorbirati se na granicama faza kruto-kapljevito.**
- **Mehanizam koji opisuje djelovanje aktivirane silike kao koagulanta jest sljedeći:**
  - **a) pod određenim uvjetima aktivirana silika funkcionira kao kruti koagulant za pozitivne i za negativne koloide,**
  - **b) moguće je restabilizirati i jedne i druge koloide predoziranjem s aktiviranom silikom**
  - **c) koncentracija aktivirane silike potrebna za destabilizaciju koloida u vezi je s koncentracijom koloida**

- **BIOFLOKULACIJA**
- **Agregacija mikroorganizama u biološkim procesima obrade otpadne vode rezultat je interakcija polimera koji su ili izlučeni iz mikroorganizama ili su dovedeni na površinu stanica.**
- **Destabilizacija mikroorganizama može se postići sintetskim kationskim, anionskim , ali i neionskim polimerima, a dokazana je i linearna veza između optimalne doze npr. poliakrilamida i koncentracije bakterija.**
- **Prirodni polimeri igraju značajnu ulogu u stvaranju bioloških flokula, a takvi biološki stvoreni materijali sposobni su agregirati organske koloide u otpadnim vodama.**

- **IZBOR KOAGULANTA**
- **Izbor optimalnog tipa i doze koagulanta temelji se isključivo na eksperimentu.**
- **Dizajn i interpretacija eksperimenata destabilizacije zahtijeva nešto umijeća, iako teorije destabilizacije mogu biti korisno upotrijebljene u smislu da sugeriraju parametre koji utječu na učinkovitost koagulanta.**
- **U prethodnim tumačenjima objašnjeno je kako koncentracija, pH i alkalitet vode ili otpadne vode može kontrolirati učinkovitost Al(III), Fe(III) i vapna kao koagulanata te je pokazano da oni mogu djelovati na dva potpuno različita načina, prvi je karakteriziran stehiometrijom i mogućim predoziranjem, i drugim, u kojem doza koagulanta pada s povećanjem mutnoće, a predoziranje nije moguće.**
- **Pri upotrebi anionskih polimera koji destabiliziraju negativne koloide nužno je koristiti divalentne metalne ione, mora se upotrijebiti polimer minimalne molekulne mase radi premošćivanja aktivacijske energetske barijere između koloidnih čestica i da se može dogoditi predoziranje, čak i prevelika izmiješanost.**
- **Destabilizacija s anionskim polimerima je specifičnija od one s metalnim solima koje adsorbiraju na granici faza, dok su sintetski anionski polimeri ograničeni u pronalaženju pogodnih adsorpcijskih mjesta.**
- **Kationski polimeri za destabilizaciju negativnih koloida funkcioniraju tako da izazivaju neutralizaciju naboja ili omogućavaju premošćivanje, ili funkcioniraju na oba načina, pri čemu uvijek postoji stehiometrijski odnos između koncentracije koagulanta i koloida i oba mehanizma predviđaju moguću restabilizaciju predoziranjem što se brzo može primijetiti.**

- **Kationski polimeri niske molekulne mase djeluju kao efektivni koagulanti za negativne koloide u vodama budući da premošćivanje potencijalne energetske barijere nije potrebno jer dolazi do neutralizacije naboja.**
- **Sintetski organski polimeri, kationski, anionski ili neionski nisu učinkoviti za vode niske mutnoće, vode koje sadrže male koncentracije koloidnih tvari, vjerojatno zbog male brzine međučestičnih kontakata, iako i druge pojave mogu biti uključene. Obično se dodaje onda dodatna količina koagulanta (bentonita) pa tek onda ti polimeri mogu djelovati.**
- **Budući da upotrebom organskih polimera lako dolazi do restabilizacije uslijed predoziranja, nužno je pri izvođenju šaržnog (jar) testa varirati dozu (koncentraciju) polimera u širokom području, najmanje za 4 reda veličine.**

- **Primjer jar testa dan je u studiji koagulacije kaolinitne suspenzije (100 mg/L) s kationskim polielektrolitom (DEAE dextran, MM=$2 \cdot 10^6$) pri pH 6 dan je na slici 2-6.**

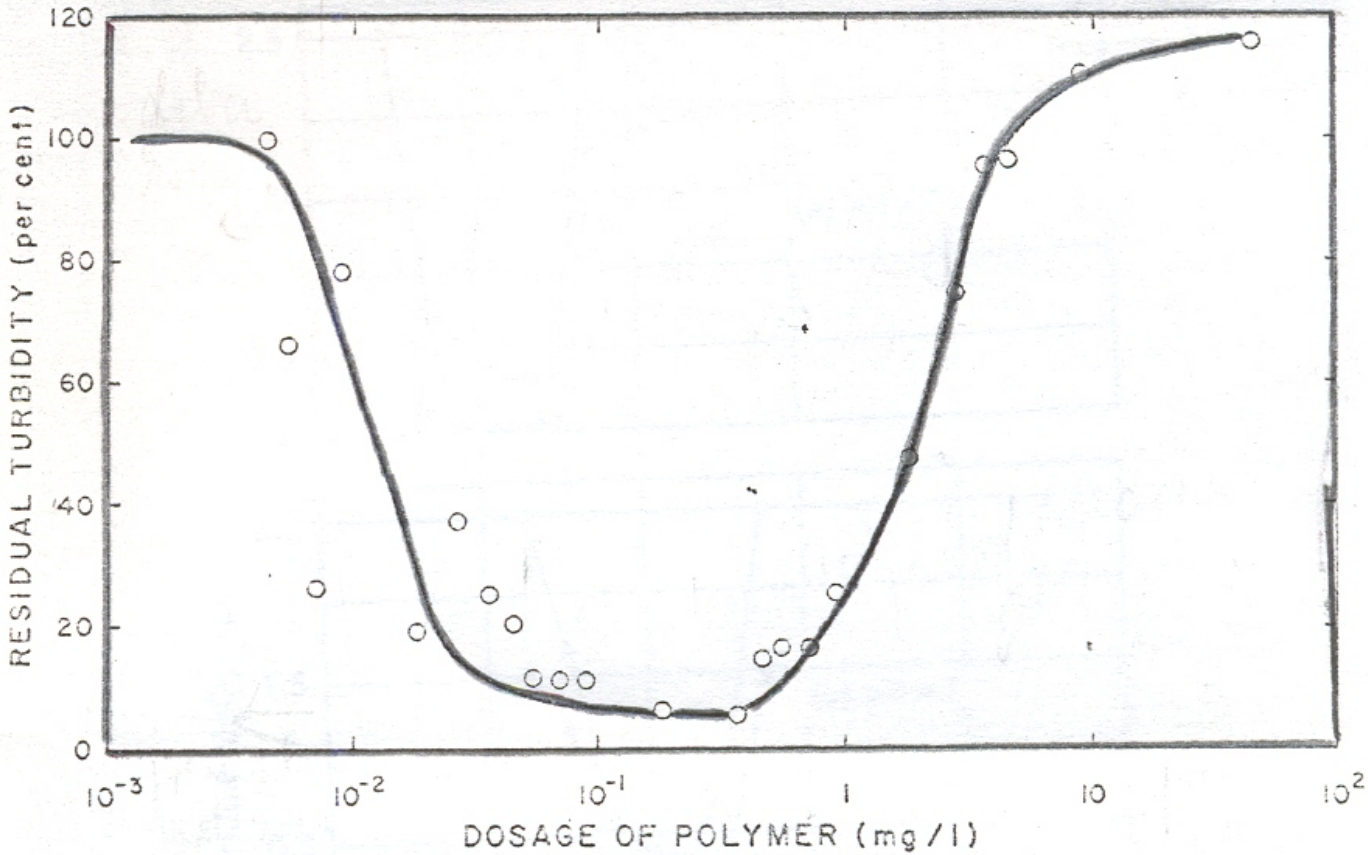


Figure 2–6 Residual turbidity as a function of polymer dosage (Pulaski, 1968). Polymer = DEAE Dextran(cationic); turbidity = kaolinite, 100 mg/liter.

- **Uređaji za brzo miješanje**
- **Dizajn uređaja za brzo miješanje ovisi o reakcijama koje se događaju pri destabilizaciji koloidnih čestica koje treba povezati.**
- **U većini slučajeva, polimeri su ili formirani u vodi koja se obrađuje (iz Al(III) ili Fe(III) soli) ili se izravno dodaju u proces (organski polimeri ili silika) nakon čega se adsorbiraju na površini koloidnih čestica.**
- **Vrijeme potrebno za hidrolizu i stvaranje polimera iz Fe(III) i Al(III) soli vrlo je kratko i iznosi 10^{-10} s za stvaranje monohidroksikompleksa, dok je stvaranje polimera sporije, ali još uvijek relativno brzo 10^{-2} do 1 s.**
- **Nakon što su stvoreni ili dodani u sustav, ti polimeri se adsorbiraju na česticama, a prijenos polimernih čestica na granicu faza povezan je s difuzijom. Procjenjuje se da je vrijeme potrebno za adsorpciju Al(III) hidroksometalnih polimera reda veličine 10^{-4} s, za veće molekule, s MM od nekoliko milijuna, to vrijeme iznosi 1 ili nekoliko sekundi.**
- **Efektivno trenutno miješanje (flash mixing) poželjno je pri koagulaciji s Fe(III) i Al(III) solima zato što su brzine stvaranja polimera vrlo velike, što stvaranje istovrsnih koagulantnih specija zahtijeva stalan pH i stalnu dozu koagulanta u sustavu i što su brzine adsorpcije ovih malih polimera također vrlo velike.**
- **Kada se koriste prirodne vode za upotrebu u domaćinstvu, koloidi koji trebaju biti uklonjeni su često jako otporni prema raskidanju (npr. gline) i mogu izdržati kraće periode snažnog miješanja.**

- **Tome nije tako pri obradbi otpadnih voda i pri kondicioniranju mulja gdje su koloidne čestice općenito krhkije, lomljivije pa snažno gibanje, za vrijeme kojeg se osigurava uniformno stvaranje i adsorpcija metalnih koagulantnih čestica, može također generirati značajnu dodatnu adsorpcijsku površinu koja će onda zahtijevati i dodatne količine koagulanta.**
- **U tim slučajevima preporučuju se duži periodi manje intezivnog miješanja te uređaji na kojima postoji više mjesta za ubacivanje koagulanata.**
- **Trenutno miješanje je manje važno pri uporabi sintetskih polimera jer se oni dodaju izravno u sustav (ne trebaju se stvarati u sustavu) i njihove brzine adsorpcije su manje jer su većih dimenzija. Homogeno miješanje ovih koagulanata trebalo bi se postići unutar par sekundi, pod uvjetom da se može izbjeći značajno kidanje koloidnih čestica.**

Prijenos koloidnih čestica

- **Mnogi koloidi su termodinamički nestabilni (ireverzibilni), nastoje agregirati pri čemu je brzina agregacije obično vrlo mala.**
- **Brzina agregacije određena je brzinom kojom se sudaraju koloidne čestice (prijenos čestica) te učinkovitošću tih sudara koji omogućavaju vezanje među česticama (destabilizacija čestica).**
- **Brzina agregacije čestica, koja je rezultat efikasnih sudara između koloidnih čestica, određuje dizajn tj. veličinu uređaja za obradu voda.**
- **Prema Smoluchowskom, međučestični kontakti kao i destabilizacija čestica mogu se postići na različite načine, a tri su mehanizma uključena:**
- **1) kontakti uzrokovani termičkim (Brownovim) gibanjem ili Brownova difuzija ili *PERKINETIČKA FLOKULACIJA*,**
- **2) kontakti koji su rezultat gibanja mase fluida, prijenos potaknut miješanjem ili *ORTOKINETIČKA FLOKULACIJA*,**
- **3) kontakti koji stvaraju uslijed taloženja čestica (preciznije diferencijalno taloženje, pri kojem brzo taložive čestice zahvaćaju i sudaraju se s česticama koje se sporije talože).**

- **1. Perkinetička flokulacija**
- **Još je davne 1927. engleski botaničar Brown proučavajući pod mikroskopom vodenu suspenziju peluda, primjetio nasumično gibanje koloidnih čestica.**
- **Uzrokuje li Brownovo gibanje međučestične sudare, proces prijenosa naziva se *perkinetička flokulacija* (Overbeek, 1952).**
- **Ovakvo nasumično gibanje koloidnih čestica rezultat je brzog i slučajnog bombardiranja koloidnih čestica s molekulama fluida.**
- **Brzina promjene ukupne koncentracije čestica s vremenom uslijed perkinetičke flokulacije dana je jednadžbom:**

$$J_{pk} = \frac{dN^o}{dt} = -\frac{4\eta \bar{k} T}{3\mu}\left(N^o\right)^2$$

- **gdje je: N^o-ukupna koncentracija čestica u suspenziji u vremenu t, η je faktor uspješnosti sudara koji predstavlja udio od ukupnih sudara koji su bili uspješni pri stvaranju agregata, T apsolutna temperatura, a μ viskoznost fluida.**
- **Brzina perkinetičke flokulacije čini se da je 2. reda s obzirom na koncentraciju čestica N^o i neovisna je o veličini čestica.**

- **Integracijom prethodne jednadžbe slijedi:**

$$N^o = \frac{N^o}{1 + (4\eta \bar{k} T N_0^o / 3\mu)t}$$

- **Ova je jednadžba izvedena upotrebom graničnih uvjeta da je $N^o = N_0^o$, početna koncentracija čestica, kada je t=0.**
- **Ako veličinu** $3\mu/(4\eta \bar{k} T N_0^o)$ **prikažemo kao $t_{1/2}$ slijedi:**

$$N^o = \frac{N^o}{1 + (t / t_{1/2})}$$

- **$t_{1/2}$ je vrijeme potrebno da se koncentracija čectica smanji na polovičnu vrijednost i za vodu pri 25 °C je:**

$$t_{1/2} = \frac{1.6 \cdot 10^{11}}{\eta N_0^o}$$

- **Iz ove se relacije vidi da polovično vrijeme ovisi o početnoj koncentraciji čestica i o faktoru učinkovitosti sudara. Za niske koncentracije čestica (niske $N_0^{o)}$ i slabu destabilizaciju (mali η), $t_{1/2}$ može biti vrlo veliko.**

- **2. Ortokinetička flokulacija**
- **U mnogim slučajevima primijećeno je da gibanje ubrzava agregaciju koloidnih čestica te u takvim sustavima brzina fluida varira prostorno i vremenski.**
- **Prostorne promjene u brzini modu se karakterizirati gradijentom brzine *ū*.**
- **Čestice koje slijede gibanje fluida također će imati različite brzine, što može dovesti do međučestičnih kontakata.**
- **Kada je kontakt između čestica izazvan gibanjem fluida, proces se zove ortokinetička flokulacija.**
- **Za koloidne suspenzije čestica istih dimenzija, brzina promjene ukupne koncentracije s vremenom zbog ortokinetičke flokulacije opisana je relacijom:**

$$J_{ok} = \frac{dN^o}{dt} = -\frac{2\eta\bar{u}d^3}{3}\left(N^o\right)^2$$

- **gdje je *d*-promjer koloidne čestice.**
- **Korisno je uzeti odnos brzina ortokinetičke i perkinetičke flokulacije za svaki dani sustav.**

$$\frac{J_{ok}}{J_{pk}} = \frac{-2\eta\bar{u}d^3(N^o)^2/3}{-4\eta kT(N^o)^2/3\mu} = \frac{\mu\bar{u}d^3}{2\bar{k}T}$$

- **U vodi pri 25° C koloidne čestice koje imaju promjer od 1µm , ovaj omjer je 1 kada je gradijent brzine 10/s.**
- **Za koloidne čestice promjera 0,1µm očigledno je potreban gradijent brzine od 10000/s za ortokinetičku flokulaciju da bi bila brza kao perkinetička.**
- **U obradi voda i otpadnih voda, srednji gradijenti brzina kreću se od 10 do 100/s .**
- **Zbog toga miješanje neće poboljšati brzinu agregacije malih čestica sve dok one ne narastu do veličine od oko 1 µm, rast čestica do većih dimenzija zahtijeva gibanje fluida miješanjem ili drugim načinom.**
- **Kako čestice od 1 µm dobro ne sedimentiraju (talože), nužno je koristiti sedimentacijske bazene koji će osigurati ortokinetičku flokulaciju te omogućiti separaciju krutog taloga od vode.**
- **Takvi sedimentacijski bazeni neće biti učinkoviti sve dok čestice ne dosegnu tu veličinu od 1 µm, a to se ostvaruje Brownovim gibanjem ili difuzijom. Oni ne mogu npr. agregirati viruse (0,1 µm i manje) sve dok oni nisu adsorbirani il ugrađeni u veće čestice.**
- **Volumni udio koloidnih čestica (Ω, volumen koloidnih čestica po jedinici volumena suspenzije) može se prikazati jednažbom:**

$$\Omega = \left(\frac{\pi d_0^{\,3}}{6} N_0^o\right)$$

gdje je d_0 promjer čestice u t=0!

- **Uvrštenjem *d* iz ove jednadžbe u jednadžbu brzine perkinetičke flokulacije dobije se:**

$$J_{ok} = \frac{dN^o}{dt} = -4\frac{\eta}{\pi}\bar{u}\Omega N^o$$

- **Brzina ortokinetičke flokulacije čini se da je 1. reda s obzirom na koncentraciju čestica, gradijent brzine i volumni udjel flokula.**
- **Integriranjem te jednadžbe u granicama $N^o = N_0^o$ pri $t=0$ i $N^o = N^o$ pri $t=t$ slijedi:**

$$\ln\frac{N^o}{N_0^o} = \frac{-4}{\pi}\eta\Omega\bar{u}t$$

- **Srednji gradijent brzine u svakom sustavu ovisi o snazi koja je utrošena u vodi.**

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{\bar{P}}{V\mu}}$$

- **gdje je *P*-snaga dovedena fluidu potrebna za miješanje, *V* volumen reaktora (flokulatora) i *μ* viskoznost fluida.**
- **U pregradnim flokulacijskim komorama, međučestični kontakti ostvaruju se hidrauličkim miješanjem unutar fluida koji teče kroz tank.**

$$\overline{P} = Q\rho_l g h_f$$

- **gdje je Q, brzina protoka, ρ_l gustoća fluida, *g* konstanta akceleracije sile teže i h_f visina preko koje je izražen gubitak energije**

$$\overline{u} = \left(\frac{Q\rho_l g h_f}{V\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{g \cdot h \cdot f}{\nu \cdot \overline{t}} \right)^{1/2}$$

- **gdje je *ν*-kinematička viskoznost fluida, a *t* srednje vrijeme zadržavanja fluida u tanku.**
- **Kontakti među česticama često se postižu mehaničkim miješanjem vode s rotacijskim lopaticama:**

$$F_D = C_D A \rho_l \frac{v_r^{\,2}}{2}$$

- **Gdje je F_D pokretačka sila vode na rotacijskim lopaticama, a poprečni presjek lopatice u ravnini okomice u smjeru gibanja, C_D je pokretački koeficijent koji ovisi o obliku miješala i uvjetima protoka, a v_r je relativna brzina miješala s obzirom na fluid. Kako je $P=F_D v_r$ slijedi da je:**

$$\overline{u} = \left(\frac{C_D A \rho_l v_r^{\,3}}{2V\mu} \right)^{1/2}$$

v_r =0,5-0,75 za većinu flokulatora s lopatastim mješalima

- **Prijenos čestica pri obradi (otpadnih) voda**
- **Potpuni dizajn procesa koagulacije uključuje razmatranja i destabilizacije i prijenosa čestica.**
- **Destabilizacija se određuje i procjenjuje šaržnim testom, dakle eksperimentalno se određuje vrsta i doza koagulanta, dok se konstrukcijski dizajn te hidraulička ili mehanička oprema temelji na Smoluchowskoj teoriji ili nekoj drugoj teoriji ortokinetičke flokulacije.**
- **Destabilizacija je ranije objašnjena, a sada će biti ukratko opisane flokulacijske jedinice.**

- **Flokulacijske jedinice**
- **Uređaji za flokulaciju (bazeni) dizajnirani su tako da omogućuju kontakte između čestica, koji su općenito izazvani ortokinetičkom flokulacijom, što znači da se koloidne čestice sudaraju međusobno zbog gradijenta brzine koji je stvoren unutar fluida hidrauličkim ili mehaničkim načinom.**
- **Dizajn uključuje izbor gradijenta brzine, oblik reaktora i vrijeme zadržavanja potrbno da se stvore agregati veličine pogodne za uklanjanje suspenzije u sljedećem koraku, tj. u sljedećoj jedinici (taložnik, vakuum filter, centrifuga, pješčani filter ili uređaj za sušenje).**
- **Brzina ortokinetičke flokulacije je dana prethodno (vidi slide 80.) pri čemu se η, μ i Ω uzimaju kao fiksne veličine, barem za prvo približavanje, tako da je ukupna reakcija 1. reda samo s obzirom na ukupnu koncentraciju čestica u suspenziji.**

- **Mnogi takvi uređaji rabe brojne dobro mješljive bazene povezane u serije, gdje svaki osigurava gibanje fluida kako bi se ostvario međučestični kontakt.**
- **Kako je reakcija 1. reda, ukupno vrijeme zadržavanja mt_{CMF}, potrebno da se postigne željena razina izvedbe za m bazena računa se prema:**

$$m\bar{t}_{CMF} = \frac{\pi m}{4\eta\bar{\mu}\Omega}\left[\left(\frac{N_0{}^o}{\bar{N}_m{}^o}\right)^{1/m} - 1\right]$$

- **gdje je $N_0{}^o$ koncentracija koloidnih čestica u suspenziji u 1. bazenu, a $N_m{}^o$ koncentracija čestica u efluentu iz zadnjeg bazena u seriji.**
- **Ova jednadžba nije baš upotrebljiva zbog konceptualnih i operativnih razloga. Jednadžba brzine na kojoj se ona temelji (brzina ortokinetičke flokulacije) može samo približiti flokulaciju heterogenih suspenzija u prirodnim sustavima.**

- **Parametri η i Ω praktički se ne mogu mjeriti, a čak se i gradijent brzine μ teško može izmjeriti. Unatoč tomu gornja jednadžba korisna je za određivanje relativnih efekata parametara koji kontroliraju ovakve uređaje.**

- ***Vrijeme zadržavanja*** **koje je potrebno** ***ovisi o stupnju*** **željene** ***agregacije*****.**
- **Usporedimo vrijeme zadržavanja koje je potrebno pri 99% redukciji koloidnih čestica (N_0^o/N_m^o=100, što znači da se agregati sastoje od prosječno 100 primarnih čestica) s vremenom zadržavanja koje je potrebno za redukciju samo 90% (N_0^o/N_m^o=10, što znači da se agregati sastoje od prosječno 10 primarnih čestica).**
- **Kada se radi s tri reaktora u seriji s potpunim mješovitim strujanjem (completely mixed flow, CMF), vrijeme zadržavanja u bazenu (tankage) potrebno za postizanje agregacije kojom se postiže 99 % redukcija koncentracije čestica, je oko tri puta veće od onog potrebnog za postizanje 90 % redukcije $N_0^{o.}$**
- **U praksi je uvijek bolje raditi s više manjih flokulatora povezanih u seriju nego li s jednim velikim flokulatorom te se obično radi s najmanje tri u seriji dobro miješana bazena.**
- **Faktor uspješnosti sudara ovisi o koloidima prisutnim u vodi ili otpadnoj vodi koje treba obraditi i o drugim kemijskom karakteristikama otopine te vrsti upotrijebljenog koagulanta. Postoje velike razlike u tim faktorima uspješnosti sudara koje mogu biti od 0,01 do 0,448, drugim riječima, skoro polovina sudara u jednom sustavu uspješno je u stvaranju agregata, dok je u nekom drugom sustavu uspješno svega 1% sudara, što može rezultirati značajnim razlikama u vremenu zadržavanja, potrebnom da se postigne željeni stupanj agregacije.**

- **Kad god je to moguće trebalo bi napraviti testove na pilot uređaju budući da teorija samo opisuje pojave koje se mogu dogoditi te parametre koji utječu na njih.**
- **Eksperimenti na pilot uređaju omogućuju određivanje do koje mjere se te pojave događaju u danom sustavu.**

3. IONSKA IZMJENA

- **Ionski izmjenjivači su kruti elektroliti koji mogu kvantitativno vezati na sebe ione prisutne u otopini pri čemu oslobađaju ekvivalentnu količinu iona vezanih na sebi.**
- **Riječ je o specijalnim vrstama sintetskih smola velike sposobnosti izmjene iona i velike kemijske postojanosti.**
- **Prirodni materijali također pokazuju svojstvo izmjene- to su neke vrste glina i alumosilikati, osobito skupina zeolita.**

- **Svojstva ionskih izmjenjivača**
- **Izmjenjivači koji se koriste za praktične svrhe pročišćavanja voda po svom su kemijskom sastavu sintetski dobivene visokopolimerne smole.**

- **Dijelimo ih na: kationske izmjenjivače i**
  anionske izmjenjivače.

- ***Aktivne kiselinske skupine*** **koje vrše izmjenu kod kationskih izmjenjivača u prvom redu su :** ***sulfonska skupina*****: -SO_3H (izrazito kiselog karaktera)**
  - ***karboksilna:*** **-COOH,**
  - ***katkad i fenolna*****:-OH.**
- **Kationski izmjenjivači sa sulfonskom aktivnom skupinom izrazito su kiselog karaktera, te su kiselinske skupine disocirane i u kiselom mediju pa je sposobnost izmjene iona kod njih praktički neovisna o aciditetu odnosno bazičnosti medija i bez znatnih promjena u cijelom području pH.**
- **Ove smole možemo smatrati jakim polivalentnim kiselinama vrlo velikih molekula.**
- **Smole s karboksilnom, -COOH skupinom ponašaju se kao slabe kiseline, kod njih stupanj disocijacije bitno ovisi o pH medija pa o tome ovise njihova svojstva kao izmjenjivača. Kod niskih pH njihov kapacitet izmjene može biti znatno manji nego kod visokih pH vrijednosti medija. Kod te vrste izmjenjivača afinitet prema H^+ ionima bit će veći nego za ostale jednovalentne ione po čemu se jako razlikuju od jako kiselih izmjenjivača.**
- ***Aktivne skupine anionskih izmjenjivača su prije svega amino skupine*****:**
  - ***Primarna amino skupina*****: -NH_2**
  - ***Sekundarna amino skupina*****: -NHR**
  - ***Tercijarne amino skupine*****: -NR_2**
  - ***Kvarterne amonijeve baze:*** **-NR_3^+**

raste bazičnost, a vezane su u smolama ili na aromatske ili na alifatske skupine

- **Kapacitet izmjene iona**
- ***To je sposobnost ionske mase da svoje protuione kvantitativno izmjenjuje sa u vodi prisutnim protuionima.***
- **Ovisi o broju aktivnih skupina po jedinici mase izmjenjivača.**
- **O kapacitetu izmjene ovisi količina ionskog izmjenjivača koji treba upotrijebiti u pojedinom slučaju.**
- **U idealnim uvjetima kapacitet izmjene za neki određeni ionski izmjenjivač je materijalna konstanta koja ovisi o veličini i obliku zrnaca smole te o vrsti i prirodi protuiona koji se izmjenjuju.**
- **U realnim uvjetima kapacitet izmjene ovisi o cijelom nizu drugih faktora.**
- **To je najvažnije fizikalno kemijsko svojstvo i ujedno kvantitativna mjera za sposobnost izmjene nekog izmjenjivača.**
- **Pod pojmom kapaciteta podrazumijevamo 2 osnovna pojma:**
- ***1) Totalni ili ukupni kapacitet izmjene-*** **ona količina izmijenjenih protuiona koju izmijeni jedinica mase nekog izmjenjivača kada se ovaj iscrpi do kraja (to bi značilo da bi otopina nakon potpunog zasićenja ionskog izmjenjivača izlazila iz kolone s istim sastavom koji ima na ulazu u kolonu). Jedinica za totalni kapacitet je mmol/g suhe tvari ionskog izmjenjivača.**

- ***2. Korisni kapacitet-*** **onaj dio ukupnog kapaciteta koji u pogonskim (radnim) uvjetima izmjeni jedinica volumena ionske mase, a izražava se u g CaO/L ionskog izmjenjivača, odnosno u mol/L izmjenjivača.**
- **U tehnologiji vode K_k se izražava u g CaO/L, a u tehnologiji otpadnih voda kod npr. uklanjanja Cu u g Cu /L.**
- **To je u stvari probojni kapacitet, tj. kapacitet u momentu proboja metalnog iona.**
- **Korisni kapacitet se u praksi odnosi na nabubrelu ionsku masu.**

- **Radni kapacitet kationskog izmjenjivača ovisi o slijedećim faktorima:**
  - **Prirodi ionskog izmjenjivača**
  - **Veličini zrna**
  - **Prirodi otopine koja se obrađuje, o protoku i o temperaturi**
  - **Specifičnom opterećenju**
  - **Kvaliteti i koncentraciji regenerata,**
  - **Sustavu regeneracije (istosmjerna, protusmjerna)**
  - **Visini kolone.**

- **Nosioci aktivnih skupina kod kationskih i anionskih izmjenjivača su visokopolimerni spojevi umrežene strukture.**
- **Prvi ovakvi izmjenjivači dobiveni su kondenzacijom fenola s formaldehidom te sulfoniranjem dobivenog produkta.**
- **Kasnije su priređeni vrlo dobri izmjenjivači polimerizacijom divinil benzena, stirena, metakrilata i sličnih skupina.**
- **Smole koje služe kao izmjenjivači trebaju biti kemijski što stabilnije i netopljive u vodi i organskim otapalima, a to se postiže umrežavanjem polimernih lanaca.**
- **Iako te smole sadrže veliki broj hidrofilnih skupina (-SO_3H, -COOH, NH_2, itd), one se ne otapaju u vodi upravo zbog svoje mrežaste visokopolimerne strukture.**
- **Prisutnost hidrofilnih skupina utječe pak na njihovu sposobnost bubrenja.**
- **Što je gušća mrežasta struktura smole, dobiveni produkti su netopljiviji te u vodi slabije bubre.**
- **S međusobnim povezivanjem polimernih lanaca ne smije se ići predaleko jer to utječe na brzinu izmjene što se naročito odražava pri izmjeni iona većeg promjera.**
- **Kod smola vrlo velikog stupnja umreženja može se postići da veliki ioni neće moći difundirati unutar smole pa se neće niti vezati, tj. izmjeniti (katkad je to korisno).**
- **Povećanje volumena uslijed bubrenja ovisno je o strukturi i stupnju umreženosti, o kapacitetu izmjene i o ionu, koji je vezan na izmjenjivaču.**

- $A_0 + B_r \rightleftarrows A_r + B_0$

- **A_0, B_0- ravnotežne koncentracije jednovalentnih iona u otopini**
- **A_r, B_r- količina jednovalentnih iona na ionskom izmjenjivaču**

$$K = \frac{[A_r][B_0]}{[A_0][B_r]}$$

- **Konstanta ravnoteže uvijek je ≠ 0 što znači da se jedan od iona čvršće veže na smolu, tj. njegov afinitet je prema smoli veći!**
- **Ta nam konstanta može poslužiti kao mjera afiniteta ionskog para A i B prema smoli.**
- **Vrijednost ovog izraza je ograničena jer umjesto koncentracija treba koristiti aktivitete.**
- **Uvijek se izmjenjuju ekvivalentne količine iona.**
- **Kod nižih koncentracija u vodenim otopinama afinitet iona prema smoli raste s porastom valencije iona, što znači da će kod izmjene u otopini uvijek biti veća ravnotežna koncentracija niže valentnog iona, a na smoli će uvijek biti veća ravnotežna koncentracija viševalentnog iona u odnosu na koncentraciju niževalentnog iona.**
- **Unutar niza iona iste valencije postoje znatne razlike u afinitetu vezanja, što je polumjer nehidratiziranog iona veći, taj će se ion bolje vezati na izmjenjivaču.**

- **Ako se ioni poredaju prema veličini njihova afiniteta vezanja na izmjenjivačku smolu, govori se o liotropnim nizovima.**
- **Tako su kod jako kationskih ionskih izmjenjivača sa $-SO_3H$ utvrđeni sljedeći liotropni nizovi:**
- **$Th^{4+}>Hf^{4+}>Zr^{4+}$**
- **$Ac^{3+}>La^{3+}>Y^{3+}>Sc^{3+}>Al^{3+}$**
- **$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>Be^{2+}$**
- **$Ag^{+}>Tl^{+}>Cs^{+}>Rb^{+}>NH_4^{+}>K^{+}>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}$.**
- **Ti nizovi pokazuju samo kvantitativni odnos afiniteta pojedinih iona prema smoli.**
- **Kod koncentriranih vodenih otopina taj se odnos mijenja i poredak iona može biti znatno drukčiji.**
- **To isto vrijedi i za nevodene otopine.**
- **Također je nešto drukčiji poredak iona kod vezanja na slabo kiselim kationskim izmjenjivačima s karboksilnim skupinama kod kojih afinitet iona H^+ može biti veći od afiniteta dvovalentnih kationa.**

- ***Stupanj izmjene općenito ovisi o:***
  - **1. Razlici u valenciji iona**
  - **2. Veličini iona**
  - **3. Odnosu koncentracija iona**
  - **4. Kemizmu i strukturi izmjenjivača**
  - **5. Sastavu i koncentraciji otopine.**

- **Anionski se izmjenjivači s obzirom na naboj aniona ponašaju potpuno analogno kationskim izmjenjivačima.**
- **Anionski izmjenjivači vrlo bazičnog karaktera mogu vezati i vrlo slabe kiseline, kao što su silicijeva kiselina, amino kiseline i sl. dok to izmjenjivači slabo bazičnog karaktera ne mogu.**
- **Veličina afiniteta pojedinih iona prema ionskom izmjenjivaču vrlo je važan podatak za praktičnu primjenu.**
- **Budući da je vrijednost konstante ravnoteže *K* ograničena, nastojalo se naći matematičke izraze koji bi vrijedili u što širem koncentracijskom području i koji bi što točnije izrazili ravnotežne koncentracijske odnose iona u otopini i na izmjenjivaču pa su se u tu svrhu prilično dobro primijenile adsorpcijske izoterme koje pokazuju dosta dobro formalno slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima.**
- **Tako se koristila Freundlichova izoterma ali ona vrijedi u uskom koncentracijskom području.**
- **Empirijska jednadžba: Rothmmund-Kornfeld:**

$$\frac{x_{Br}}{x_{Ar}}\left(\frac{c_{Aw}}{c_{Bw}}\right)^{p} = k$$

x_{Br}/x_{Ar} – odnos ekvivalentnih frakcija iona A i B na smoli

c_{Aw}/c_{Bw} – odnos njihovih koncentracija u otopini

- **TEHNIKA RADA**
- **Priređivanje kolona**
- **Danas se proizvode ionski izmjenjivači u obliku koji odgovara uvjetima za analitička određivanja pa nije potrebna specijalna priprema.**
- **Koja će se vrsta smole odabrati ovisit će prije svega o vodi koja se treba obraditi i o namjeni te vode, ili pak ako se ionski izmjenjivači koriste u analitičke svrhe onda to ovisi o vrsti određivanja.**
- **Za vezanje kationa najčešće se upotrebljavaju smole sa -SO_3H skupinom koje se mogu primijeniti u kiselom, neutralnom i alkalnom području. One mogu kvantitativno vezati jednostavne i kompleksne anorganske i organske katione.**
- **Međutim, visokomolekularni spojevi kao i pozitivno nabijene koloidne čestice neće se uopće vezati ili tek vrlo slabo na taj tip ionskih izmjenjivača.**
- **Izmjenjivači s –COOH skupinom upotrebljavaju se rjeđe i to kod nekih specijalnih određivanja.**
- **Kod izmjene aniona češće se upotrebljavaju izmjenjivači jako baznog karaktera jer mogu vršiti izmjenu aniona u znatno širem pH području od slabo bazičnih izmjenjivača.**
- **Danas se izmjenjivači redovito pune u kolone kroz koje se propušta istraživana otopina.**
- **To su staklene cijevi ili sintetski (polimerni) materijali određenog promjera, a veličina im ovisi o količini iona koju treba vezati na izmjenjivač.**

- **Visina kolone je 10-20 puta veća od promjera ili je taj odnos promjera i visine 1:10!**
- **Dno i vrh kolone zatvoreni su čepom od staklene vune.**
- **Stupac smole se priredi tako da se u kolonu nalijeva smola suspendirana u vodi, pri čemu se treba paziti da se u koloni ne zadrže mjehurići zraka koji bi mogli spriječiti kontakt otopine s izmjenjivačem.**
- **Prije nalijevanja smole u kolonu, smolu treba namočiti u vodi da nabubri.**
- **Stupac smole treba uvijek biti unutar tekućine, a nivo tekućine nešto iznad kraja stupca.**

- **Rad s kolonama**
- **Pošto se kolona priredila propušta se otopina (voda kojoj treba npr. smanjiti tvrdoću) koju treba obraditi ili analizirati.**
- **Određeni ioni se vežu na izmjenjivač, a ekvivalentna količina iona prelazi s izmjenjivača u otopinu- proces sorpcije tj. adsorpcije.**
- **Izmjenjivač kvantitativno izmjenjuje ione samo do neke određene količine koja je niža od njegovog ukupnog kapaciteta i ta se količina naziva probojnim kapacitetom izmjenjivača (engl. break through capacity).**
- **Kada je ta količina iona vezana, izmjena više ne teče kvantitativno i u otopini nakon prolaza kroz stupac (u eluatu) pojave se, uz zamijenjene ione, i ioni prisutni u otopini- to je tzv. točka proboja (engl. break through point).**
- **Daljnjim propuštanjem otopine, koncentracija tih iona u efluentu će sve više rasti dok konačno neće biti jednaka koncentraciji u otopini koja ulazi u kolonu (influent).**

- **Točka proboja kao i oblik probojne krivulje ovisi o sljedećim faktorima:**
  - **1. veličini čestica smola- što je veličina čestica smola manja to će kasnije doći do toče proboja, a probojna će krivulja biti strmija.**
  - **2. utjecaju oblika stupca- bolje su više i uže kolone.**
  - **3. utjecaju brzine protjecanja– pri manjim brzinama kasnije dolazi do proboja i krivulje su strmije.**
  - **4. temperaturi- porastom *T* raste i brzina izmjene, a time se i povećava probojni kapacitet, pri višim temperaturama može se sorpcija vršiti s izmjenjivačima većih čestica i kod većih brzina protjecanja.**
  - **5. utjecaju aciditeta, tj. alkaliteta- ovisan je o smoli i o ionu koji treba vezati.**
  - **6. sastavu otopine- značajan za oblik probojne krivulje i probojni kapacitet. Kako je količina iona koja se veže na izmjenjivaču ograničena i razmjerno mala, *izmjena iona se principijelno primjenjuje kod otopina relativno niskih koncentracija iona*!**

- **Nakon što su ioni iz otopine vezani na izmjenjivaču redovito će biti potrebno isprati kolonu s nešto destilirane vode kako bi se uklonili nevezani ioni, neionske tvari i zamijenjeni ioni.**
- **Zbog hidrolize kod pranja može doći i do oslobađanja vezanih iona, no kod vrlo kiselih sulfonskih smola ti su gubici neznatni pa se mogu zanemariti dok se veći gubici javljaju u kolonama sa slabim kiselinskim izmjenjivačima, a to se spriječava povećanjem visine kolone čime se oslobođeni ioni ponovno vežu niže u koloni!**

- **Prolazom otopine kroz kolonu vežu se pojedine ionske komponente i time se odjeljuju od ostalih sastojaka otopine.**
- **Da bi se odredila koncentracija vezanih iona treba ih eluirati s kolone tj, ponovno prevesti u otopinu.**
- **Vrlo često se procesom eluacije kolona ujedno i regenerira i time ponovno priređuje za za rad.**
- **Zato je potrebno, da bi se kolona regenerirala, eluirati vezane ione i u onom slučaju kada ih želimo vezanjem na izmjenjivač samo ukloniti, a da ne određujemo koncentraciju.**
- **Kod kationskih izmjenjivača za eluaciju se upotrebljava HCl ili H_2SO_4 (3-4 M), a da se provede potpuna eluacija količina potrebne kiseline ovisit će o vezanom ionu i trebat će je to više što je valencija iona veća.**
- **Isto tako eluacija će teći to brže i s manje tekućine ukoliko je veličina čestica smola manja.**
- **Otopine za eluaciju anionskih izmjenjivača su NaCl, Na_2CO_3, ili NaOH također dosta koncentrirane.**
- **Često je pogodnije ako se kod eluacije promijeni smjer protjecanja tako da otopina teče u smjeru od dna prema vrhu kolone- time se može skratiti vrijeme eluacije i smanjiti potrebna količina regenerata.**

- **Kod eluacije svi ioni ne prelaze jednako brzo s izmjenivača u otopinu jer je brzina eluacije ovisna o njihovom afinitetu prema smoli.**
- **Ta pojava također može poslužiti za odjeljivanje pojedinih iona sličnih kemijskih svojstava i takav se postupak odjeljivanja naziva *ionska kromatografija.***

- **Primjena izmjene iona u kemijskoj analizi**
- **Temelji se na nekoliko različitih mehanizama.**
- **Odjeljivanje pojedinih sastojaka u otopini može se postići ovako:**
  - **A) Izmjenivač veže iz otopine samo ionske sastojke jedne vrste (katione ili anione- što ovisi o izmjenjivaču) i tako ih odijeli od neionskih tvari**
  - **B) isto tako će se kationske komponente adsorbirati na kationskom izmjenivaču, a anionske na anionskom pa time separiramo katione od aniona. Ovdje se separacija postiže zbog bitnih razlika u ponašanju prema izmjenjivaču- metoda odjeljivanja pomoću ionske izmjene.**
- **Međutim, separacija pojedinih ionskih komponenata u otopini može se postići i na sljedeće načine:**
  - **C) u razrijeđenim otopinama preferencijalno se vežu viševalentni ioni, niževalentni ioni se međutim eluiraju prije viševalentnih iona,**
  - **D) kod smola gušće mrežaste strukture preferencijalno se adsorbiraju ioni manje hidratiziranog promjera,**
  - **E) neki ioni mogu kemijski reagirati sa stanovitim aktivnim skupinama na izmjenjivaču stvarajući pri tome kelate i time se čvršće vežu.**

- **U anorganskoj kemijskoj analizi izmjenjivači se najčešće koriste kod sljedećih slučajeva:**
- ***1. Koncentriranje razrijeđenih otopina i odvajanje komponenata koje dolaze u tragovima-*** **razrijeđena se otopina propusti kroz kolonu s pogodnim izmjenjivačem na koji se te komponente adsorbiraju, zatim se eluiraju s mnogo manjom količinom otopine za eluaciju.**
- **Ovom metodom vrše se analize prirodnih voda i atmosferskih oborina, analiza tragova Cu u mlijeku te Na i K u voćnim sokovima.**
- ***2. Uklanjanje ukupne koncentracije soli-***
- **Otopina se propusti kroz kolonu sa sulfonskim kationskim i.i. u H-obliku, tj. s vodikom kao ionom koji se zamjenjuje. Prolazom kroz kolonu izmijenit će se svi kationi s ekvivalentnom količinom H-iona, a njihova se koncentracija određuje titracijom sa standardnom lužinom**
- **Umjesto kationskih izmjenjivača može se upotrijebiti neki jako bazni anionski i.i. u -OH obliku pa se onda ukupna količina soli odredi titracijom ekvivalentne količine zamijenjenih OH iona.**
- **Metoda je vrlo brza i točna pa se često koristi kod analiza prirodnih voda i kod određivanja ukupne količine baza u krvnom serumu.**
- **Može se brzo odrediti i koncentracija čistih otopina soli kod kojih se standardizacija zbog vlage ili bilo kojeg drugog razloga ne može postići samim vaganjem.**

- *3. Uklanjanje smetajućih iona*
- **Mnoga analitička određivanja ne mogu se izvršiti u prisutnosti nekih iona koji se mogu vrlo jednostavno ukloniti pomoću ionskih izmjenjivača, npr. pri određivanju alkalijskih metala smeta cijeli niz aniona: fosfati, kompleksni cijanidi, kromati, molibdati, volframati.**
- **Alkalijski se metali vežu na kationski i. i. u H obliku ili NH_4 obliku pa se zatim eluiraju solnom kiselinom i normalno odrede.**
- **Drugi je način da se anioni vežu na anionski i. i. gdje će se izmjeniti s Cl^- ionima koji ne smetaju.**
- **Određivanje sulfata taloženjem u obliku $BaSO_4$ smetaju različiti kationi koji se uklanjaju vezanjem na kationski i. i. u H-obliku.**
- **Određivanje fosfata je analogno kao i kolorimetrijsko određivanje SiO_2 gdje je potrebno ukloniti Fe.**
- **Separacija kationa može se postići i tako da se neki od njih prevedu u anionske komplekse i adsorbiraju na anionskom i. i. (primjer određivanje Al uz prisustvo Fe pri čemu se Fe u HCl otopini prevede u rodanidni anionski kompleks i veže na anionskom i. i., dok Al prolazi nevezan u efluent.**
- **Isto tako se mogu odijeliti alkalijski metali od teških metala, koji lako stvaraju anionske komplekse s citronskom, vinskom i sličnim kiselinama.**

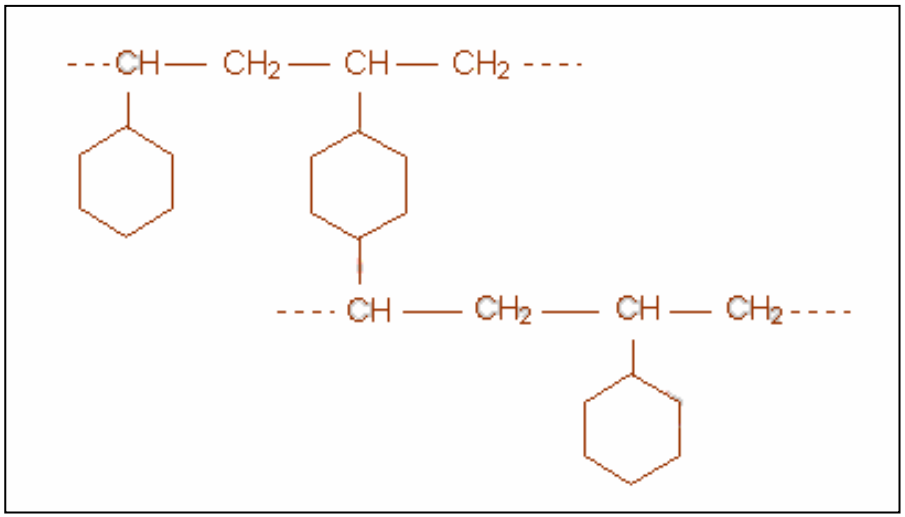
- *4. Primjena u anorganskoj kavalitativnoj analizi*
- **Anionski izmjenjivač zasićen s H_2S može poslužiti za taloženje kationa II skupine te se tako mogu velikim dijelom ukloniti nedostaci taloženja plinovitim H_2S.**
- **Uklanjanje aniona (fosfata, oksalata, citrata) koji smetaju kod taloženja kationa III skupine, filtrat dobiven nakon taloženja II skupine propusti se kroz kolonu sa sulfunskim kationskim izmjenjivačem u R-H obliku i tako vežu svi kationi. Kationi se potom eluiraju s HCl, a nedostatak je te metode da uz prisutnost oksalata Al, Fe i Cr mogu djelomično prijeći u eluat jer stvaraju s oksalatom anionske komplekse.**
- *5. Kromatografsko odjeljivanje u anorganskoj kemiji*
- **Primjena kromatografske tehnike kod izmjene iona omogućila je odjeljivanje iona vrlo sličnih svojstava.**
- **Klasični je primjer upotrebe ove tehnike kod odjeljivanja rijetkih zemalja.**
- **Separacija se postiže tako da se njihovi ioni vezani na sulfonski kationski izmjenjivač selektivno eluiraju citratnim puferima različitih pH.**
- **Kod eluiranja upotrijebljena je citratna kidelina jer ona s rijetkom zemljama stvara kompleksne spojeve, ione kod kojih su veće razlike u afinitetu prema izmjenjivaču nego kod slobodnih iona, čime je omogućeno bolje odjeljivanje.**
- **Ipak i to je dugotrajan i složen proces, a zahtijeva i vrlo velike količine otopine za eluiranje. Istom tom metodom postignuta je izolacija transuranskih elemenata ako i elemenata dobivenih cijepanjem urana.**

- *6. Različite primjene u kemijskoj analizi*
- **Kod mnogih analitičkih operacija naročito kod mikrogramskih količina metala, umjesto redestilirane vode vrlo dobro služi voda dobivena ionskom izmjenom, koja se na ovaj način brže i lakše dobiva, a i vodljivost joj je 3 puta manja od destilirane vode (oko 10^{-7} Ω), no mogu zaostati neke neionske tvari, a može se također nešto onečistiti otapanjem smole.**
- **No ta onečišćenja rijetko kada smetaju kod anorganskih analiza.**
- **Deionizaciju vode najbolje je provesti smjesom jako kiselog kationskog sulfunskog izmjenjivača i jako baznog izmjenjivača u jednoj koloni.**
- **Često je dovoljno da se u vodi uklone tragovi samo kationa što će se postići propuštanjem kroz kolonu samo s kationskim izmjenjivačem.**
- **Pomoću i. i. uklanjaju se danas u laboratriju radioaktivne komponente otpadne vode.**
- **Vrlo je praktičan način pripreme standardizirane otopine NaOH koja ne sadrži karbonate. Otopina Na_2CO_3 (0,1 M) propusti se kroz kolonu s anionskim izmjenjivačem u OH- obliku, efluat je otopina NaOH iste koncentracije (0,1 M).**

- **Osnovna struktura ionsko izmjenjivačkih smola**
- **Sve smole koje funkcioniraju kao ionski izmjenjivači, bilo kationski, bilo anionski, slabi ili jaki, gel ili makroporozni, kuglasti ili zrnati mogu se promatrati kao krute otopine.**
- **Pri ionskoj izmjeni imamo dvije faze, otopinu i nepokretnu fazu, tj. vanjsku i unutarnju fazu pri čemu se prijenos komponenanta odvija preko granice tih faza, a to je površina kuglice ili zrnca smole.**
- **Unutarnja faza ionskog izmjenjivača (smole) sastoji se od 4 važne komponente:**
  - **1) 3-dimenzionalne polimerne mreže**
  - **2) ionske funkcionalne grupe fiksno(stalno) vezane na tu mrežu**
  - **3) protuiona**
  - **4) otapala**

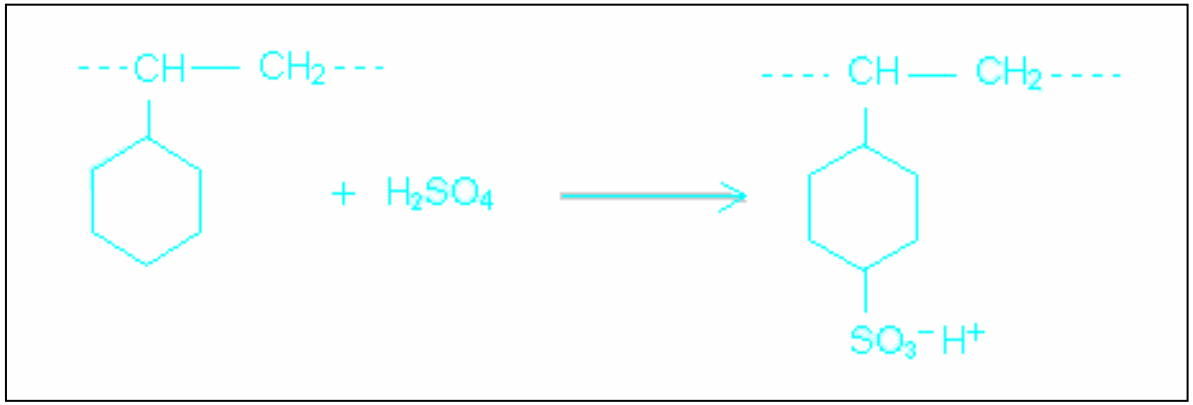
- **Pri određenim uvjetima mogu postojati još dodatne komponente unutar smole; sekundarno otapalo, koioni i neionski otopljene tvari!**

- **Polimerne mreže**
- **Većina ionsko izmjenjivačkih smola komercijalne prirode bazirane su na organskoj polimernoj mreži, ali također su u upotrebi i anorganski polimeri.**
- **Bez obzira na sastav mreže, njegova je osnovna funkcija spriječiti otapanje smole.**
- **Kemijska priroda polimerne mreže je glavni faktor pri određivanju fizikalno kemijske stabilnosti smole.**
- **Većina jako kiselih kationskih ionsko izmjenjivačkih smola ili jako baznih anionskih smola temelje se na kopolimerizaciji stirena i umrežavajućeg sredstva divinilbenzena (DVB) stvarajući 3-dimenzionalnu umreženu strukturu.**
- **Struktura je relativno dobro definirana i potpuno ionizirana u cijelom pH području.**



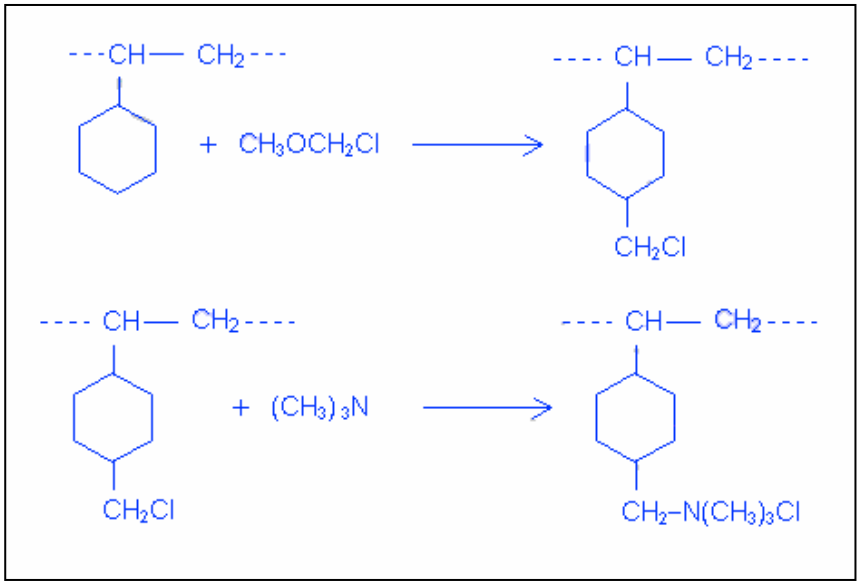
- **Stupanj umreženja ovisi o omjeru DVB/stiren, ako je količina DVB povećana u postupku kopolimerizacije, dobije se fina mrežasta struktura s velikim grananjem lanca, ako pak je smanjena, dobije se gruba 3-dimenzionalna struktura manjeg stupnja umreženja.**
- **Ovi umreženi kopolimeri bubre u prisutnosti organskih otapala, ali nemaju svojstva ionske izmjene.**
- **Da se kopolimer pretvori u vodotopljiv gel s iosko-izmjenjivačkim svojstvima, dodaju se ionske funkcionalne grupe u polimernu mrežu.**

- **Funkcionalne grupe**
- **Ionska mjesta, koja daju polimeru ionsko izmjenjivačka svojstva, dodana su stiren-DVB polimernoj mreži jednom ili više kemijskih reakcijama.**
- **Jako kisele kationske smole pripravljaju se sulfoniranjem benzenskih prstenova u polimeru.**
- **SO_3^- grupe se tako stalno fiksiraju na polimernu mrežu dajući matrici negativni naboj i izmjenljive mobilne pozitivne vodikove ione.**



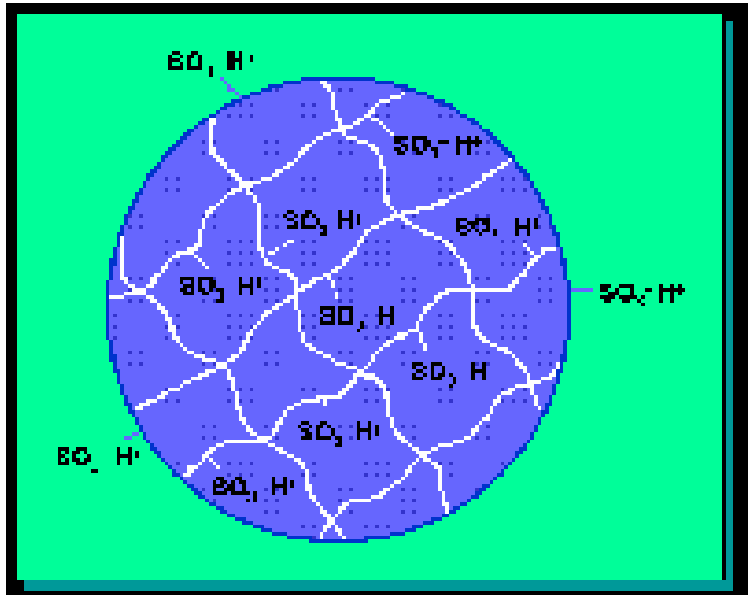
- **Vodikovi ioni ekvivalentno se izmjenjuju s drugim kationima kao što su Na^+, Ca^{2+}, K^+ ili Mg^{2+}, zadržavajući neutralnost polimera, npr. $2H^+$ iona zamijenjena su jednim Ca^{2+} ionom.**
- **Ioni koji su sposobni izmijeniti se zovu se protuioni!**
- **Tekućina čiji ioni trebaju biti izmijenjeni sastoji se i od iona suprotnog naboja, kao što je Cl^- za otopinu NaCl, gdje se Na^+ ioni izmjenjuju.**
- **Ti drugi ioni zovu se ko-ioni!**

- **Jako bazne anionske smole zahtijevaju dvije rekacije: klormetilaciju i aminaciju:**



- **Cl^- ioni mogu se izmijeniti za druge ione kao što su OH^-, HCO_3^-, SO_4^{2-} i NO_3^-.**

- **Prikaz kationskog izmjenjivača s fiksnim i mobilnim ionom.**



- **Ionizirana funkcionalna grupa pretvara, tj. omogućava da struktura stiren-DVB kopolimera bubri u vodi.**
- **Relativno nizak stupanj funkcionalne supstitucije dovoljan je da omogući izvjesno bubrenje kopolimera.**
- **Što je veći stupanj supstitucije to će biti veća tendencija da u kuglice smole uđe voda, tj. da nabubre.**
- **Što je veća umreženost, veći je otpor prema bubrenju.**
- **U ravnoteži, količina vode koja je ušla u kuglicu ili zrnce smole, funkcija je vrste i količine ionske supstitucije te efektivnog umreženja polimerne strukture.**
- **Za većinu separacijskih aplikacija, sadržaj vode nabubrenih kuglica varira od 30 do 80 %!**
- **Komercijalni ionski izmjenjivači u H, Na i Cl formi dostupni su pod trgovačkim nazivima: AMBERLITE, DUOLITE, DOWEX, IONAC i PUROLITE.**
- **Proizvode se u obliku sferičnih zrnaca promjera od 40 do 1,2 mm.**
- **Kada su zasićeni s vodom, tipični sadržaj vode se kreće od 40-65%.**
- **Pri pakiranju, gustoća se kreće od 0,56-0,96 g/cm^3, s poroznošću 0,35-0,40.**

- **Protuioni**
- **Fiksna ionska mjesta na smoli moraju biti uravnotežena istim brojem suprotnog naboja kako bi se zadržala neutralnost. Ti ioni, kao što je već rečeno se zovu *protuioni*.**
- **Ionska izmjena zapravo je prijenos protuiona između vanjske i unutarnje faze i takva izmjena uvijek se temelji na ekvivalenciji.**
- **Ekvivalencija izmjene može biti prikrivena ako je izmjena popraćena s kemijskom reakcijom. Najopćenitiji slučaj je izmjena kisele otopine sa smolom hidroksidnog oblika. Anion kiseline ulazi u smolu i zamjenjuje se s OH^- ionom koji reagira s H^+ dajući vodu.**
- **Ostali razlozi za prividni nedostatak ekvivalencije je stvaranje precipitata slabo ionizirane komponente koja je fizikalno adsorbirana na smoli.**

- **Otapalo**
- **Voda je često otapalo u smoli. Količina vode u unutarnjoj fazi je važan faktor pri određivanju relativne selektivnosti smola za različite ione.**
- **Veći sadržaj vode u fazi smole znači da se više unutarnje faze pokrene kako bi bila nalik vanjskoj fazi.**
- **Kao pravilo vrijedi da s povećanjem sadržaja vode razlika u selektivnosti između ionski specija postaje manja.**

- **Tipovi i klase ionskih izmjenjivača (oprema funkcionalnoj skupini)**

- **1. Kationski izmjenjivači**
- **Izmjenjuju pozitivne ione kao što su Na^+, Ca^{2+}, K^+ ili Mg^{2+}, a dijele se na jako i slabo kisele, ovisno o stupnju aciditeta.**
- ***A) Jako kiseli kationski izmjenjivači***
- **Imaju sulfonske kisele grupe ($-SO_3H$) kao grupe izmjene koja je vezana na benzenski dio stiren-DVB kopolimera.**
- **$-SO_3H$ disocira tako jako da joj ne smeta čak ni kisela sredina pa su reakcije ionske izmjene moguće u lužnatom, neutralnom kao i u kiselom području.**
  - $R\text{-}SO_3H + NaCl \rightleftarrows R\text{-}SO_3Na + HCl$
  - $2R\text{-}SO_3H + CaCl_2 \rightleftarrows (R\text{-}SO_3)_2Ca + 2HCl$
  - $R\text{-}SO_3H + NaOH \rightleftarrows R\text{-}SO_3Na + H_2O$.
- **Kada se H^+ ioni izmijene, izmjenjivač se mora regenerirati u svoj početni oblik s vodenom otopinom HCl ili H_2SO_4 .**
  - $R\text{-}SO_3Na + HCl \rightleftarrows R\text{-}SO_3H + NaCl$
  - $2R\text{-}SO_3Na + H_2SO_4 \rightleftarrows 2R\text{-}SO_3H + Na_2SO_4$
- **Jako kiseli izmjenjivači se teško regeneriraju zbog njihovog jakog aciditeta te je potrebno više otopine za regeneraciju nego li to zahtijeva teorijski kapacitet izmjene.**

- ***B) Slabo kiseli kationski izmjenjivači***
- **Karboksilna grupa –COOH koja je slabo kisela, ne disocira u kiselim otopinama pa nema svojstvo ionske izmjene.**
- **Ionska izmjena može biti izvedena u bazama kao što je NaOH ili solima kao što je $NaHCO_3$ prema jednadžbama.**
  - $R\text{-}COOH + NaOH \rightleftarrows R\text{-}COONa + H_2O$
  - $R\text{-}COOH + NaHCO_3 \rightleftarrows R\text{-}COONa + H_2O + CO_2$.
- **Selektivnost slabo kiselih kationskih izmjenjivača respektirajući različite katione veća je od jako kiselih kationskih izmjenjivača.**
- **Međutim jako je različita u selektivnost H^+ iona koji ima prednost prema bilo kojem drugom jednovalentnom ionu.**
- **Ovi se izmjenjivači lako regeneriraju u H-oblik.**
- **Jako kiseli kationski izmjenjivači mogu izmjenjivati katione svih soli i zato se često koriste, no regeneracija im je otežana.**
- **Slabo kiseli kationski izmjenjivači hidroliziraju tako da se mogu upotrijebiti u ograničenom pH području (pH>4!), ekonomičniji su jer se mogu regenerirati regenerirajućim efluentom iza jako kiselog kationskog izmjenjivača, tj. oba se regeneriraju istim regeneratorom.**
- **Daljnja manjkavost slabo kiselih kationskih izmjenjivača je brzo povećanje volumena koje se javlja kad prelaze iz H-oblika u drugi ionski oblik, neki čak udvostruče svoj volumen.**

- **2. Anionski ionski izmjenjivači**

- **Izmjenjuju anione kao što su Cl^-, SO_4^{2-}, a klasificirani su na jako i slabo bazične.**
- ***A) Jako bazični anionski izmjenjivači***
- **Imaju kvarternu amonijevu grupu ($\equiv N^+$) kao grupu izmjene, a disociraju kao jake baze poput NaOH ili KOH te pokazuju jaku bazičnost čak i u lužnatim otopinama.**
- **Dok su mineralne kiseline adsorbirane, izmjenjivači mogu izmjenjivati neutralne soli i mogu vezati ione iz slabih kiselina (H_4SiO_4 i H_2CO_3)- svojstvo izmjene kroz cijelo pH područje.**
- **R-N•OH+NaCl⇄ R-N•Cl+NaOH**
- **R-N•OH+HCl⇄ R-N•Cl+H_2O.**
- **Jako bazični anionski izmjenjivači obično se regeneriraju vodenom otopinom NaOH.**
- **R-N•Cl+NaOH ⇄ R-N•OH+NaCl**
- **Jako bazični anionski izmjenjivači teško se regeneriraju zbog svoje jake bazičnosti, zahtijevaju više regeneracijskog sredstva nego što je njihov teoretski kapacitet izmjene.**
- **2 grupe: Tip I - s trimetilamonijskom grupom $R\text{-}N^+(CH_3)_3$**
  - **Tip II- s dimetiamonijskom grupom $R\text{-}N^+(CH_3)_2{\cdot}CH_2\text{-}CH_2OH$**
- **Oba su tipa jako bazična, ali kako je bazičnost tipa II nešto manja, lakše ga je regenerirati, dakle ima visoku regeneracijsku efikasnost ali mu je kemijska stabilnost nešto slabija.**

- ***B) Slabo bazični anionski izmjenjivači***
- **To su izmjenjivači s primarno- tercijarnim amino grupama $-NR_2$.**
- **Mogu imati jednostavne grupe izmjene, npr. tercijarne amino grupe ili miješane dvije ili više amino grupe.**
- **Kako je amino grupa slabo bazična, ne disocira u alkalnoj otopini pa tu nema ionske izmjene.**
- **Ovi se izmjenjivači prije svega koriste za ionsku izmjenu mineralnih kiselina HCl ili H_2SO_4 ili pak soli NH_4Cl, ali ne i za NaCl ili pak Na_2SO_4.**
- **$R\text{-}NH_2 + HCl \rightleftarrows R\text{-}NH_3Cl$**
- **$R\text{-}NH_2 + NH_4Cl \rightleftarrows R\text{-}NH_3Cl + NH_3$.**
- **Lako se regeneriraju zbog slabe bazičnosti ne samo s NaOH već i s Na_2CO_3 i NH_3.**
- **Usprkos lakoći njihove regeneracije, nedostatak je da se vezani ioni eluiraju. To se događa ako je regeneracijska razina preniska i neregenerirani dio izmjenjivača zaostao na dnu kolone.**
- **Eluirani ioni smanjuju čistoću vode.**
- **Ako je poželjna visoka čistoća, regeneracijski nivo mora biti podešen tako da bude iznad kapaciteta izmjene.**
- **Kapacitet izmjene slabo bazičnih izmjenjivača je u vezi s koncentracijom iona ulazne vode te što je pH ulazne vode niži (kiseliji) to je bolja disocijacija grupe izmjene i veći kapacitet izmjene.**

- **Porozni ionski izmjenjivači**

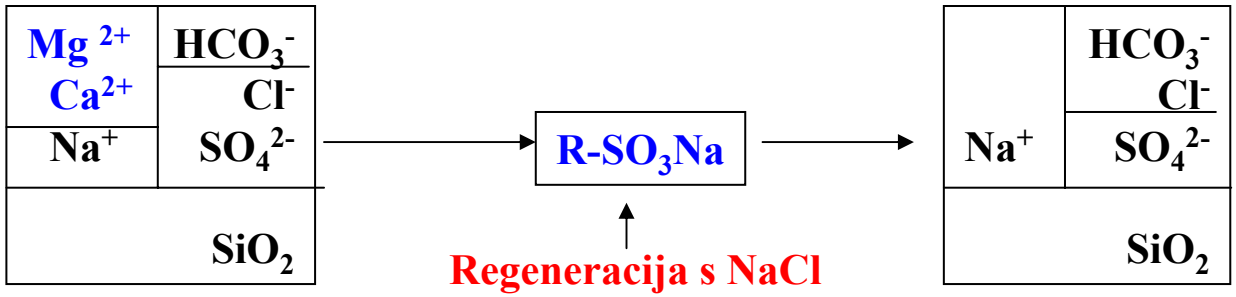
- **Nastaju specijalnim metodama polimerizacije stirena i DVB, kemijska im je struktura identična onoj gel tipa, ali matrica kopolimera sadrži velik broj makropora pa imaju daleko veću površinu nego gel-tip koji sadrži samo mikropore.**
- **Kada ioni difundiraju u pore izmjenjivača odvija se ionska izmjena.**
- **U suhom stanju ili u nepolarnim otapalima mikropore se stisnu i izgube te se ionska izmjena u takvom stanju može realizirati samo na površini izmjenjivača. Zbog te svoje male površine ionske izmjene ionski izmjenjivači gel tipa gube svoju praktičnu važnost u takvim uvjetima rada.**
- **Za razliku od njih, porozni ionski izmjenjivači ne gube makropore u nepolarnom otapalu i zbog svoje velike površine ionska izmjena se izvodi vrlo efikasno.**
- **Osim toga u usporedbi s gel tipom, visokoporozni tip ima brži stupanj reakcije, superiorna dekoloracijska svojstva, dobar otpor prema organskoj kontaminaciji, visok stupanj bubrenja i snagu kontrakcije.**
- **Pošto makropore sadrže vlagu, ioni imaju nešto niži kapacitet izmjene nego gel tip izmjenjivača istog stupnja umreženja.**

- **Razlike između poroznog i gel-tipa ionskog izmjenjivača**
  - **1) Veći sadržaj vlage u poroznom tipu**
  - **2) Kapacitet izmjene po jedinici volumena manji u poroznom tipu**
  - **3) Kapacitet izmjene po jedinici težine isti ili nešto viši za porozni tip**
  - **4) Dekolorirajuća svojstva –imaju veliku aktivnu površinu što pospješuje svojstvo obezbojenja**
  - **5) Otporniji na organsku kontaminaciju zbog velike aktivne površine**
  - **6) Bubrenje i snaga kontrakcije bolji- makropore djeluju kao jastuk protiv naglih promjena volumena.**

- **OBRADA VODA IONSKIM IZMJENJIVAČIMA**

- **Prirodna voda nije nikada kemijski čista, već sadrži velik broj otopljenih tvari ili nečistoća u obliku iona koji se jednostavno mogu ukloniti pomoću ionskih izmjenjivača.**
- **Prirodna voda sadrži katione kao što su Na^+, Ca^{2+}, K^+ ili Mg^{2+} te anione SO_4^{2-},Cl^-, HCO_3, SiO_2, u izvjesnim slučajevima Fe^{2+}i Mn^{2+} te čitav niz i drugih specija.**
- **Ti ioni održavaju stanje električne neutralnosti u vodi.**
- **SiO_2 je često nazočan u posebnim oblicima.**

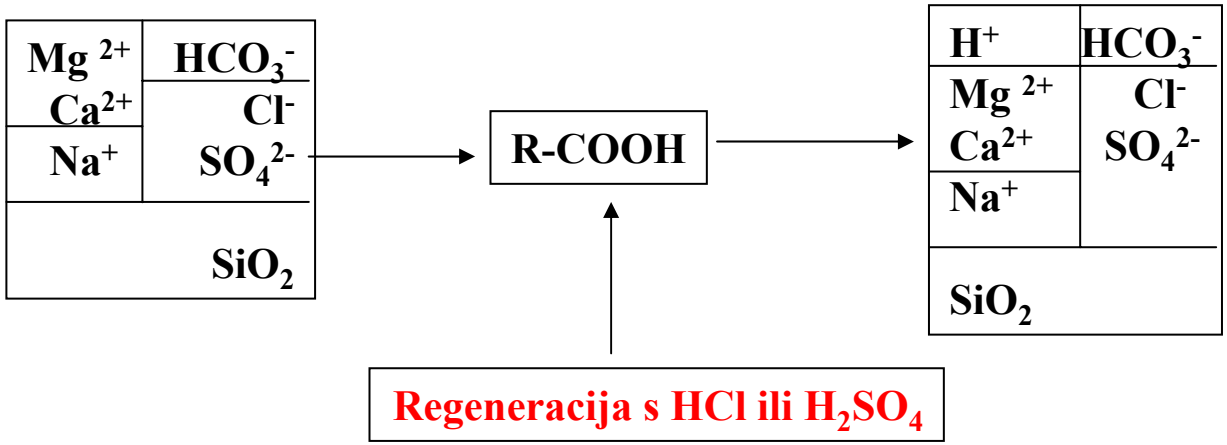
- ***1. Obrada prirodne vode ionskim izmjenjivačima***
- **Jako kiseli kationski izmjenjivač u Na obliku:**



- $2R\text{-}SO_3Na + CaCl_2 \rightleftarrows (R\text{-}SO_3)_2Ca + 2NaCl$

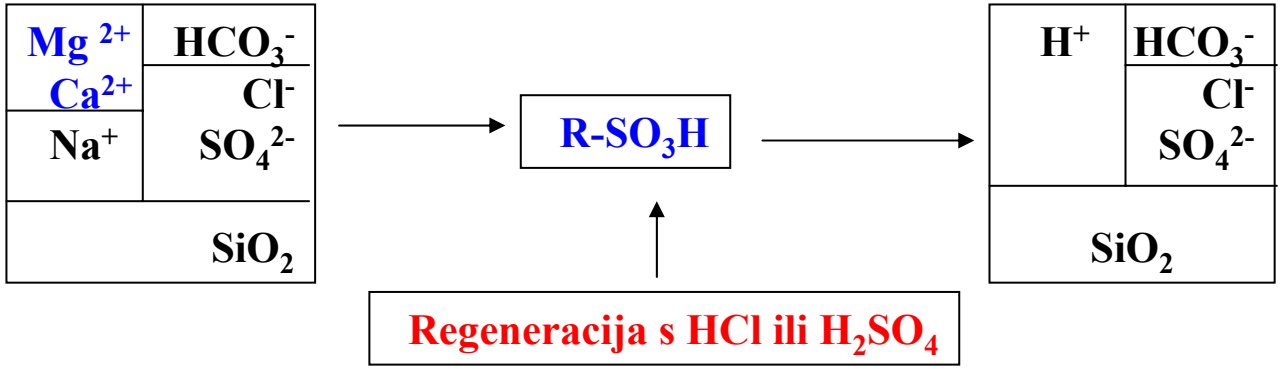
- **Tako se sve komponente odgovorne za tvrdoću vode (Ca^{2+} i Mg^{2+}) uklanjaju i dobije se meka voda.**

- *2) Obrada vvode sa slabo kiselim kationskim izmjenjivačem u H-obliku*
- **Ne može ukloniti neutralnu tvrdoću vode kao što je $CaCl_2$, iako ioni mogu ukloniti bikarbonate kao npr. $Ca(HCO_3)_2$.**



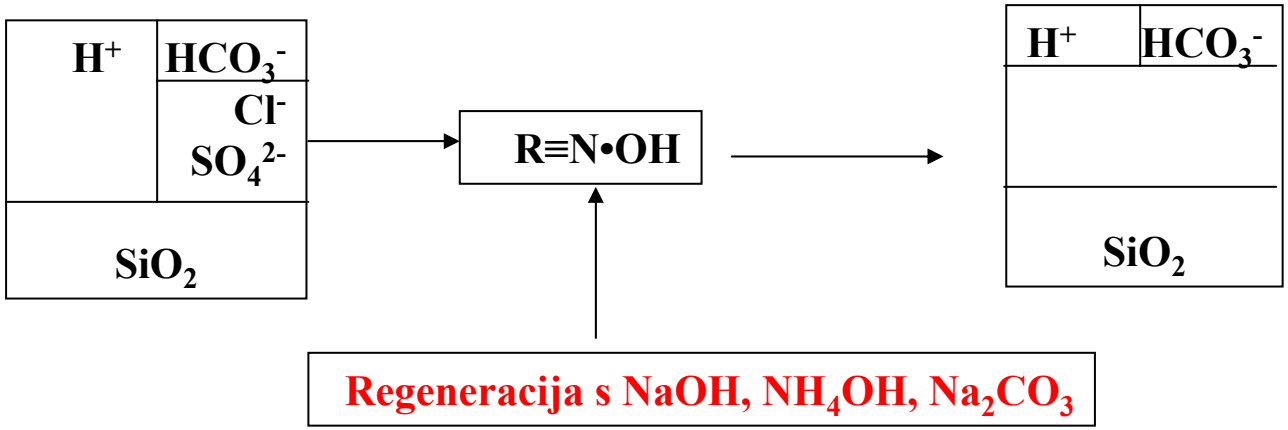
- **Dakle, slabo kiseli kationski izmjenjivači ne upotrebljavaju se sami već uvijek u kombinaciji s jako kiselim kationskim izmjenjivačima.**
- **To je također efikasna metoda kada su HCO_3^-, Ca^{2+} i Mg^{2+} ioni prisutni u velikim količinama u prirodnoj vodi.**

- *3. Obrada vode s jako kationskim izmjenjivačem u H-obliku*
- **Svi kationi u vodi izmjene se s H^+ ionima smole te se dobije kisela voda oslobođena od metalnih iona koja se ne može upotrijebiti kao procesna voda te se mora obraditi sa smolom anionske skupine!**



- $R\text{-}SO_3H + NaCl \rightleftarrows R\text{-}SO_3Na + HCl$

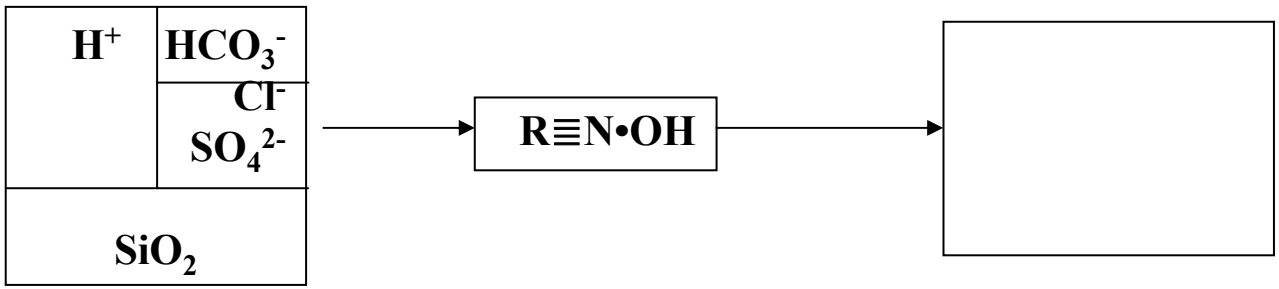
- *4) Obrada dekationizirane vode sa slabo bazičnim anionskim izmjenjivačem u OH-obliku*



  - **R-NH•OH + HCl ⇄ R-NHCl + H_2O**
  - **R-NH•OH + $2H_2SiO_3$ nema reakcije**

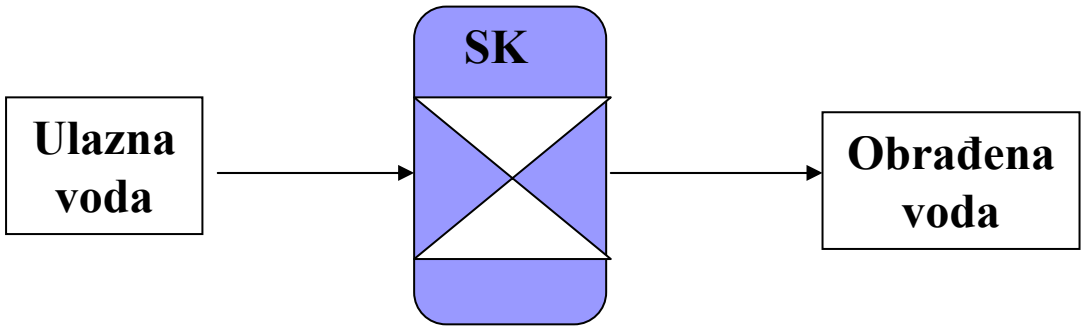
- **Ovdje slabo bazični anionski izmjenjivač ne može ukloniti SiO_2 pa se ni oni ne upotrebljavaju sami već u kombinaciji s jako bazičnim anionskim izmjenjivačima**

- *5. Obrada dekationizirane vode s jako bazičnim anionskim izmjenjivačem*
- **Obrađena voda iza jako kiselog kationskog izmjenjivača propušta se kroz jako bazičnio anionski izmjenjivač i u tom se procesu izmjenjuju slabo kisele komponente kao SiO_2 te se napokon dobije deionizirana voda**



- $R\text{-}N\bullet OH + HCl \rightleftarrows R\text{-}NCl + H_2O$
- $R\text{-}NH\bullet OH + H_2SiO_3 \rightleftarrows R\text{-}N\bullet HSiO_3 + H_2O$

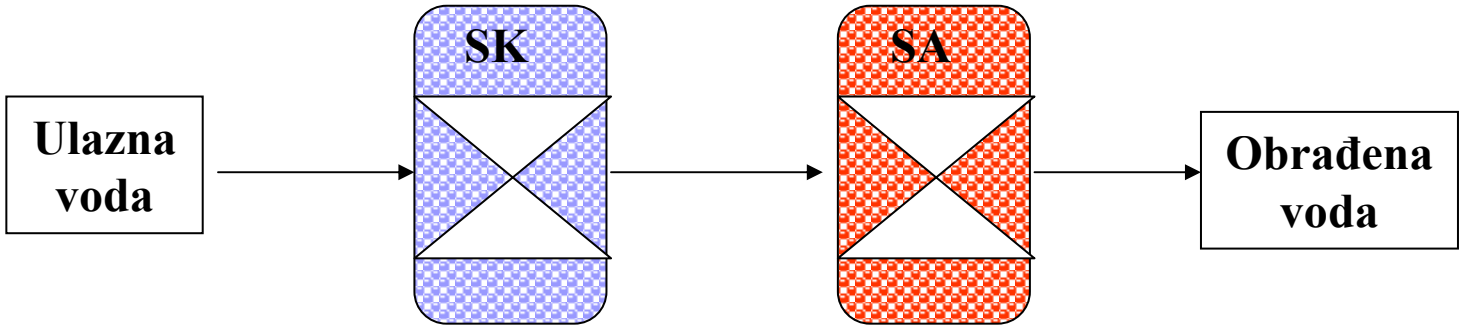
- **SUSTAVI ZA OBRADBU VODA**
- **Aktualne metode koje se upotrebljavaju za tretman prirodne vode ionskim izmjenjivačima razlikuju se ovisno o kvaliteti tražene vode, kvantitativnom i kvalitativnom sastavu vode (izmjenjivim ionima) koja se obrađuje te o količini tražene vode.**
- ***1. Sustav s jednom kolonom-***
- **Predstavlja kolonu za omekšavanje tvrde vode pomoću jako kiselog kationskog izmjenjivača u Na-obliku**



- **SK-jako kiseli kationski izmjenjivač u H obliku**

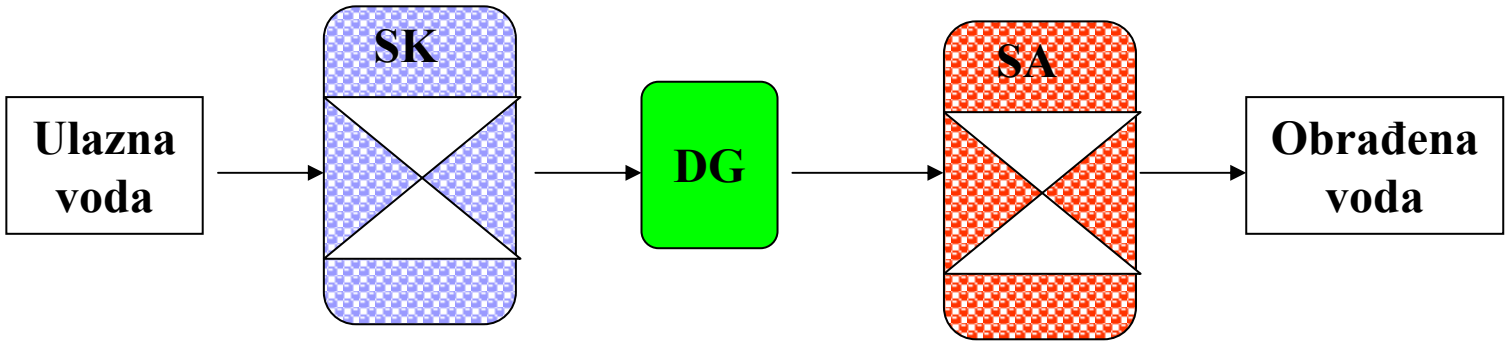
- *2. Sustav s 2 kolone*

- **Ovim načinom prirodna voda je već obrađena s jako kiselim kationskim izmjenjivačem i u koloni s jako bazičnim anionskim izmjenjivačem, spojeni u seriju.**
- **Ovakva se obradba rabi u malim postrojenjima za demineralizaciju vode**



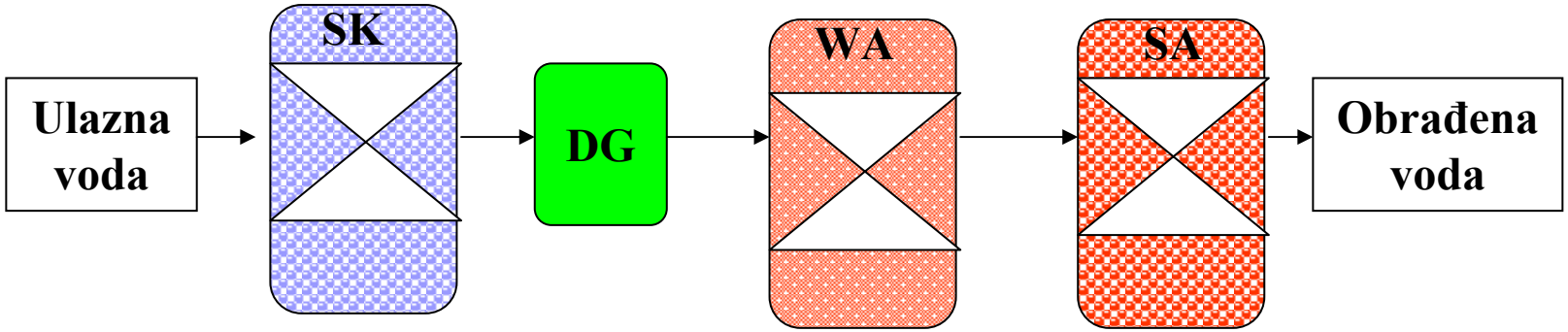
- **SA-jako bazični anionski izmjenjivač u OH obliku**

- *3. Sustav s 3 kolone*



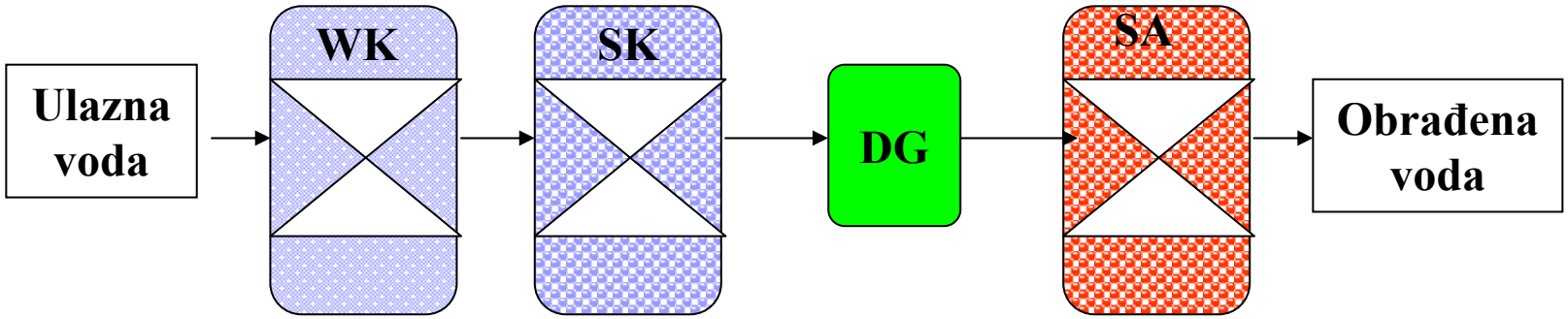
- **DG-otplinjač**
- **Baza postrojenja za proizvodnju deionizirane vode.**
- **Najčešći tip sustava za obradbu voda i obuhvaća otplinjač, DG umetnut između jako kiselog kationskog i jako bazičnog anionskog izmjenjivača.**
- **U otplinjaču ugljična kiselina u dodiru s zrakom prelazi u plin i odlazi u atmosferu**
  - $H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O$
- **Postupkom otplinjavanja H_2CO_3 smanjuje se opterećenje jako bazičnog anionskog izmjenjivača i potrebnog sredstva za regeneraciju.**

- *4. Sustav s 4 kolone*



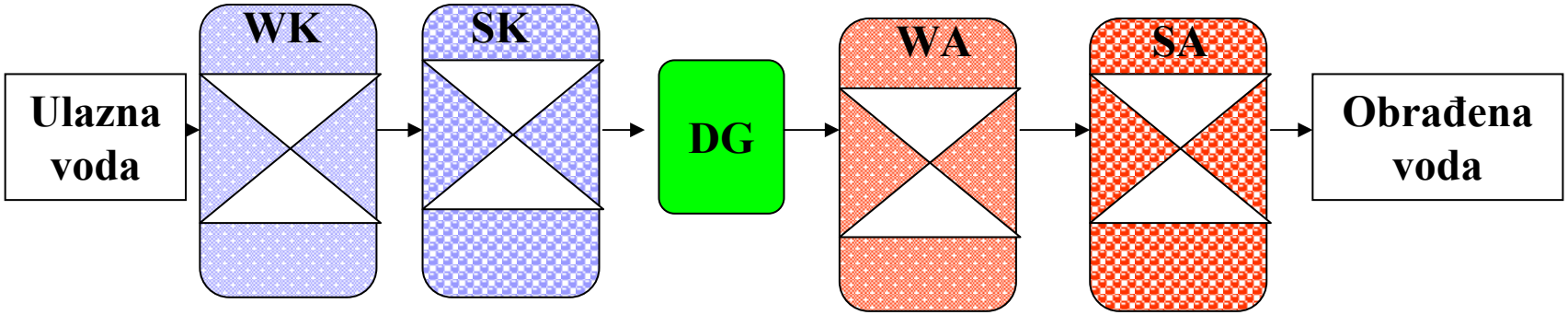
- **Slučaj kada je ulazna voda opterećena velikom količinom mineralnih kiselina.**
- **Slabo bazični anionski izmjenjivač, WA, umetnut je kako bi reducirao količinu tih kiselina i time smanjio opterećenje jako bazičnog anionskog izmjenjivača, SA.**
- **U toj kombinaciji regeneracija je izvedena iz jako bazičnog anionskog u slabo bazični anionski izmjenjivač te se slabo bazični anionski izmjenjivač regenerira potrošnjom regenerata iz jako bazičnog anionskog izmjenjivača.**
- **Time se smanjuju troškovi regeneracije.**

- ***b) Sustav s 4 kolone kada prirodna voda sadrži veliku količinu HCO_3^- iona i značajnu količinu soli kao što je Ca^{2+} i Mg^{2+}***



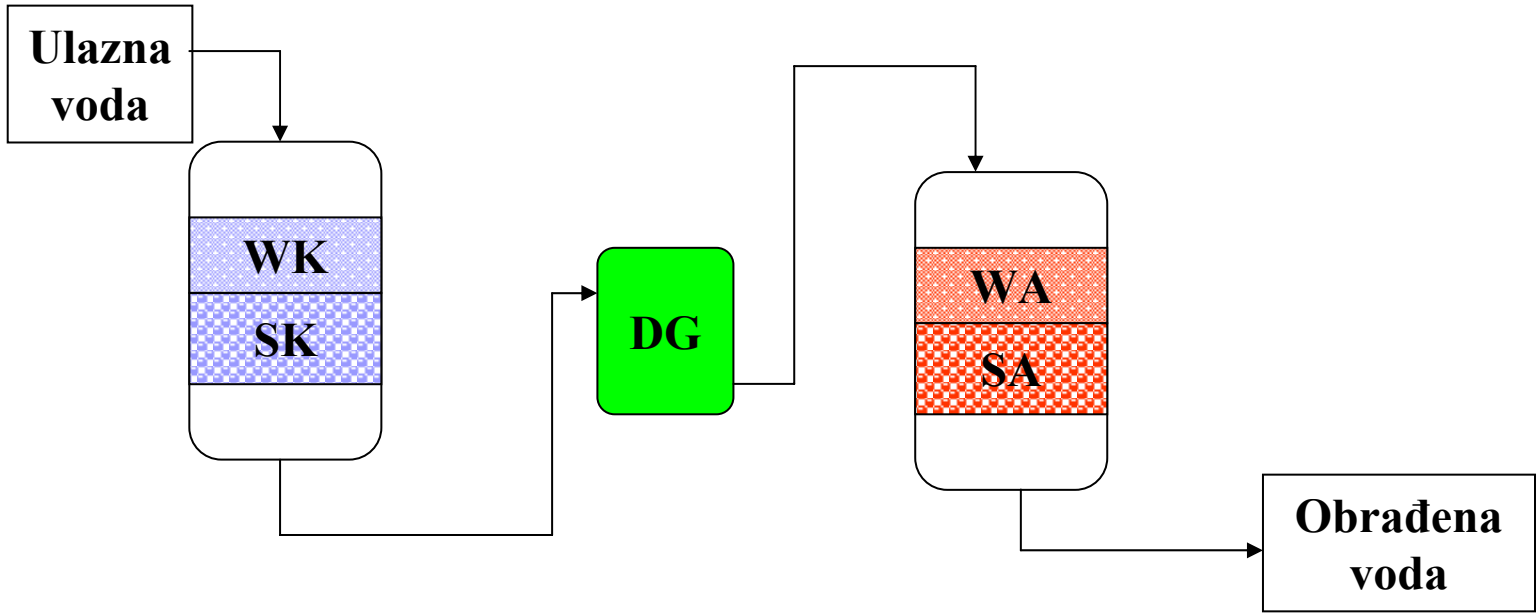
- **WK- slabo kiseli kationski izmjenjivač, uklanja Ca^{2+} i Mg^{2+} što je stehiometrijski ekvivalent HCO_3^- te ima visok regeneracijski efekt, dakle može biti regeneriran potrošnjom regenerata iz jako kiselog kationskog izmjenjivača i troškovi regeneracije mogu biti smanjeni kao u prethodnom slučaju.**

- *4. Sustav s 5 kolona*



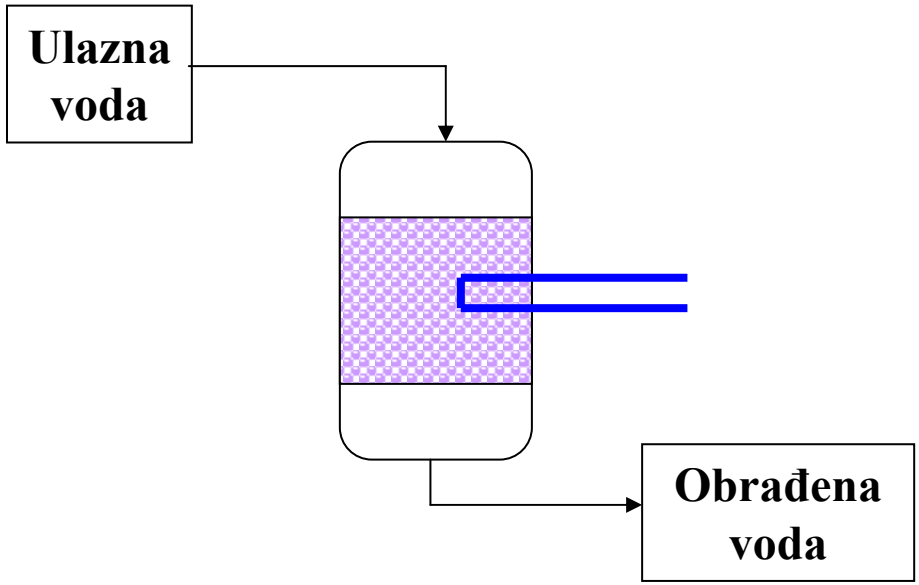
- **Pogodan za obradbu vode s velikim opterećenjem HCO_3^-, tvrdoćom i ukupnim ionima.**
- **Podijeljen je na dva stadija i regeneracija se odvija od drugog do prvog stadija za oba kationska i anionska izmjenjivača.**

- **6. Višeslojni sustav**



- **Slabo kiseli, WK, i jako kiseli, SK kationski izmjenjivači smješteni su u jednu kolonu, a slabo bazični i jako bazični anionski izmjenjivači u drugu kolonu.**
- **Zbog razlika u specifičnoj težini slabo kiselinski kationski izmjenjivač i slabo bazični anionski izmjenjivač smješteni su na vrhu kolone.**
- **Broj kolona je manji, konstrukcijski troškovi smanjeni.**
- **Sa stanovišta regeneracije mogu se očekivati bolji rezultati metodom protustrujne regeneracije.**

- *7. Miješani sustav*



- **To je sustav od jedne kolone u kojoj se nalaze jako kiseli kationski i jako bazični anionski izmjenjivač**
- **Koristi se za uklanjanje zaostalih malih količina soli, karbonatne kiseline ili silicijeve kiseline u demineraliziranoj vodi kada se traži visoko kvalitetna (čista) voda.**
- **Uklanja i tragove preostalih iona iz vode i održava konstantnu pH vrijednost izlazne vode.**
- **Može se upotrijebiti i izravno kao radni izmjenjivač (npr. u laboratoriju za dobivanje demineralizirane vode u analitičke svrhe ako tvrdoća ulazne vode nije visoka.**

- **Prije pristupanja regeneraciji kationska i anionska masa se međusobno odvoje propuštanjem vode odozdo prema gore (razlika u specifičnoj težini, kationski izmjenjivač je teži i smješta se dolje).**
- **Regeneracija s 5% otopinom NaOH vrši se odozgo prema dolje, a 6% HCl se propušta kroz cjevovod koji je ugrađen na graničnoj zoni između obiju masa.**
- **Ispiranje se vrši demineraliziranom vodom.**

- **METODE REGENERACIJE**

- ***1. Istosmjerna regeneracija***
- **Česta metoda, voda za obradbu (influent) i regenerat teku kroz sustav u istom smjeru.**
- **Općenito, voda teče od vrha prema dnu kolone i regenerat prolazi u istom smjeru.**
- **Konstrukcija kolone i rukovanje su jednostavni, cijena nije visoka.**
- **S druge strane, regenerirana smola nastoji ostati na dnu kolone i usputno utječe na kakvoću tretirane vode, a to se sprječava velikom količinom regenerata, što iziskuje veće troškove.**

- **2. Protustrujna regeneracija**
- **Ulazna voda i regenerat prolaze suprotnim smjerovima.**
- **Vodi može biti dopušteno protjecanje s vrha prema dnu kolone, a regenerat prolazi od dna prema vrhu (ili obrnuto).**
- **Kod ove metode protustrujnog protoka izmjenjivač na izlazu obrađene vode skoro je kompletno regeneriran malom količinom regenerata- time je dobivena kakvoća vode daleko bolja nego u slučaju istosmjerne regeneracije.**

- ***Prednosti protustrujne regeneracije:***
  - **- potpunija ionska izmjena**
  - **- manji proboj iona**
  - **- bolje iskorištenje regenerata**
  - **- manja potrošnja vode pri ispiranju**
  - **- kod primjene u tehnologiji otpadnih voda, prednost u dobivenom jako koncentriranom eluatu**
  - **- rahljenje mase- izjednači se sastav izmjenjivača jer se kod ionske izmjene veća zrnca zbiju na dnu, a na vrhu ostanu čestice smole manjeg promjera.**

4. Membranski separacijski procesi obradbe voda

- **60-tih g. 20. st. započinje razvoj sintetičkih asimetričnih membrana, a njihova intenzivna primjena u procesima obradbe voda započinje 70-tih godina 20. st.**

- **Membranske tehnologije danas su predmet iznimno značajnog i golemog znanstvenog istraživanja i razvoja (na globalnoj razini), komercijalno su sve aktivnije i potpuno, u punom mjerilu primjenjive.**

- **Membranski procesi-nove tehnologije obradbe voda sve više zamjenjuju klasične, konvencionalne postupke.**

- **Izniman interes za primjenom membrana i membranskih tehnologija na globalnoj razini pripisuje se prije svega:**

- **1. sve strožoj *zakonskoj regulativi* koja zahtijeva bolje načine obradbe vode namijenjenih piću ili bolji način obradbe otpadnih voda (time se npr. izbjegava stvaranje trihalometana kao nusproizvoda pri klasičnoj dezinfekciji voda s velikim dozama klora, MDK(THM)<50µg L^{-1}) te propisuje sve manje dopuštene koncentracije petrokemikalija i ostalih organskih spojeva, teških metala, pesticida, tzv. MDK vrijednosti)**

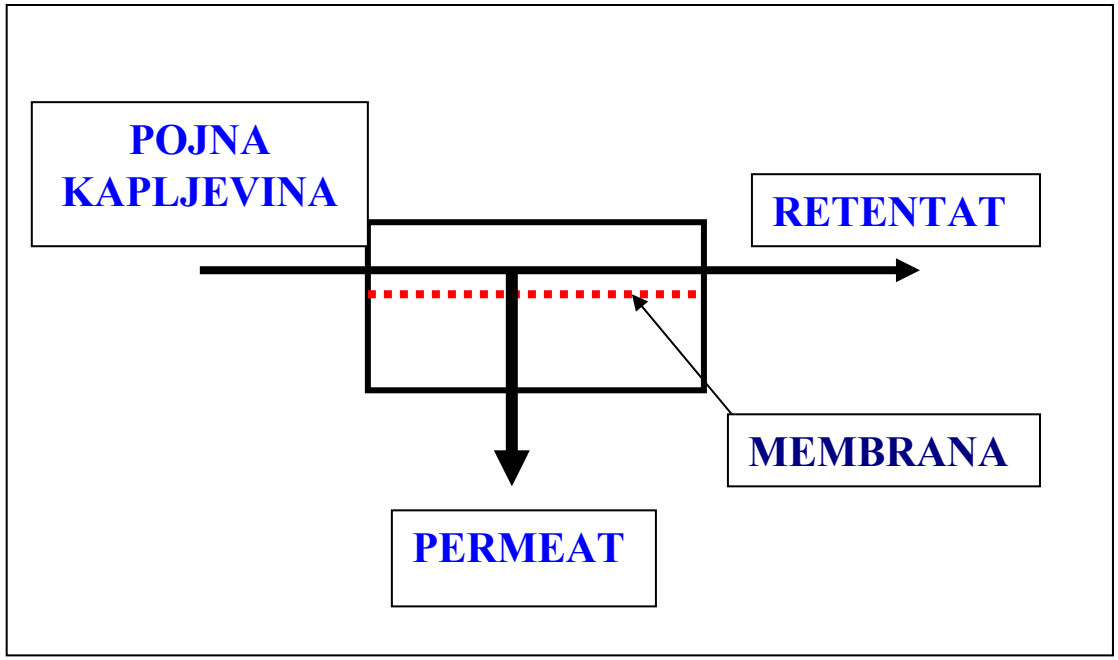
- ***2. povećanoj potražnji vode* uz eksploataciju vodenih resursa niske kvalitete što zahtijeva složeniju obradbu (membranski procesi sve više imaju ključnu ulogu u rješavanju problema oskudice vode bilo da je riječ o sušnim područjima, područjima izrazito slanih vodenih resursa ili pak pri obradbi i ponovnoj uporabi otpadnih voda koje su rezultat loše izabranih tehnologija i općom ljudskom nebrigom o zaštiti okoliša; desalinacija morske i bočate vode)**

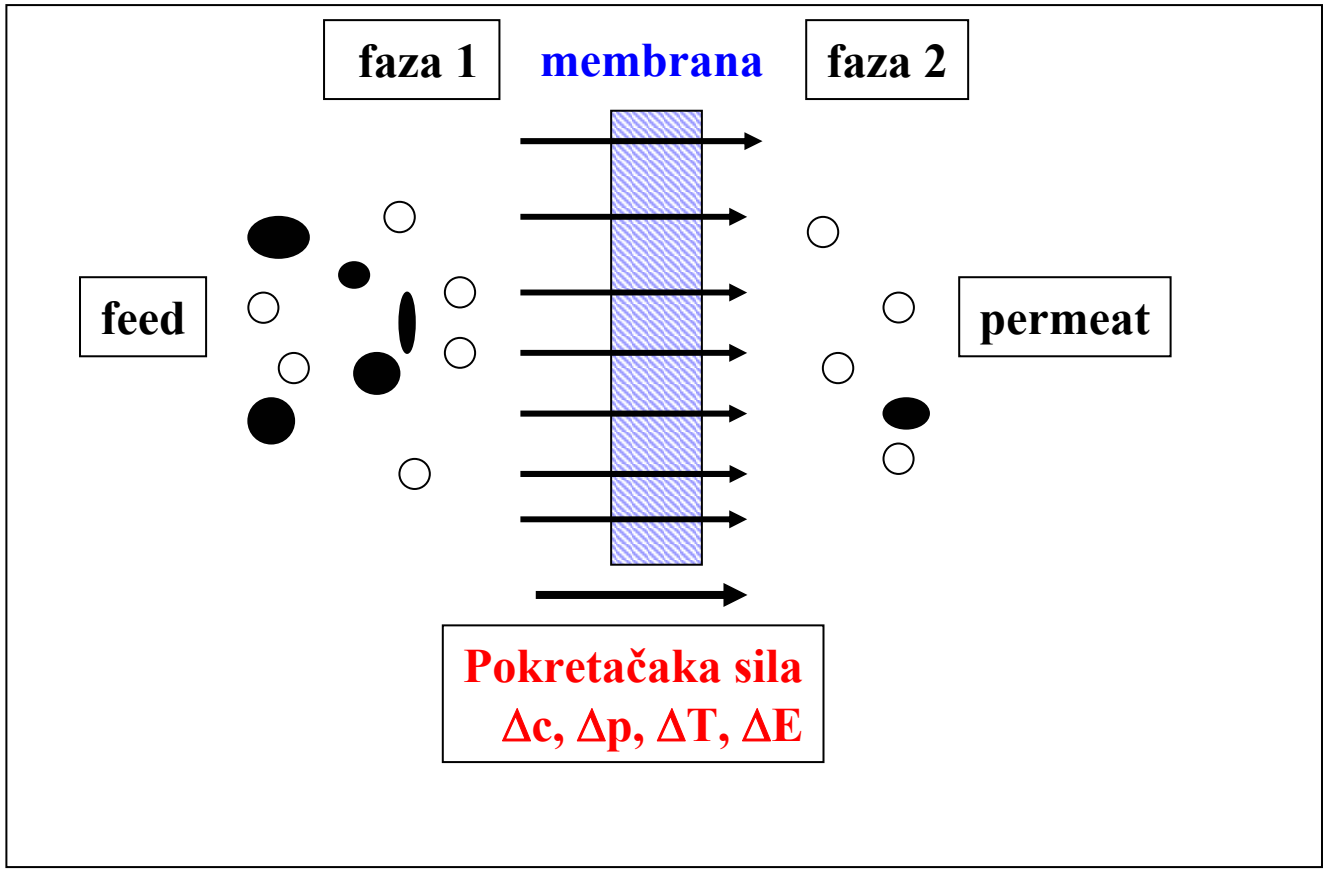
- ***3. tržištem vode* koje onda nameće i sve jači marketing membrana i membranskih tehnologija (danas u cijelom svijetu ima preko 100 velikih kompanija koje su povezane na ovaj ili onaj način s membranskom tehnologijom, od čega se 60-tak kompanija bavi proizvodnjom membrana i membranskih modula, dok su ostale uključene uglavnom kroz inženjerstvo i dizajn uređaja; oko 80% membranskog tržišta otpada na SAD i Europu, 10-tak% na Japan, ostalo na druga područja!**

- ***Prednosti mebranskih tehnologija su sljedeće:***
  - **1. Separacija se izvodi kontinuirano**
  - **2. Energetske potrebe ili troškovi su općenito manji**
  - **3. Membranski procesi se lako kombiniraju s drugim separacijskim procesima- hibridni procesi**
  - **4. Separacija se izvodi pod blagim uvjetima**
  - **5. Lakoća tzv. ‘’up scaling-a’’(prenošenja u veće mjerilo)**
  - **6. Membranska svojstva su varijabilna i mogu se podesiti**
  - **7. Nema potrebe za aditivima**

- ***Kao mane treba spomenuti:***
  - **1. koncentracijsku polarizaciju i membransko blokiranje**
  - **2. relativno kratki životni vijek membrana (do 7 god.)**
  - **3. niska selektivnost ili nizak fluks**
  - **4. up-scaling faktor je više-manje linearan.**

- **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, voda koja je sada jako koncentrirana).**





- **Shematski prikaz dvofaznog sustava razdvojenog membranom**

- **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,rijeđe pasivan, materijal!***
- **Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost da prenese jednu komponentu pojne smjese mnogo lakše nego ostale komponente.**
- **Performansa ili učinkovitost dane membrane određena je s dva važna parametra:**
  - **1. *Selektivnošću i***
  - **2. *Protokom* (ili fluksom ili brzinom permeacije, koji ima jedinicu ako se radi o volumnom fluksu: l m^{-2} s^{-1}; cm^3 cm^{-2} hr^{-1}; gal ft^{-2} day^{-1}; l m^{-2} hr^{-1};**
  - **l m^{-2} day^{-1}).**
- **Selektivnost membrane prema smjesi općenito se izražava pomoću dva parametra: faktorom zadržavanja ili retencije, *R* ili faktorom separacije, *α*.**

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

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

- **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 kao masena ili molarna koncentracija, a sastav smjese u molarnim, masenim ili volumnim udjelima.**
- **Membrane uz dobru *selektivnost* i što bolju *produktivnost* (permeabilnost) moraju imati:**
- ***- stabilna separacijska svojstva* pri dugotrajnoj primjeni (5-8 godina),**
- ***- mehaničku, kemijsku i biološku otpornost,***
- ***-slabu podložnost taloženju* koloidnih i suspendiranih tvari**
- ***- dostupnost cijenom*.**

- ***Klasifikacija membrane***
- **Permselektivne membrane mogu se klasificirati prema različitim kriterijima, a to su:**
  - **A) mehanizam separacije,**
  - **B) fizikalna morfologija i**
  - **C) 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:**

- ***1) separacija temeljena na velikoj razlici u veličini čestica i veličini pora membrane, tzv. efekt prosijavanja ("sieve " efekt)***

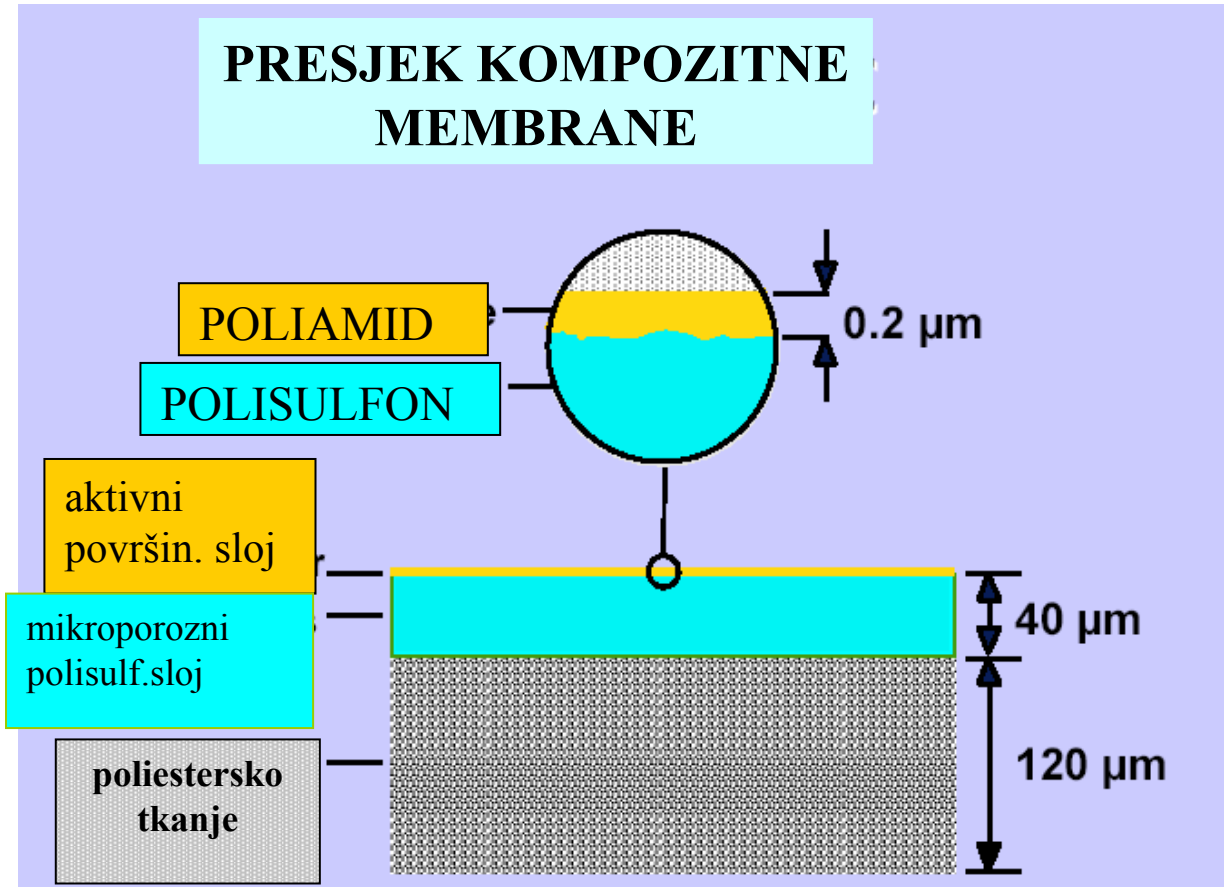
- **Ovdje je riječ o poroznim membranama koje mogu imati makropore čija je veličina >50 nm i nanopore (mezopore) veličine 2-50 nm.**
- **Operacije: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i dijaliza (DIA)**

- 2) *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.**

- *3) Separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati (elektrokemijski učinak).*
- **Pripadajuće membrane su električki nabijene membrane, tzv. ionsko izmjenjivačke membrane, a operacije 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 fiksan pozitivan ili negativan naboj.**
- **Membrane s fiksnim pozitivnim nabojem (npr. $-RN_3^+$) 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* (različite poroznosti po poprečnom presjeku membrane, tanki aktivni gornji sloj , tzv. skin i podloga znatno veće poroznost, "supporting sublayer").**
- **- *Izotropne membrane* –jednake poroznosti po cijelom presjeku.**

- ***Anizotropne :***
- **-asimetrične membrane (od jednog materijala)**
- **-sastavljene (kompozitne)**


PRESJEK KOMPOZITNE MEMBRANE
POLIAMID
POLISULFON
0.2 µm
aktivni površin. sloj
mikroporozni polisulf.sloj
40 µm
poliestersko tkanje
120 µm

3. Klasifikacija membrana prema kemijskoj prirodi

- - *Organske-polimerne-* **dominiraju- praktično može biti upotrijebljen bilo koji polimer:**
- **-celuloza i njezini derivati**
- **-aromatski poliamidi (hidrofilni karakter)-izvrsna permselektivna svojstva, bolja termička i kemijska svojstva i bolja hidrolitička stabilnost od celuloznih estera, ali jako osjetljive na klor i okidativnu degradaciju**
- **-poliakrilnitril (PAN)- UF i hemodijaliza**
- **-polisulfon (PSf) i polietersulfon (PES)-hidrofobne, UF, sklone adsorpciji, dobrih kem., meh. i term. Svojstava**
- **Politetraflouretilen (PTFE), poliviniliden flourid (PVDF), polietilen (PE), polikarbonat (PC), izotaktički polipropilen (PP)**
- **-** *Anorganske-* **najvećim dijelom keramičke**
- **Oksidi, nitridi i karbidi Al, Zr i Ti)**
- **Primjenjuju se za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama (došlo bi do otapanja polimernog materijala od kojeg je membrana napravljena**

4. Klasifikacija membrana prema geometriji

- **Membrane se danas proizvode u dvije forme:**
- **a)** ***"flat" membrane*** **(plosnate, u obliku plahte) i**
- **b)** ***cilindrične*****: cijevne(2r >mm) i kao**
- **šupljikava vlakanca tzv. "hollow fibers" (2r <3 mm)**

- **Prema načinu priprave razlikujemo četiri tipa RO/NF membrana:**
  - **a) asimetrične (tzv. Loeb-Sourirajanove) membrane;**
  - **b) sastavljene membrane;**
  - **c) dinamički formirane membrane i**
  - **d) membrane u obliku šupljih vlakana.**
- **a) *Asimetrične membrane* prvi su pripravili Loeb i Sourirajan 1960. iz sekundarnog celuloznog acetata te su uspješno primijenjene u postupku reverzne osmoze. Način priprave 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 pripravljenih membrana ovise o termodinamičkim i strukturnim karakteristikama polazne polimerne otopine, o kinetičkim učincima tijekom postupka priprave te o površinskim učincima na površini sloja polimerne otopine pri njezinoj pretvorbi 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 priprave 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 priprave 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.**

- **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.**

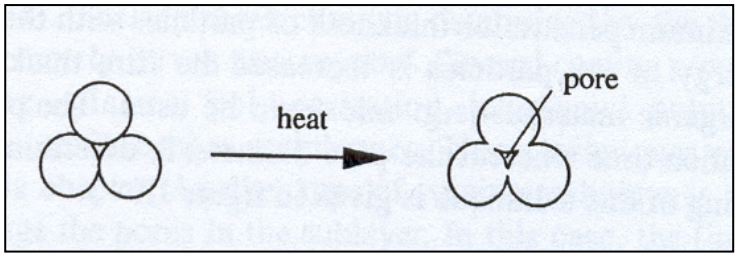
- **b) *Sastavljene membrane* konačnom su strukturom vrlo slične Loeb-Sourirajanovom tipu asimetričnih membrana, jer se također sastoje od dva strukturno različita sloja.**
- **Bitna je razlika u tome da su ti slojevi kod sastavljenih membrana od različitih materijala, koji su posebno pripravljeni pa zatim naneseni jedan na drugi, ili je na potpornom i poroznom sloju naknadnim kemijskim reakcijama pripravljen 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 priprave 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).**

- **c) *Dinamički formirane membrane* pripravljaju 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 dodatci u takvim uvjetima priprave 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 priprave membrana su relativno visoki protoci permeata i mogućnost "in situ" formiranja i regeneracije membrane, a nedostatak je nezadovoljavajući koeficijent zadržavanja.**

- **d) *Membrane u obliku šupljih vlakana* pripravljaju 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 začepljenje aktivne površine, zbog čega reverzno osmotski uređaji zahtijevaju specijalnu predobradbu ulazne vode.**

- **Najvažnije tehnike priprave sintetskih membrana**
- **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 priprave membrane, morfolologija membrane i primjenjeni 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 (sintering)**
  - **‘’Streching’’**
  - **‘’Track-etching’’**
  - **Fazna inverzija**
  - **Sol-gel proces**
  - **Depozicija pare**
  - **Nanošenje tankog filma (solution coating)**

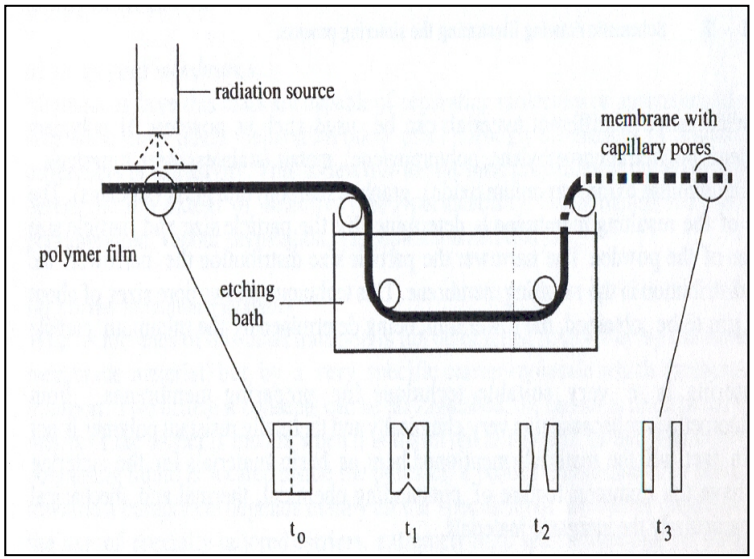
- ***a) Sinteriranje*** **–jednostavna tehnika koja omogućava dobivanje poroznih membrana iz organskih i anorganskih materijala kompresijom praška, koji se sastoji od čestica određenih veličina, i njihovim okrupnjavanjem pri povišenim temperaturama bez taljenja.**
- **Temperature ovise o materijalu, a tijekom sinteriranja granice između kontaktirajućih čestica nestaju.**
- **Rabe se različiti materijali, tj. prašci: polietilen, politetrafluoroetilen, poliprpoilen, 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.**



Slika: shematski prikaz procesa sinteriranja

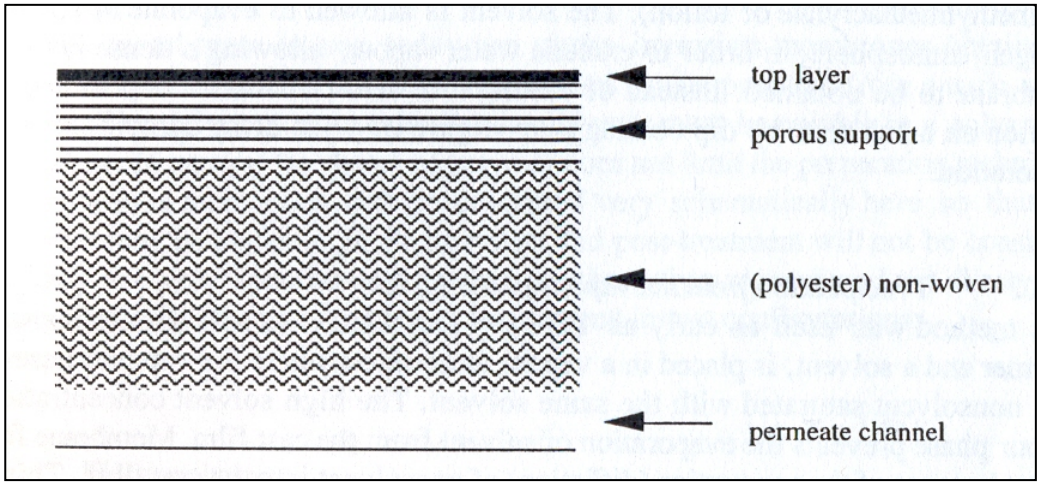
- **Sinteriranjem se pripravljaju isključivo membrane za mikrofiltraciju.**

- *Stretching*
- **Tom se metodom ekstrudirani film ili folija, načinjeni isključivo od djelomično kristaliničnog polimernog materijala (politetrafluoroetilen, polipropilen, polietilen) podvrgavaju 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.**
- *Metoda urezivanja pukotina (track-etching)*
- **Ovom se metodom dobiva najjednoistavnija geometrija pora-paralelno cilindrične pore uniformnih dimenzija veličine 0,02-10 µm, ali je površinska poroznost svega 10%.**



Slika: Shematski prikaz priprave poroznih membrana 'track-etching' tehnikom- film ili folija (polikarbonat) je podvrgnut visokim energijama radijacije čestica okomito na film, čestice oštećuju strukturu polimerne matrice i stvaraju pukotine, trake. Film se dalje uranja u kupelj s kiselinom ili bazom gdje se polimerni materijal dalje urezuje duž tih traka formirajući jednolike cilindrične pore

- *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 maksimalnio 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.**



Slika: shematski prikaz kompozitne membrane

- ***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 u dva tekuća stanja pri čemu u jednom trenutku procesa jedna tekuća faza (faza koncentriranijeg polimera) očvrsne te se stvara čvrsta matrica.**
- **Kontroliranjem inicijalnog stupnja faznog prijelaza, kontrolira se membranska morfologija, tj. mogu se pripraviti 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 treba karakterizirati da se utvrdi za koje se određene separacije ili vrste separacija mogu upotrijebiti.**
- **Već mala promjena u jednom od parametara priprave membrane može izmijeniti strukturu (površinski aktivni sloj) te drastično utjecati na membransku performansu.**
- **Reproducibilnost je čest problem.**
- **Membranska karakterizacija je nužna za povezivanje strukturalnih 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 na ultrafiltracijske membrane pri čemu su makropore >50 nm, a mezo pore: 2 nm<veličina pore<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.**

- ***Karakterizacija mikrofiltracijskih membrana***

- **Mikrofiltracijske membrane imaju pore veličine 0,1-10 µm, a karakteriziraju se:**
  - ***Pretražnom transmisijskom elektronskom mikroskopijom* (scanning and transmission electron microscopy, SEM TEM)-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 elektronsko pretraživanje ne utječe na stvarnu poroznu strukturu.**
  - ***Metodom mjerenja tlaka mjehurića (bubble-point)-* mjeri se tlak pri kojem se pojavljuju mjehurići plina koji izlaze iz membrane namoćene 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.**

- ***Porometrijski pomoću intruzije žive-*** **mjeri se volumen žive koja se protiskuje kroz suhu membranu pri određenom tlaku. Kako živa ne moći membranu, pa je kontaktni kut >90°, time je cosθ<0, a kontaktni kut žive s polimernim materijalima je često 141,3° i γ(Hg/zrak)=0,48N 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 strukturiu ključujući i zatvorene ''dead-end'' pore.**
- ***Metoda mjerenja permeabilnosti-*** **ukoliko su prisutne kapilarne pore, veličina pora može se dobiti mjerenjem fluksa kroz membranu pri konstantnom tlaku upotrebom Hagen Poisseillove jednadžbe u kojoj je *r* radijus pore:**

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

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 proporcionalnio je povećanju primjenjenog tlaka. Jednostavnma metoda, ali je geometrija pora vrlo važna i općenito je nepoznata pa se eksperimentalni rezultati često teško mogu interpretirati.

- **Karakterizacija ultrafiltracijskih membrana**
- **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 otponost prijenosa tvari određena je gornjim slojem.**
- **Stoga je karakterizacija ultrafiltracijskih membrana usmjerena na karakterizaciju gornjeg sloja, tj, njegove debljine, veličine pora, distribusije veličine pora iu 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**
  - **TEM (transmisijska elektronska mikroskopija)**

- *Karakterizacija neporoznih membrana*
- **Ova vrsta membrana služi za izvođenje seapracija 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**
  - **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 za postizanje separacije.**
- **Nabijene membrane ne koriste se samo u električki pokrenutim procesima kao što su elektrodijaliza i membranska elektroliza već postoje brojni drugi procesi koji 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, uspostavit 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 privućeni 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 membranamogu se izraziti parametrima kao što su površinski naboj, zeta (ζ) potencijal, električna otpornost i ionska permeabilnost.**

- **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. veza fluks-pokretačka sila može se opisati fenomenološkom jednadžbom.**
- **Proporcionalnost između fluksa (*J*) i pokretačke sile dana je:**

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

- **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 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 primjenjene 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:**

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

- **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:**

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

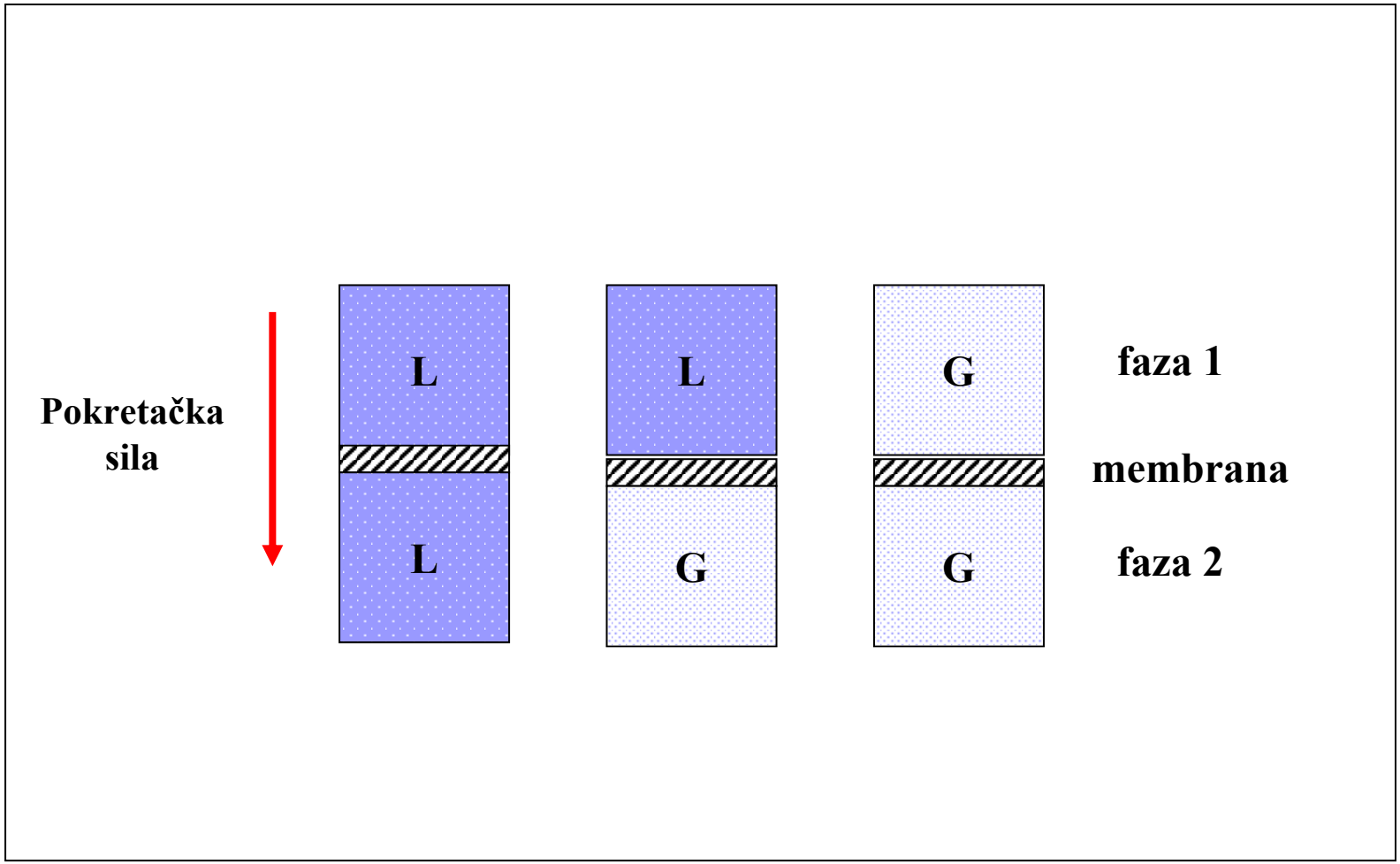
- **ili** $$\frac{\Delta \phi}{dP} = \frac{dV / dt}{I}$$

- **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 (ν=η/ρ, Newtonov zakon) i električna vodljivost (1/R, Ohmov zakon).**

- **Tablica: 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	$J_m=-\nu \cdot dv/dx$	**Newton**
Električni fluks	$J_m=-1/R \cdot dE/dx$	**Ohm**

- **Korištenjem ovih jednadžbi proces prijenosa dan je s makroskopskog stanovišta , a membrana kao crna kutija.**



- **Slika : shematski prikaz faza razdijeljenih membranom**

- **Pokretačka (pogonska) sila u membranskim procesima može biti gradijent tlaka, aktiviteta (koncentracije), električnog potencijala ili temperature.**
- **Tablica: tehnički relevantne glavne membranske operacije pri obradbi voda**

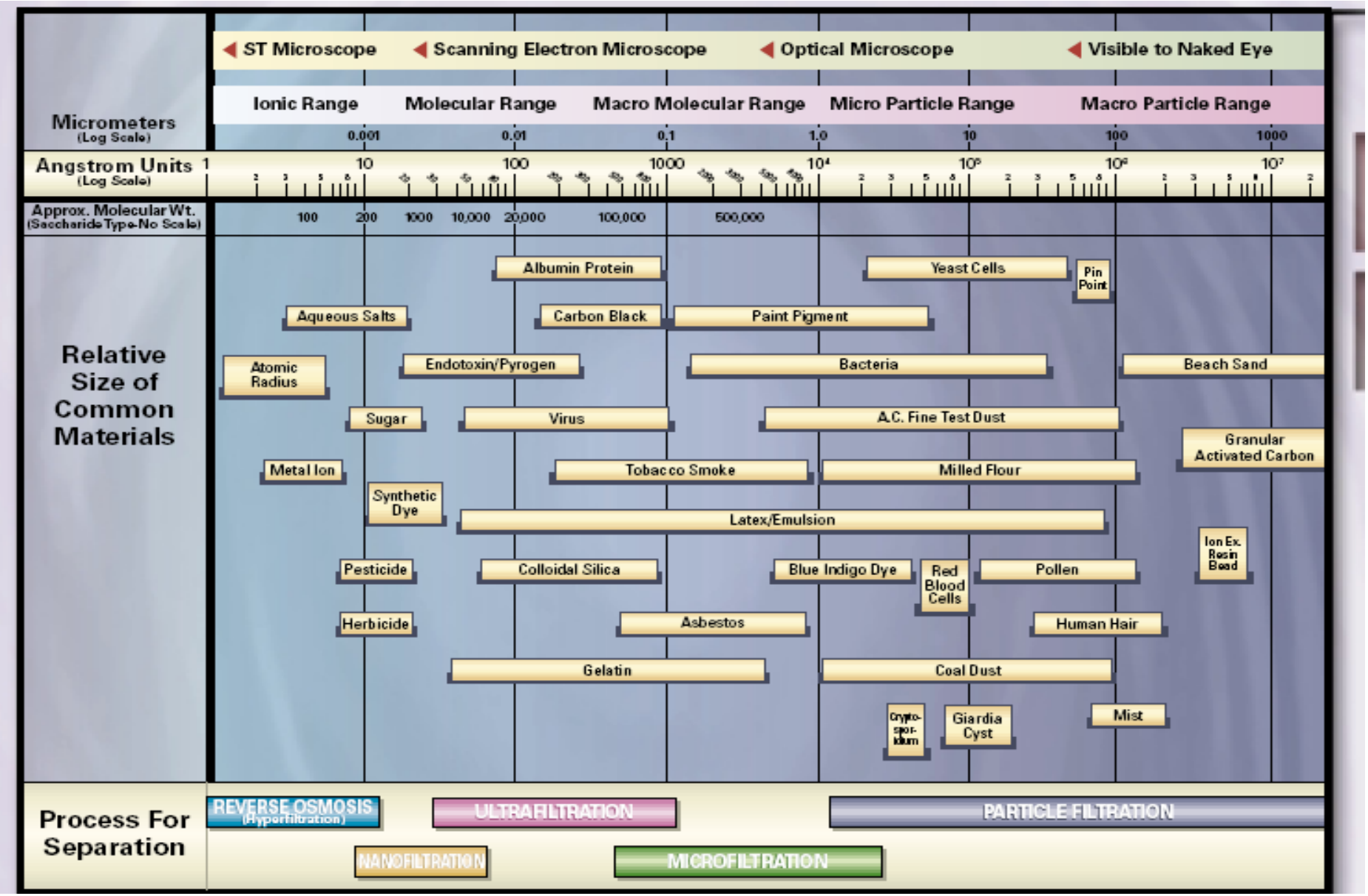
Membranska operacija	Pokretačka sila	Mehanizam separacije	Struktura membrana Veličina pora	Faza 1*	Faza 2
Mikrofiltracija	ΔP	Prosijavanje	Makropore: >50 nm	L	L
Ultrafiltracija	ΔP	Prosijavanje	Mezopore: 2-50 nm	L	L
Nanofiltracija	ΔP	Prosijavanje+ (otapanje/difuzija, +odbijanje)	Mikropore: <2 nm	L	L
Reverzna osmoza	ΔP	Otapanje/difuzija +odbijanje	Guste (‘dense’)	L	L
Pervaporacija	Δp- aktivitet (parcijalan tlak)	Otapanje/difuzija	Guste (‘dense’)	L	G
Membranska destilacija	ΔT/Δp -aktivitet (temperatura)	Isparavanje	Makropore	L	L
Dijaliza	Δc-aktivitet (koncentracija)	Difuzija	Mezopore	L	L
Elektrodijaliza	ΔE-električni potencijal	Ionska izmjena	Ionski izmjenjivači	L	L

- **1* -feed**

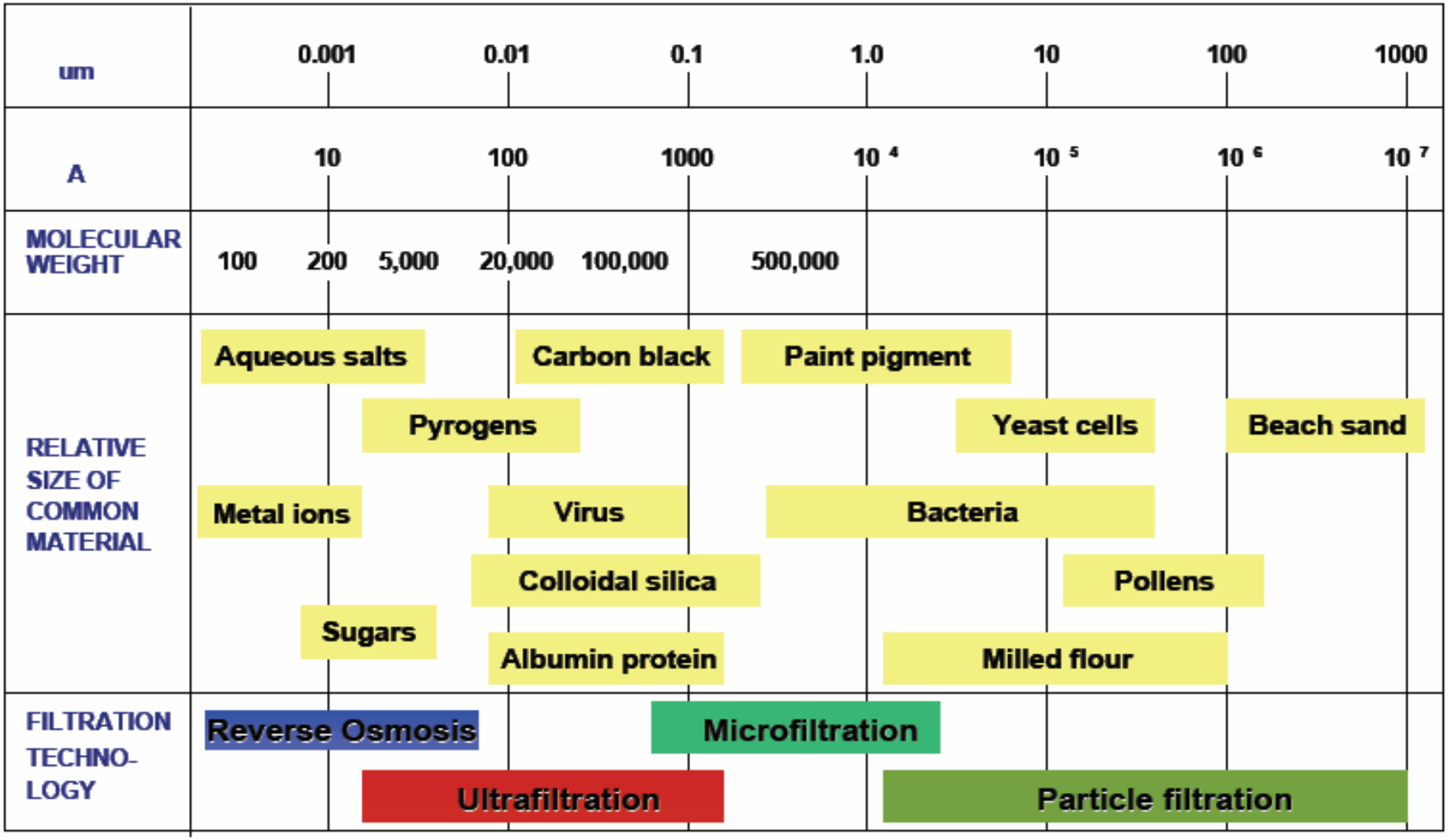
- **Od ostalih membranskih operacija interesantne su operacije za separaciju plinova: *membranska separacija plinova* i *permeacija pare*.**
- **Kod membranske separacije plinova koriste se dvije potpuno različite vrste membrana; guste (dense) membrane gdje se prijenos odvija difuzijom te porozne membrane gdje dolazi do Knudsenovog protoka.**
- **Komercijalna primjena plinskih membranskih procesa: obnavljanje vodika, separacija zraka (O_2/N_2), separcija 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 *membranskoj 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 močiti 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.**

- **Osim pokretačke sile, membrana je praktički glavni faktor koji određuje selektivnost i fluks.**
- **De facto priroda membrane (njezina struktura i materijal) određuje vrstu aplikacije, pd separacije mikroskopskih čestica do separacije molekula iste veličine ili oblika.**
- **Kada treba zadržati čestice dijametra >100 nm, koriste se membrane otvorene membranske strukture, hidrodinamički otpor takvih membrana je mali te su dovoljne male pokretače sile (niski hidrostatski tlak) da se postignu veliki fluksevi- MIKROFILTRACIJA.**
- **Da bi se separirale makromolekule (molekulske mase 10^4-10^6) iz vodenih otopina, membranska struktura mora biti gušća čime se povećava i hidrodinamički otpor, tlakovi koji se trebaju primijeniti su veći-ULTRAFILTRACIJA**
- **Moguće je isto tako separirati niskomolekulne spojeve i u tom slučaju rabe se vrlo guste (asimetrične) membrane koje pružaju veliki hidrodinamički otpor- NANOFILTRACIJA i REVERZNA OSMOZA.**
- **Idući od mikrofiltracije do reverzne osmoze raste hidrodinamički otpor pa su potrebne veće pokretačke sile, dok se fluks produkta kroz membranu i veličina čestica koje se zadržavaju smanjuju.**

Slika: Područje primjene različitih membranskih operacija -procesa



THE FILTRATION SPECTRUM



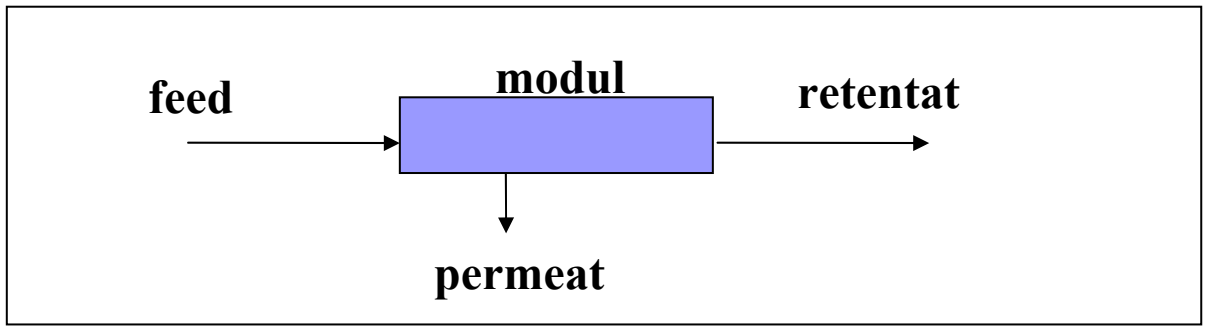
- **Dobiveni fluks produkta određen je primjenjenim (radnim) tlakom i membranskim otporom (ili permeabilnošću).**
- **Tipične vrijednosti primjenjenog tlaka i flukseva dane su sljedećom tablicom**

Membranski proces	Područje tlakova bar	Područje flukseva $l\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$
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

- **MEMBRANSKI ELEMENTI (MODULI)**

- **Najmanja praktična jedinica koja sadrži jednu ili više membrana i potpornu građu kao što su razdjelnici membrana, porozni potporni slojevi za skupljanje i izvod permeata, ulazni i izlazni priključci.**

- **Ulazna struja (feed) se u membranskom elementu razdvaja na dvije struje:**
- ***- permeat*- produkt, čista voda, onaj dio pojne kapljevine koji je prošao kroz membranu**
- ***- retentat*- koncentrirana voda, dio pojne kapljevine koji je membrana zadržala.**



- **TIPOVI MODULA**
- **1. Modul na principu filter preše**
- **2. Modul u obliku spiralnog namotaja**
- **3. Cijevni modul**
- **4. 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 da pad tlaka u modulu ne bude previsok,**
  - **da za rad modula nije potrebna ekstenzivna predobradba vode, te da je cijena modula razumna!**

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

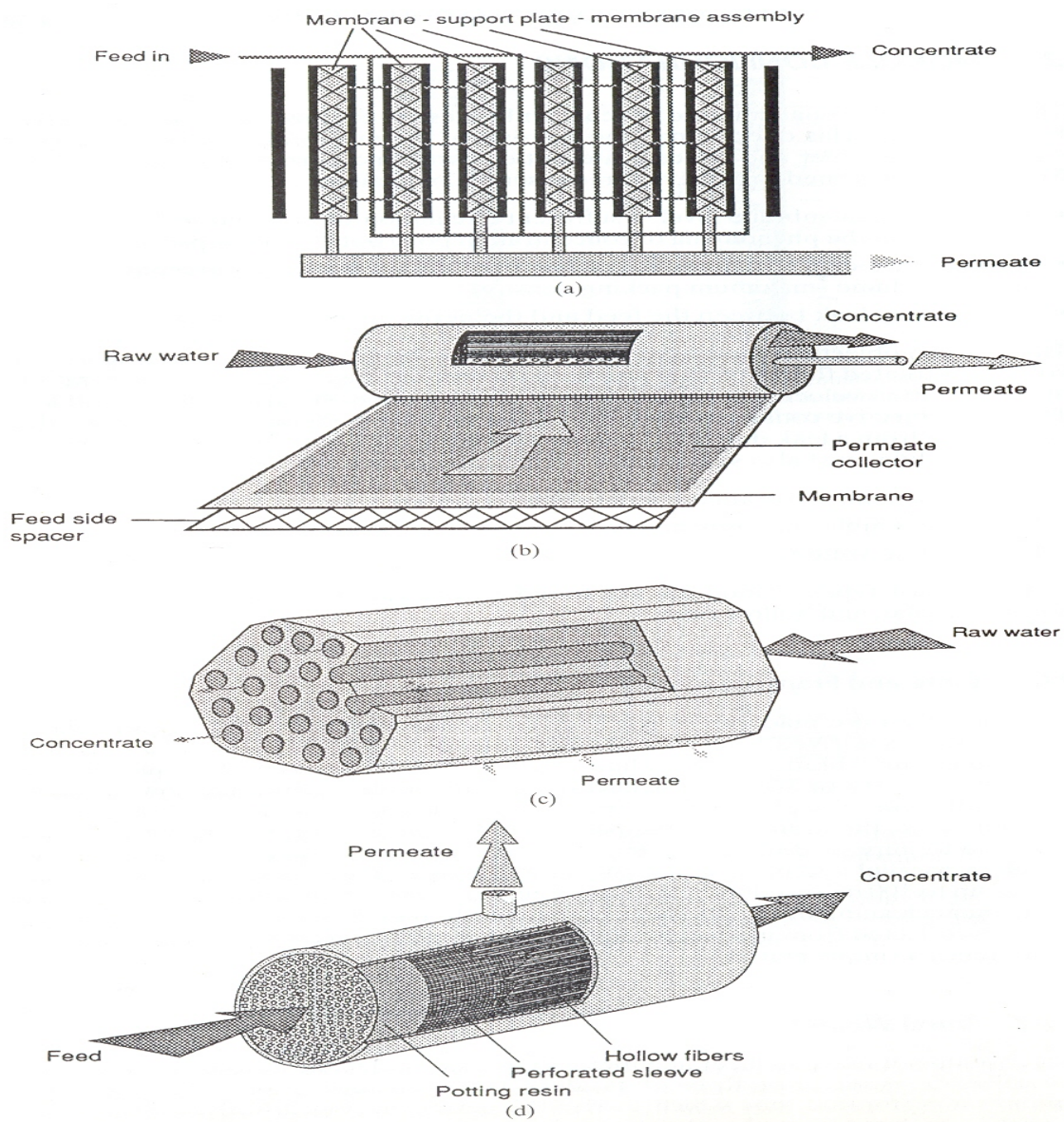
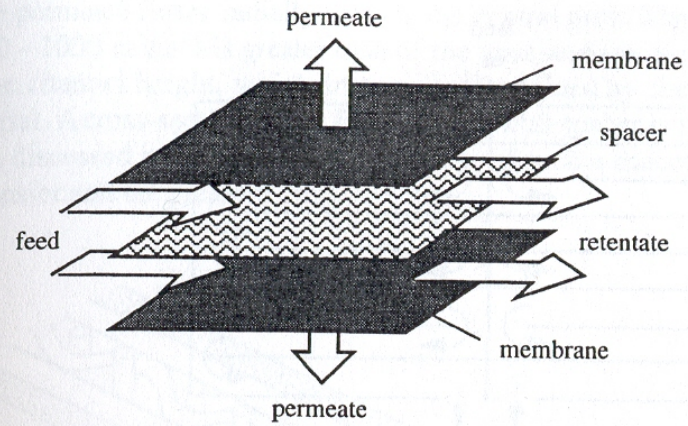


FIGURE 2.13 Schematic representation of the four principal membrane modules: (*a*) plate and frame; (*b*) spiral module; (*c*) tubular module; (*d*) hollow fiber.

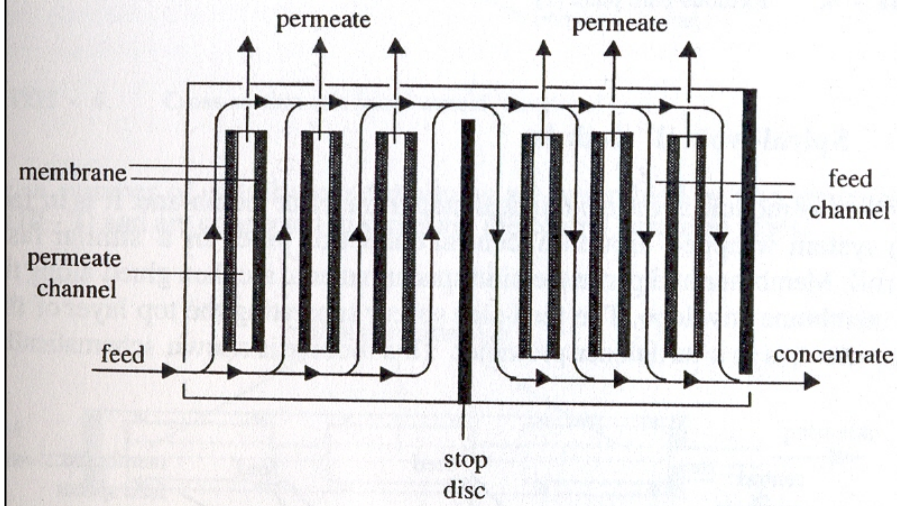
- *1. Modul na principu filter prše-sastoji se od niza paralelnih okvira s utorima za odvod permeata*

- **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.**

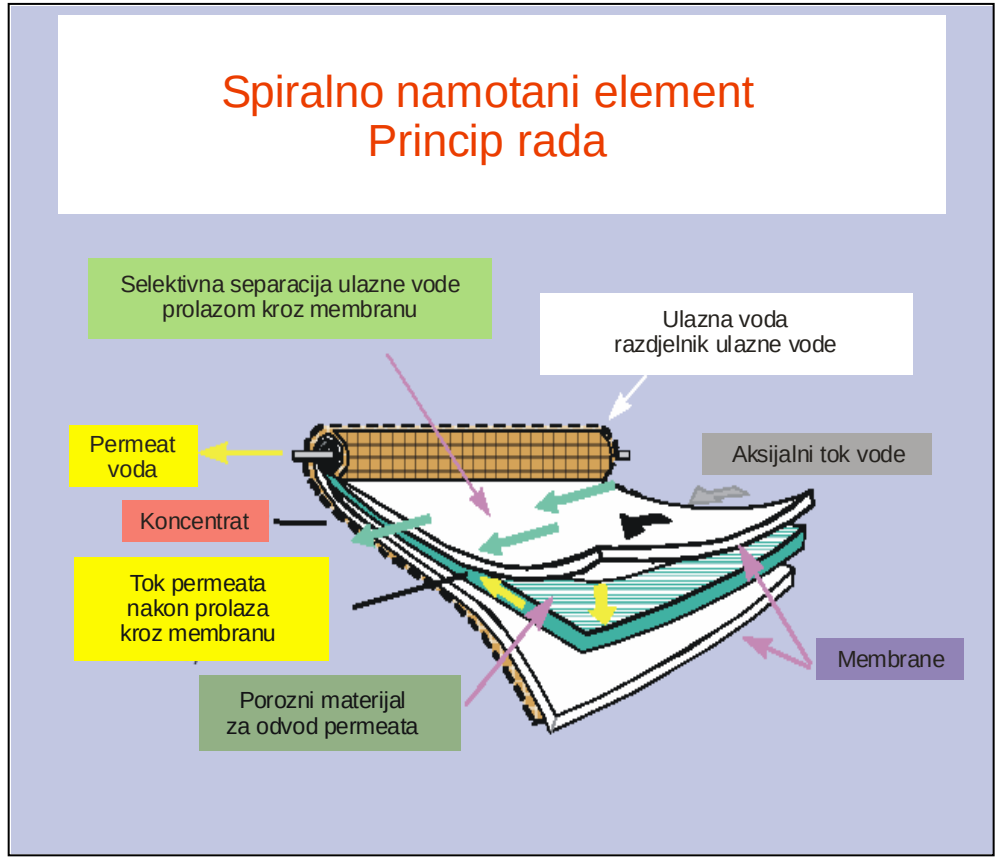


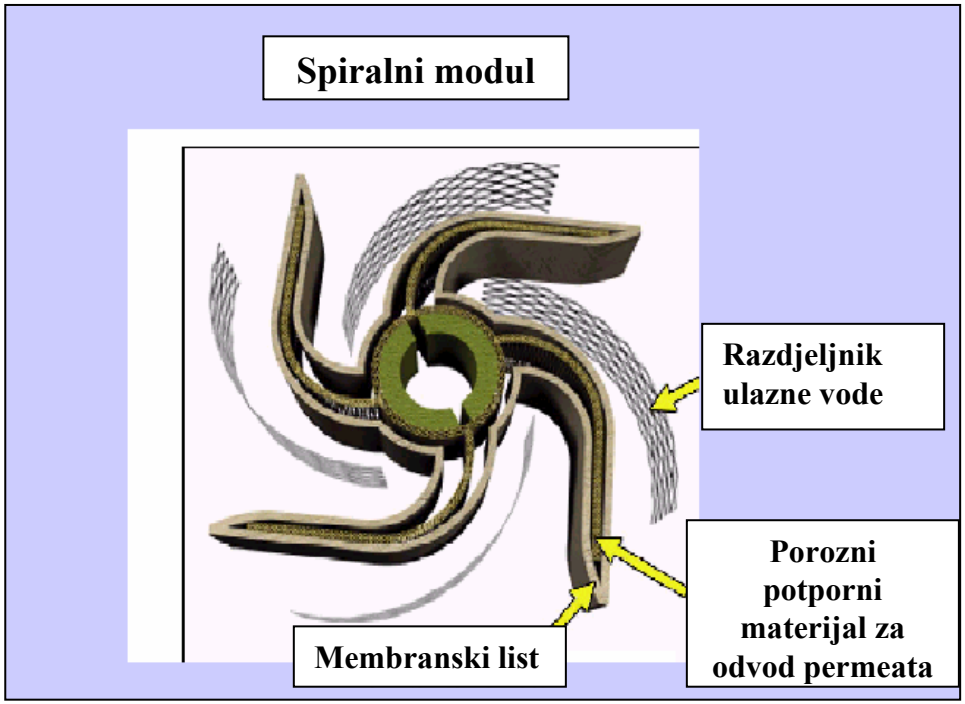
VIII - 2. Schematic drawing of a plate-and-frame module.

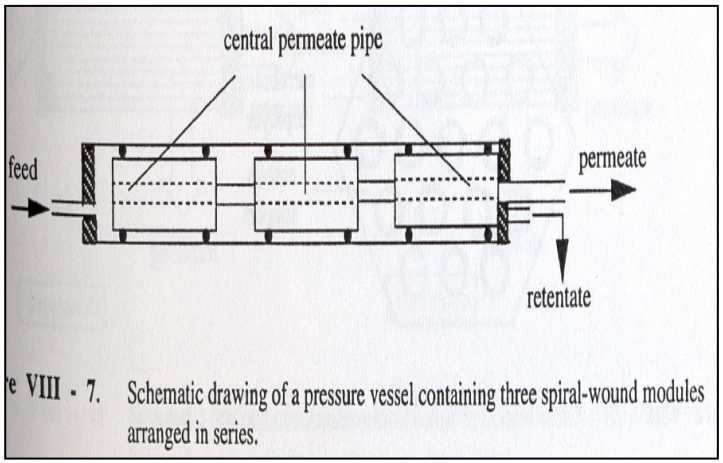


VIII - 3. Schematic flow path in plate-and-frame-module

- ***2. Modul u obliku spiralnog namotaja***
- **Kao i modul na principu filter preše, i ovaj se modul sastoji od ravnih membrana (flat). 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.**



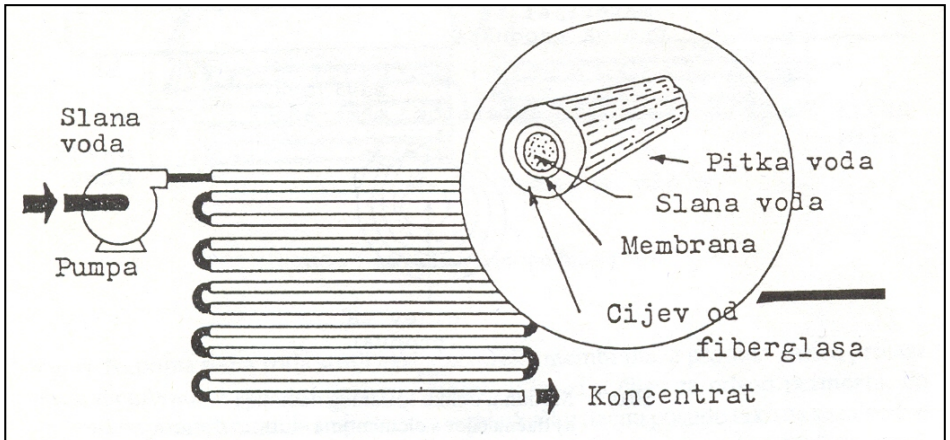




e VIII - 7. Schematic drawing of a pressure vessel containing three spiral-wound modules arranged in series.

Sl. Po nekoliko spiralnih modula smješteno je u zajedničku tlačnu posudu tako da se odvodne cijevi modula nastavljaju jedna na drugu

- ***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 (ϕ=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.**



Slika 10. Cijevni modul

- ***4. 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.**

- **Tablica: Usporedba različitih tipova modula**

Kriterij	Modul na principu filter preše (plate and frame)	Modul u obliku spiralnog namotaja	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 predobradbom	+	-	+++	-	++

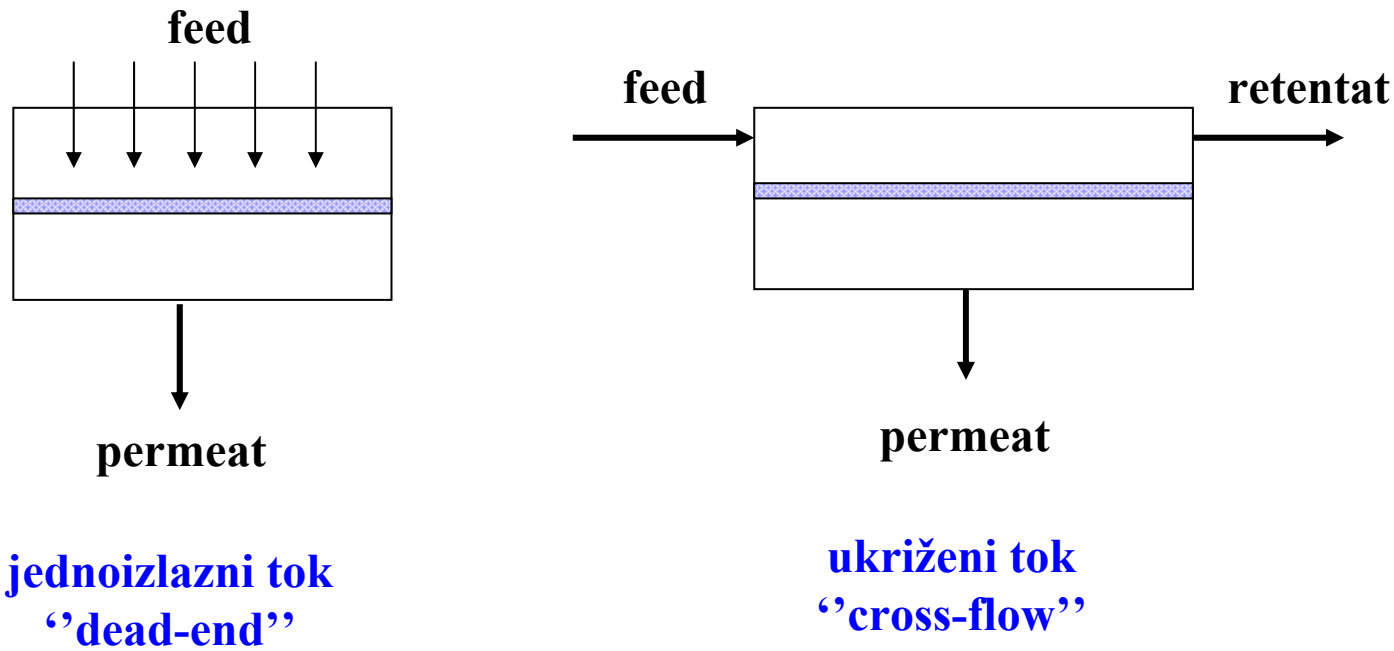
- **Volumen zadržavanja: odnos početne brzine protoka ulazne struje(feed) i brzine protoka permeata: $VR=q_{f/}q_p$**
- **(-) izrazit nedostatak; (+++) izrazita prednost; (1) s izuzetkom keramičkog modula**

Kvalitativna usporedba različitih membranskih konfiguracija

	Cijevni	Filter	Spiralni preša	Kapilarni	Šupljikava vlakna
Gustoća pakiranja	mala	→			vrlo velika
Investicija	velika	→			niska
Sklonost blokiranja	mala	→			vrlo velika
Čišćenje	dobro (lako)	→			teško
Zamjena membrana	da/ne	da	ne	ne	ne

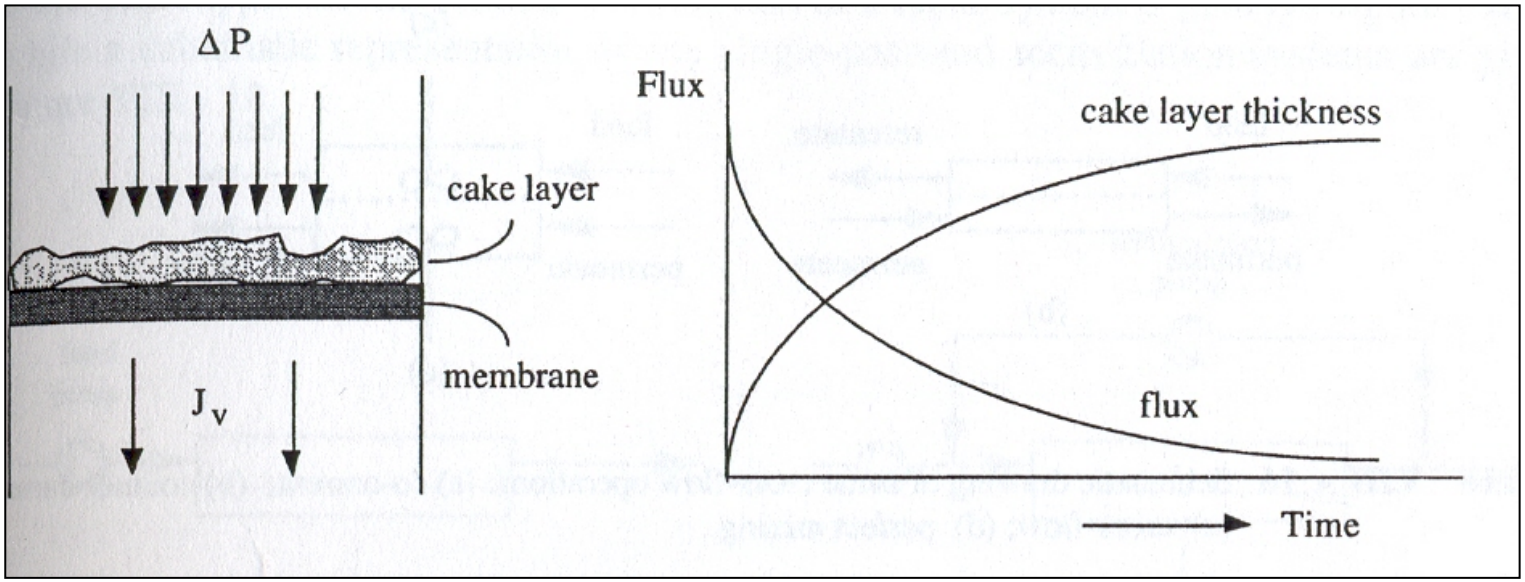
Dizajn membranskih sustava

- **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.**
- **Ovaj se način još uvijek vrlo često rabi pri mikrofiltraciji.**



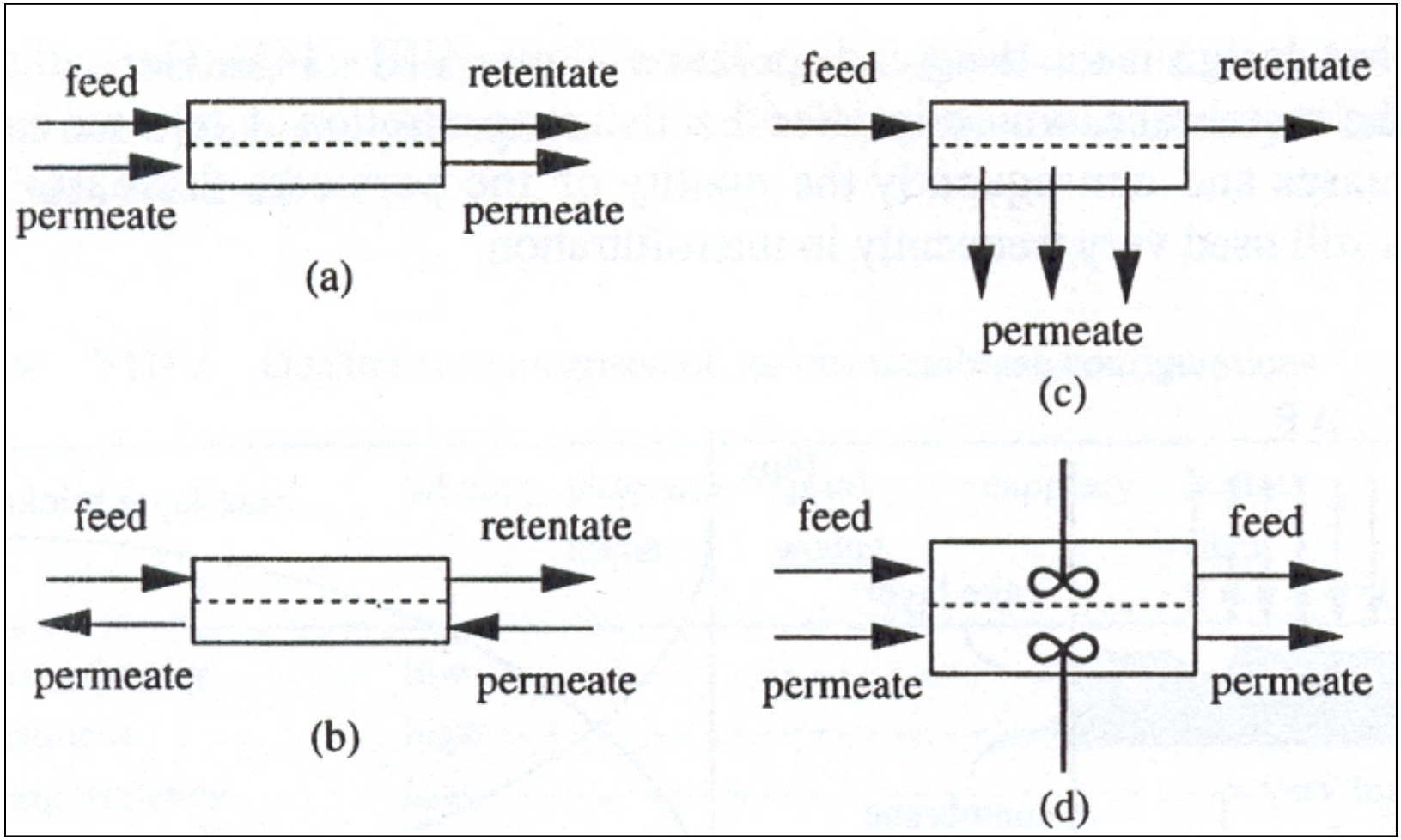
Slika: Shematski prikaz dva temeljna rada modula: jednoizlazni i ukriženi tok

- **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.**
- **Posljedica blokiranja u dead-end načinu rada je ta što s vremenom raste debljina kolača, a time se smanjuje fluks (slika). Pad fluksa je relativno manji kod ukriženog protoka te se može kontrolirati i podesiti odgovarajućim izborom modula i brzine protjecanja.**



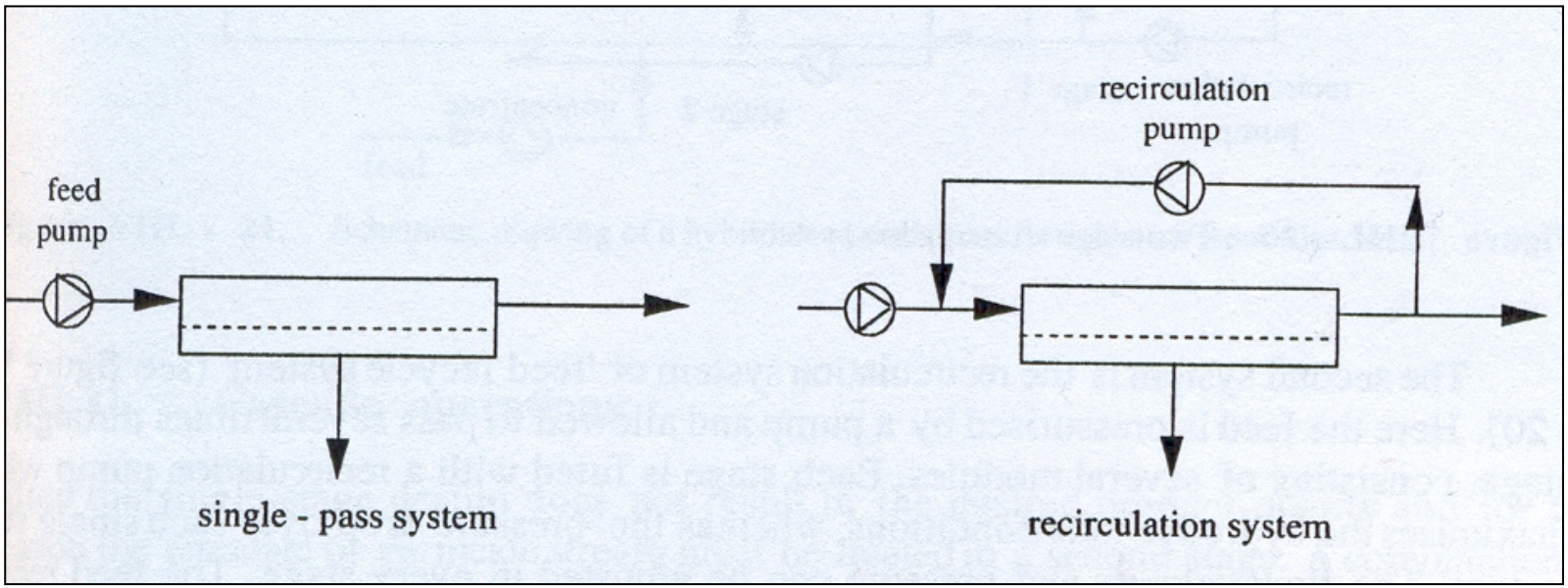
- **Operacije s ukriženim protokom**
- **Da bi se reducirala koncentracijska polarizacija i blokiranje membrana što je više moguće, membranski procesi općenito rade na pricipu ukriženog protoka.**
- **Pravilan izbor modula sljedeći je presudan korak.**
- **Za dani dizajn modula i ulaznu otopinu, brzina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

- **Najvažnije operacije s ukriženim protokom jesu:**
  - **Istostrujna (co-current)**
  - **Protustrujna (counter-current)**
  - **Ukrižena s poboljšanim miješanjem permeata (cross-flow with perfect permeate mixing)**
  - **Poboljšano miješanje (perfect mixing)**
- **Najbolje rezultate daje protustrujni način rada, zatim ukriženi te istostrujni protok, a najslabiji rezultati se dobiju kod poboljšanog miješanja.**



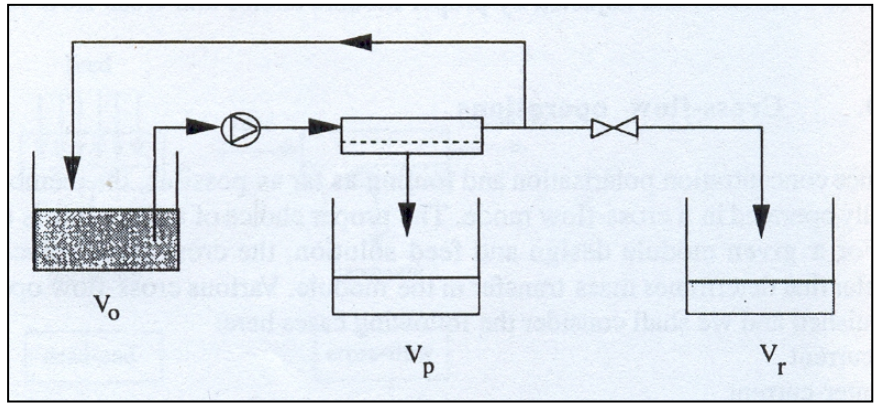
Slika: Shematski prikaz najvažnijih operacija s ukriženim protokom: (a) istostrujna; (b) protustrujna; (c)ukrižena; (d) poboljšano miješanje

- **Shema protoka u modulu jedna je od glavnih varijabli koje određuju doseg postignute separacije.**
- **U principu dvije se temeljne metode mogu koristiti u jednostupanjskom i višestupanjskom procesu:**
  - **sustav s jednostrukim prolazom (single-pass system) i**
  - **sustav s recirkulacijom.**
- **Šaržni sustav koristi se za aplikacije u manjem mjerilu.**

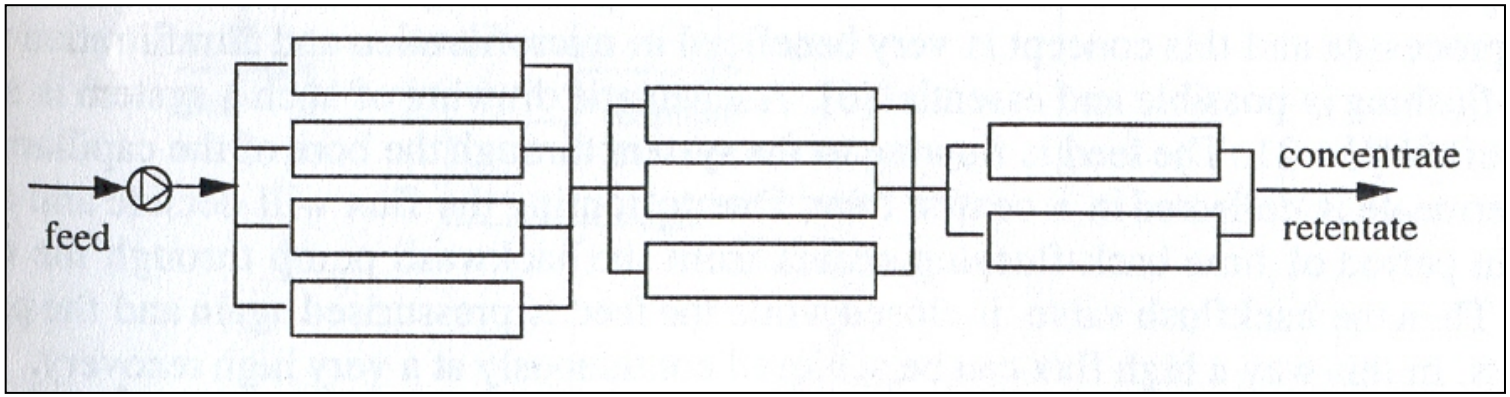


- **Slika: Shematski prikaz sustava s jednostrukim prolazom i s recirkulacijom**

- **U sustavu s jednostrukim prolazom ulazna otopina (feed) prolazi samo jednom kroz samo jedan ili kroz različite module, nema recirculacije. Otuda volumen feeda pada s duljinom puta.**
- **U više stupanjskom dizajnu s jednostrukim prolazom, ovaj gubitak volumena kompenziran je uređenjem modula u tzv. dizajnu sužavanja (dizajn božičnog stabla, ‘’christmass tree design’’)**

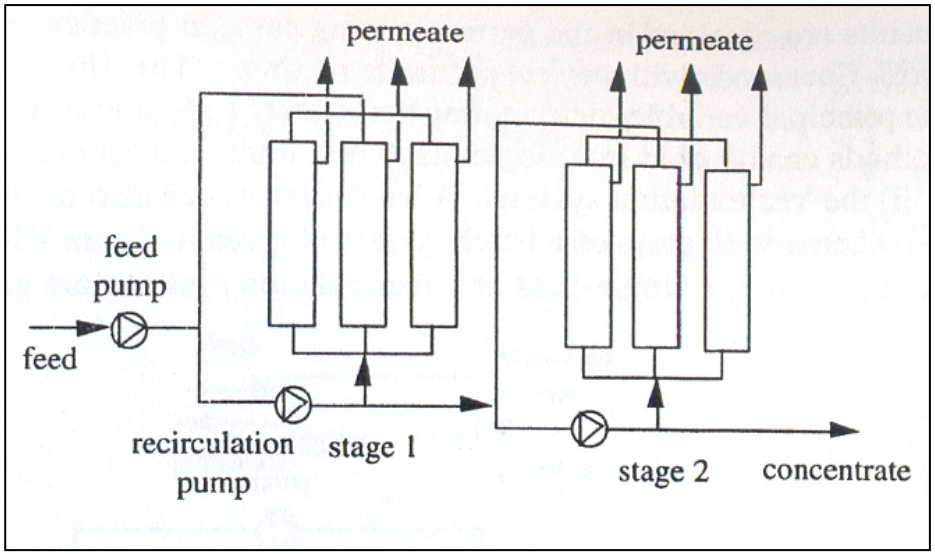


Slika: Shematski prikaz šaržnog sustava



Slika: Shematski prikaz sustava s jednostrukim prolazom (‘’christmass tree’’)

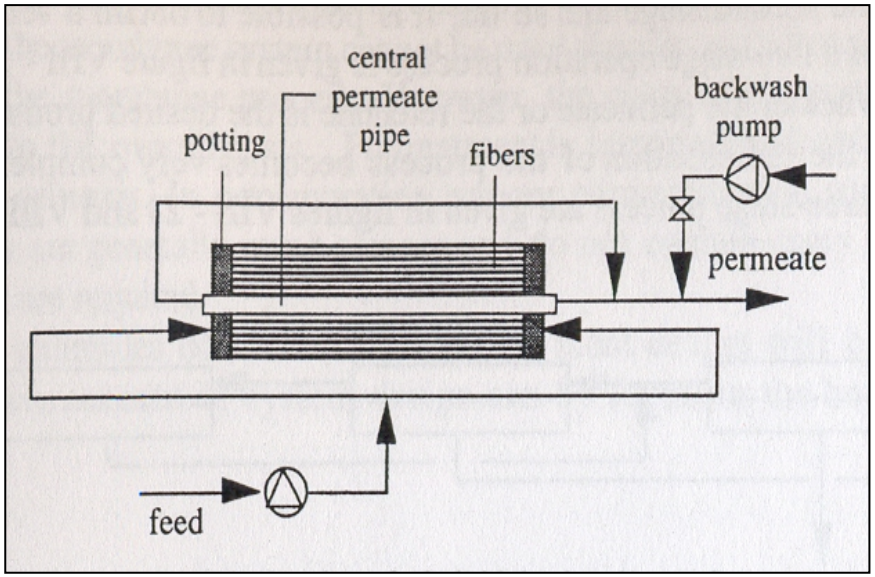
- **U tzv. dizajnu božične jelke ili dizajnu sužavajuće kaskade , brzina protjecanja kroz sustav ostaje stvarno konstantna, ali su ukupna duljina puta i pad tlaka u sustavu veliki.**
- **Faktor redukcije volumena, tj. odnos početnog volumena ulazne struje i volumena retentata, određen je samo s oblikom (konfiguracijom) stabla, a ne primjenjenim 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 recirkulirajuća pumpa 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 zbog jakog blokiranja i koncentracijske polarizacije.

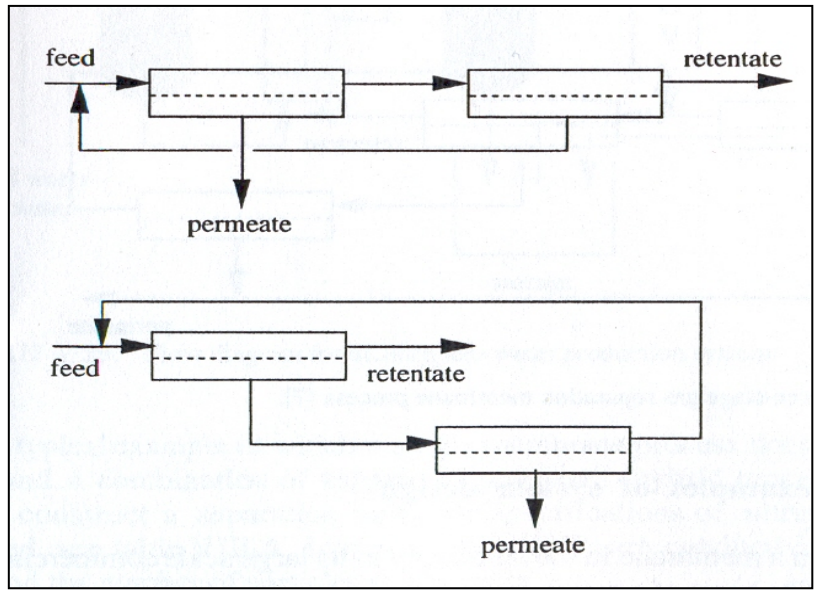
Slika: Dvostupanjski sustav s recirkulacijom

- **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 (backflashing).**

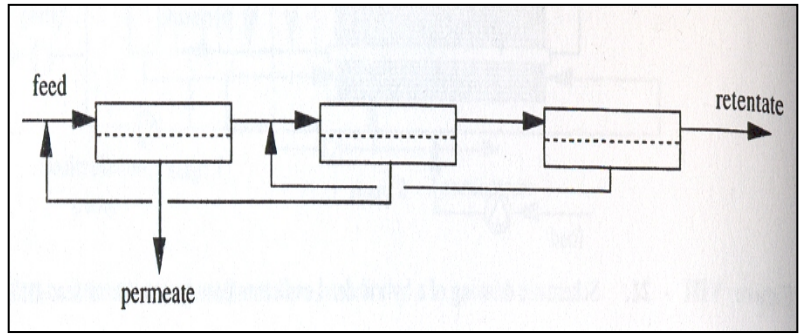


Pojna voda teče u sustavu kroz šuplje kapilare , apermeat se sakuplja u centralnoj cijevi. Zbog blokiranja fluks pada te se nakon određenog vremena provodi povratno ispiranje pomoću ‘backwash’ pumpe kroz centralnu cijev. Ventil za povratno ispiranje je zatvoren dok se ponovno ne stlači pojna voda te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

- **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 heksaflourida (^{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.**



Slika: primjer dvostupanjskog membranskog procesa



Slika: Trostupanjski membranski proces s recirkulacijom produkta

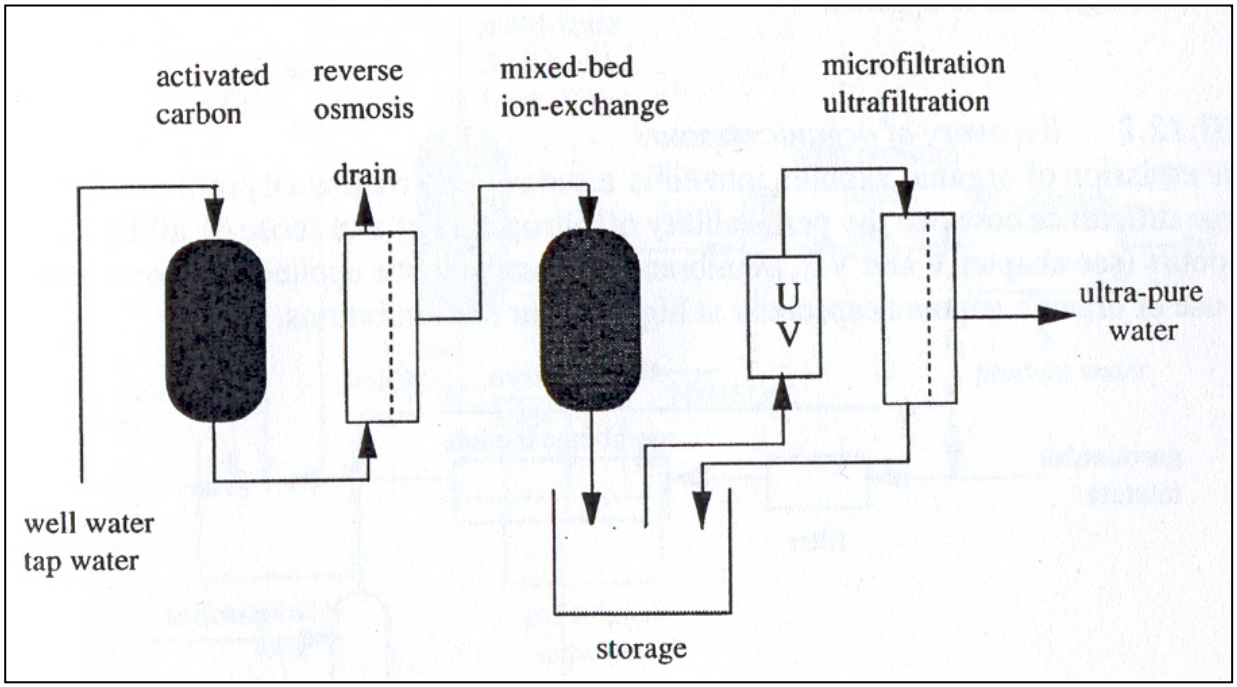
- **Primjeri nekih dizajna membranskih sustava**
- **Razvoj od membrane u laboratoriju do njezine komercijalne primjene u velikom mjerilu dugi je postupak.**
- **Srce membranskog separacijskog procesa je membrana dok je modul srce membranskog sustava.**
- **Dizajn modula temeljen je na različitim tehničkim i ekonomskim aspektima u odnosu na specifični separacijski problem.**
- **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 mikro-i ultrafiltraciji i reverznoj osmozi.**
- **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.**

- **Dizajn sustava za dobivanje ultračiste vode**
- **Kvaliteta vode mora biti ekstremno visoka u industriji poluvodiča; 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 ičestica i bakterija.**
- **Tablica: Karakteristike ultračiste vode**

Električni otpor/ MΩ cm	**> 18**
Broj čestica/ ml^{-1}	**< 10**
Prebrojive bakterije/ ml^{-1}	**< 0,01**
TOC/ppb	**< 20**

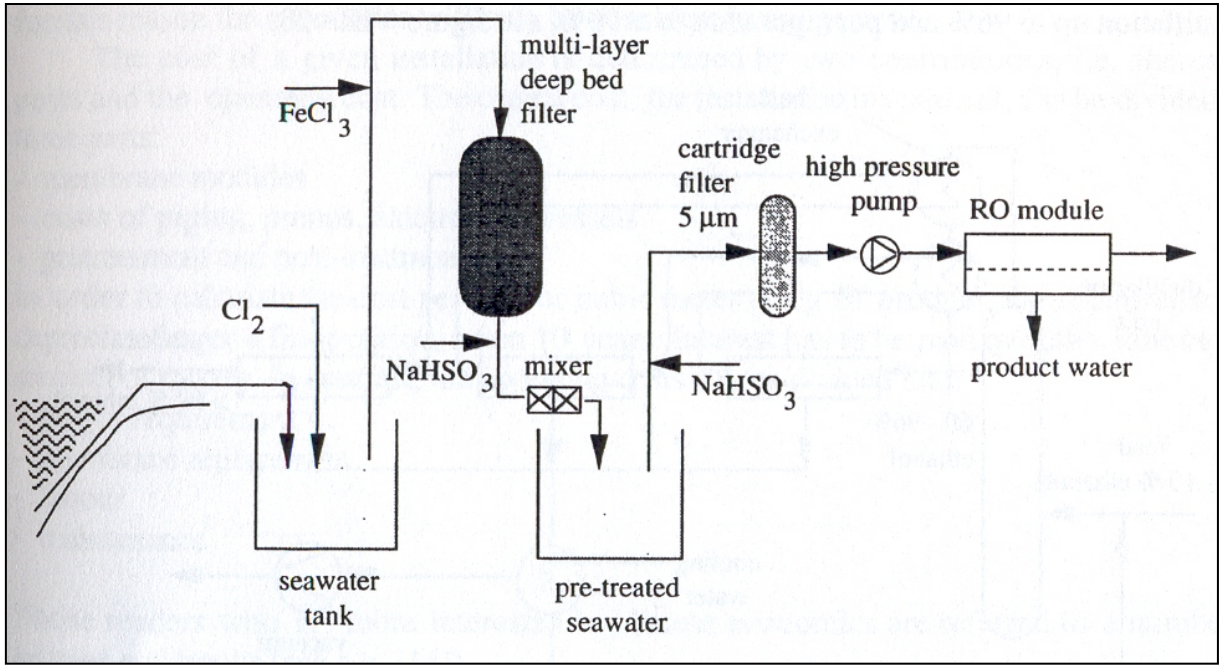
- **Hibridni sustav, tj. kombinacija reverzne osmoze i ionske izmjene služi za dobivanje tražene kvalitete vode.**
- **Predobradba je nužna i ovisi o kvaliteti pojne vode.**

- **Dijagram toka sustava za dobivanje ultračiste vode prikazan je slikom.**



- **Fe (ukoliko je prisutno) uklanja se tijekom predobradbe te takva (predobrađena) voda ulazi u kolonu s aktivnim ugljikom, a zatim u RO jedinicu gdje će biti zadržane soli i organske otopljene tvari.**
- **RO permeat se dalje obrađuje u miješanom ionskom izmjenjivaču.**
- **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 prispjele iz ionskog izmjenjivača (sitne čestice smole)**

- **Primjer desalinacije morske vode**
- **Desalinacija morske vode jedan je od najvažnijih primjena membranskih procesa.**



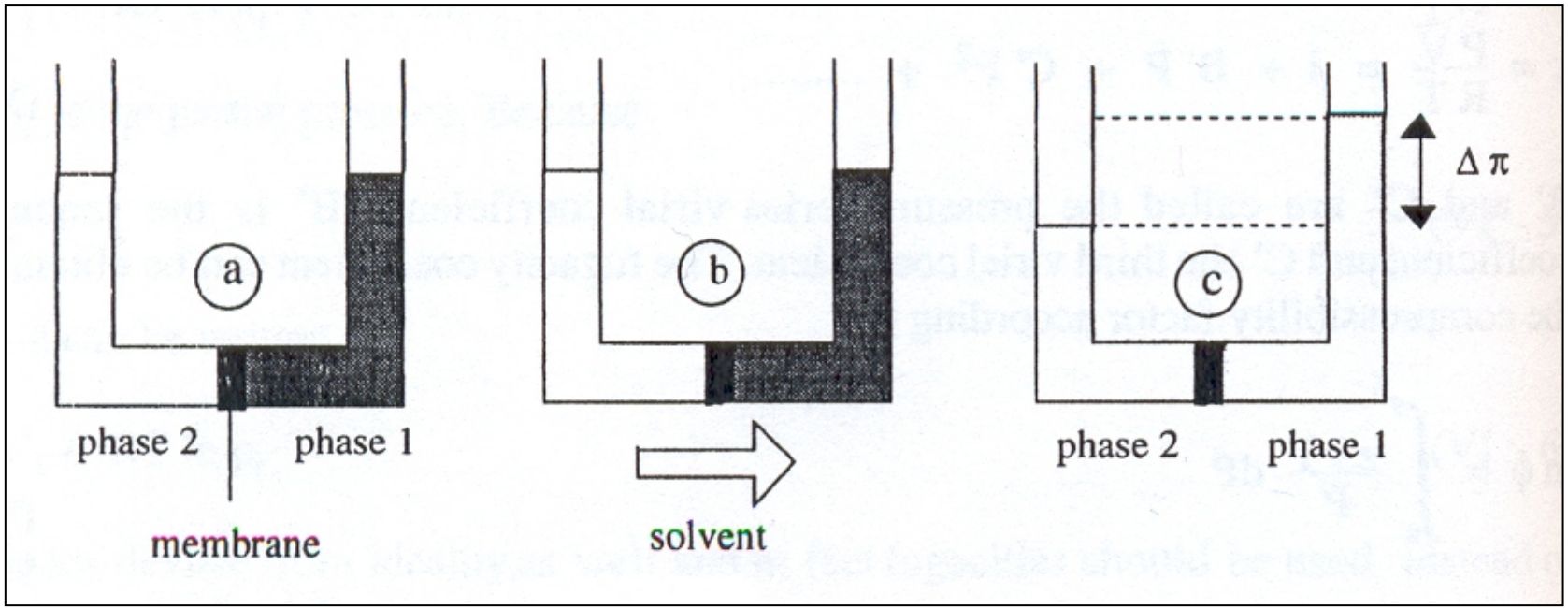
- **RO membrane visokih performansi imaju svojstvo zadržavanja soli >99% što znači da jednostupanjski RO sustav može dati produkt čistoće od oko 300 ppm soli.**
- **Da bi se kvaliteta vode dalje poboljšala, dizajnira se dvostupanjski ili višestupanjski sustav.**
- **Iako je morska voda relativno čista pojna struja, ipak je nužna predobradba kako bi se reduciralo blokiranje membrana 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.**
- **Kompleksniju obradbu traže membrane u obliku šupljih vlakana zbog malih unutarnjih dimenzija vlakana i mogućnosti njihovog začepljenja, 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 (Fe- kloridi, polielektroliti) i može biti vrlo osjetljiva i važna, naročito da se izbjegne precipitacija karbonata (scaling), ali 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 soli.**
- **Tada se slana voda kroz zaštitne filtere vodi u *deaerator* i zatim u glavni spremnik za opskrbljivanje membranske sekcije sirovinom.**
- ***Složenija predobradba* započinje standardnim kemijskim postupcima čišćenja uz dodatak *željeznog ili aluminijskog klorida i sulfata uz polimerne flokulante*.**
- **Nakon koagulacije taloga i filtriranja uklanja se biološki materijal ili kloriranjem, ili dodatkom modre galice, ili ultravioletnim zračenjem.**
- **Daljnji tok predobradbe identičan je prije navedenom.**
- **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 mu se tvari , koje pitku vodu čine organoleptički ugodnijom.**
- **Preostali retentat prolazi kroz turbinu za *rekuperaciju energije* nakon čega se vraća u more.**

- **TLAČNI MEMBRANSKI PROCESI**

- **Osmoza**
- **Osmotski tlak se javlja kada su dvije otopine različitih koncentracija (ili čisto otapalo i otopina) međusobno odijeljene polupropusnom membranom koja je permeabilna za otapalo, a nepropusna za otopljenu tvar.**



Slika: Shematski prikaz osmotskih procesa
faza 1-koncentrirana otopina, faza 2- razrijeđena otopina

- **Pri izotermnim uvjetima kemijski potencijal otapala u koncentriranoj fazi (faza 1) dan je jednadžbom:**

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,1}^{\Theta} + RT \ln a_{i,1} + V_i P_1$$

- **Dok je kemijski potencijal otapala u razrijeđenoj fazi (faza 2) dan:**

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,2}^{\Theta} + RT \ln a_{i,2} + V_i P_2$$

- ***Molekule otapala imaju u razrijeđenoj fazi (faza 2) puno viši (puno negativniji) kemijski potencijal od potencijala u koncentriranoj fazi!***
- **Ova razlika u kemijskom potencijalu uzrokuje protok molekula otapala iz razrijeđene u koncentriranu fazu (protok je proporcionalan $-\partial\mu/\partial x$)-slika b!**
- **Ovaj proces teče sve dok se ne uspostavi <u>osmotska ravnoteža</u>, tj. kada se kemijski potencijali molekula otapala u obje faze ne izjednače- slika c!**
- **$\mu_{i,1}=\mu_{i,2}$**

$$RT(\ln a_{i,2} - \ln a_{i,1}) = (P_1 - P_2)V_i = \Delta\pi \cdot V_i$$

- **Ova razlika hidrostatskog tlaka (P_1-P_2) zove se razlika osmotskog tlaka $\Delta\pi$ ($\Delta\pi=\pi_1-\pi_2$)!**
- **Kada je s jedne strane membrane čisto otapalo (faza 2), tj. $a_{i,2}=1$, onda gornja jednadžba poprima oblik:**

$$\Delta\pi = -\frac{RT}{V_i} \cdot \ln a_{i,1}$$

- **gdje je π osmotski tlak faze 1.**

- **Za vrlo razrijeđene otopine aktivitetni koeficijent je γ_i=1 pa se prethodna jednadžba može pojednostaviti primjenom Raoultovog zakona:**

$$\ln a_i = \ln \gamma_i x_i \approx \ln x_i \approx \ln(1 - x_j) \approx -x_j$$

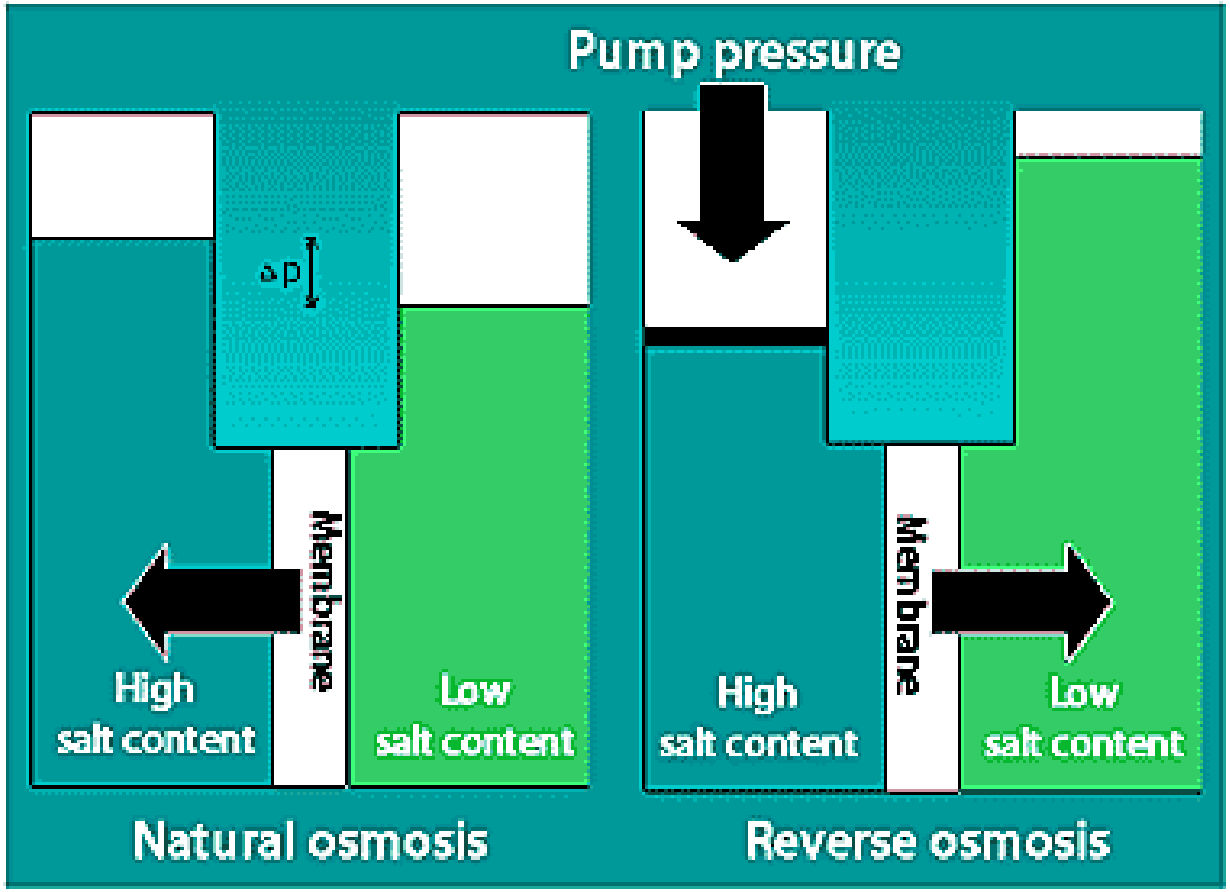
$$\Delta\pi = -\frac{RT}{V_i} \cdot \ln x_j$$

- **$x_j = n_j/(n_i+n_j)$ i za razrijeđene otopine: $x_j \approx n_j/n_i$ te $\pi \cdot n_i \cdot V_i = n_j \cdot RT$ i $n_i \cdot V_i \approx V$**
- **slijedi: $\pi \cdot V_i = n_j \cdot RT$ (a $n_j/V = c_j/M$)**

  - **$\pi = (c_j \cdot R \cdot T) / M$ van't Hoff jednadžba**

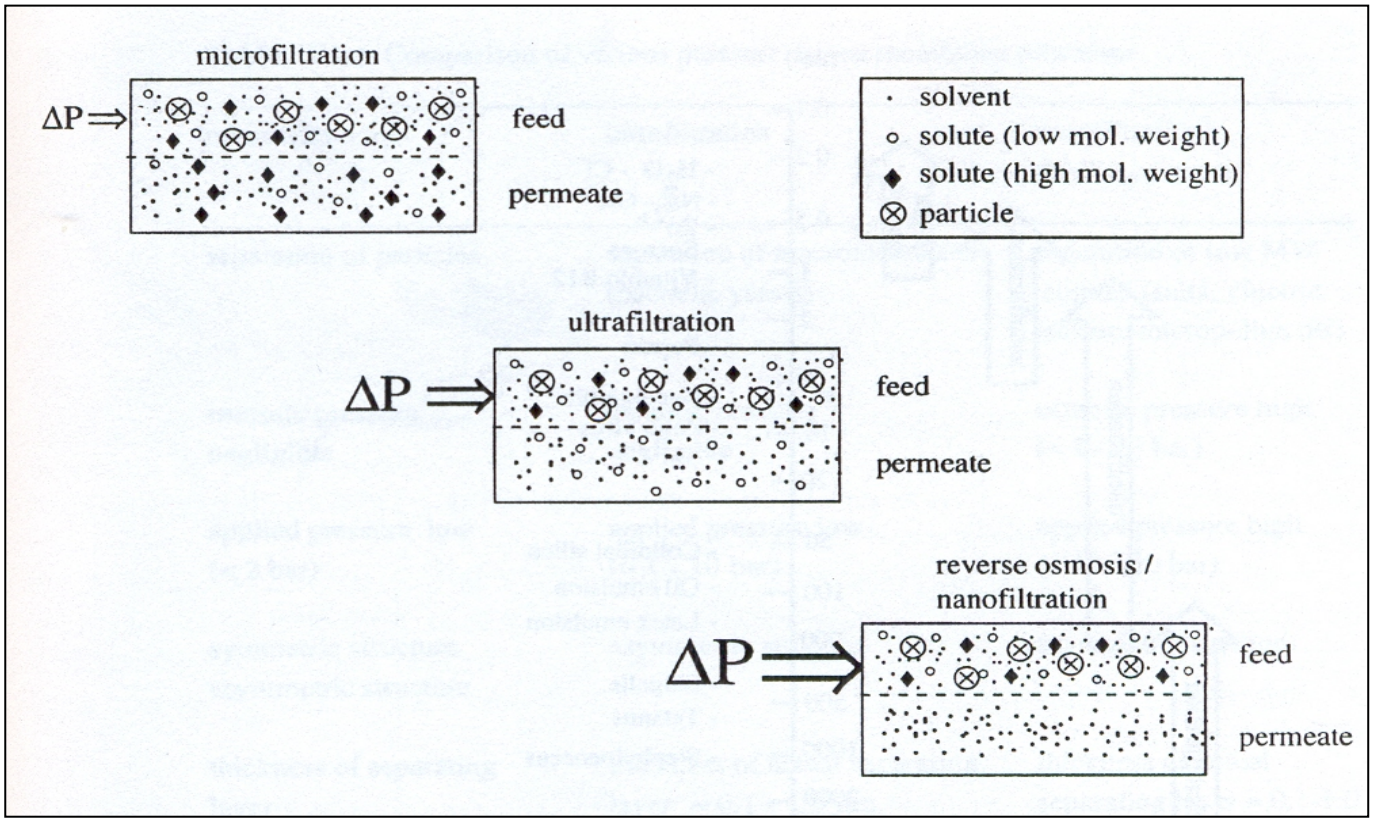
- **Ova jednadžbu treba modificirati kada dolazi do disocijacije ili asocijacije soli u otopini.**
- **Pri disocijaciji broj molova se povećava, osmotski tlak se proporcionalno povećava, razlika osmotskog tlaka pri mikrofiltracijskoj i ultrafiltracijskoj primjeni je dosta niska, no kod reverzne osmoze mora se uzeti u obzir.**

- **Tlačni membranski procesi: mikrofitracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza koriste se za koncentriranje ili pročišćavanje razrijeđenih (vodenih ili nevodenih) otopina pomoću pokretačke sile razlike tlakova.**



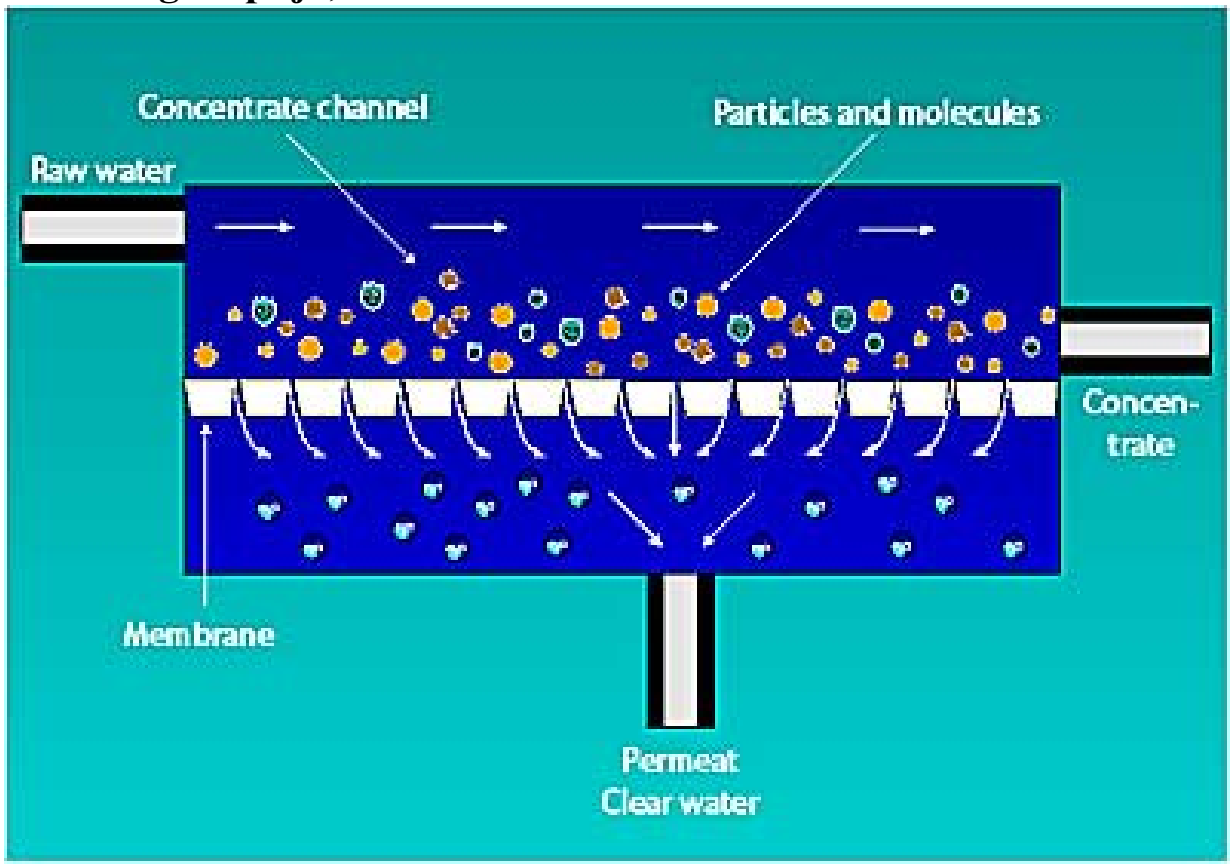
- **Karakteristika je ovih procesa da je otapalo kontinuirana faza, a da je koncentracija otopljene tvari relativno niska.**

- **Čestica ili molekulna veličina i kemijska svojstva otopljene tvari određuju koji tip membrane treba izabrati za primjenu, tj. određuju strukturu membrane, tj. veličinu njezinih pora i njihovu veličinsku raspodjelu.**
- **Temeljem toga su i klasificirani tlačni membranski procesi.**



Slika: Shematski prikaz mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije i reverzne osmoze

- **Pokretačka sila, radni tlak, 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.**

- **Usporedba različitih tlačnih membranskih procesa**

Mikrofiltracija	Ultrafiltracija	Nanofiltracija/ Reverzna osmoza
Separacija čestica	separacija makromolekula	separacija niskih MW otopljenih tvari (soli, glukoza, laktoza, mikrozagađivala)
Osmotski tlak zanemariv	osmotski tlak zanemariv	osmotski tlak visok
Radni tlak mali: < 2 bar	radni tlak mali: ≈ 1-10 bar	radni tlak velik: ≈ 10-60 bar
Simetrična struktura	asimetrična struktura	asimetrična struktura
Asimetrična struktura		
Debljina skina (sep.sloja)	debljina stvarnog sep. sloja	debljina stvarnog separacijskog sloja
Simetrične: ≈ 10-150 µm	≈ 0,1-1,0 µm	≈ 0,1-1 µm
Asimetrične: ≈ 1 µm		
Separacija temeljena na veličini čestica	Separacija temeljena na veličini čestica	separacija temeljena na razlici u topljivosti i difuzivnosti

- **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 membrae opisuje se *Darcyevom jednadžbom*:**
  - $J = A \cdot \Delta P$
- **gdje je konstanta permeabilnosti A sastavljena od strukturalnih faktora kao što su poroznost i veličina pora (veličinska raspodeja 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 jednadžba.***
- **Za membrane koje se sastoje od ravnih kapilara, H-P zakon se može upotrijebiti s $A \approx \varepsilon r^2$:**

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

- **Za sferične pore rabi se Carman-Kozenyeva jednadžba:** $$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2}\frac{\Delta P}{\Delta x}$$

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

- ***Membrane za mikrofiltraciju***
- **Dobivaju se različitim postupcima priprave:**
  - **Sinteriranjem-srednje/niske porozne strukture s usko/širokom raspodjelom pora**
  - **izvlačenjem (stretching): poroznost: srednja/velika,distribucija vel. pora:uska/široka**
  - **jetkanjem (track-etching): mala poroznost; uska raspodjela**
  - **faznom inverzijom: velika poroznost uz usko/široku raspodjelu veličina pora.**
- ***Materijali:***
- **Organski-polimeri:**
- **Hidrofobne polimerne membrane: PTFE, PVDF, PP, PE**
- **Hidrofilne polimerne membrane: celulozni esteri, PC, PSf/PES, PI/PEI, alifatski poliamidi, PA, PEEK**
- **Anorganski:** 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: jednoizlazni i ukriženi**
- **Prisutan problem adsorpcije pa je veoma važno odabrati odgovarajući materijal membrane.**

- **Mikrofiltracije -sažetak :**
- **Membrane:** **(a)simetrično porozne**
- **Debljina:** **≈10-150 µm**
- **Veličina pora:** **≈0,05-10 µm**
- **Pokretačka sila:** **tlak (<2 bar)**
- **Mehanizam separacije:** **mehanizam prosijavanja**
- **Materijal membrana:** **polimeri, keramika**
- ***Glavna područja primjene:***
- **1) analitičke primjene (laboratorij):dead-end patronske(cartridge) filtracije**
- **2) sterilizacija 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) obradba otpadnih voda**
- **6) biomedicina (separacija plazme)-plazmafereza**
- **7) kontinuirana fermentacija (biotehnologija, membranski bioreaktori)**
- **8) separacija emulzija voda/ulja**

- **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 Carman-Kozenyevom jednadžbom**
- **Bitna razlika između mikrofiltracije i ultrafiltracije je da ultrafiltacijske 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 1μm.**
- **Fluks: $J=K\cdot\Delta P$ (K-konstanta permeabilnosti i kreće se od 0,5 -5 m^3/m^2dan bar)**

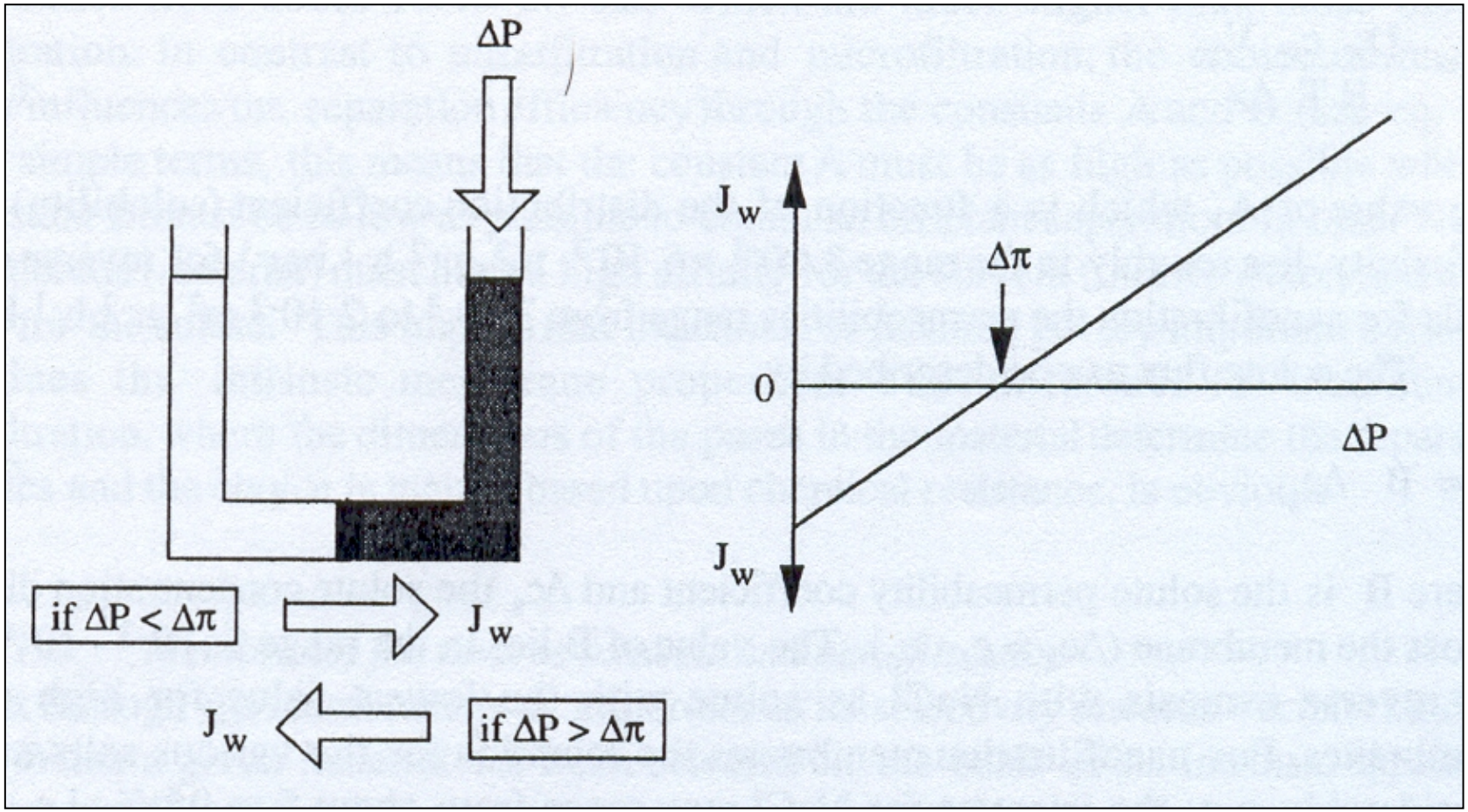
- **Ultrafiltracijske membrane pripravljaju se faznom inverzijom iz sljedećih polimernih materijala:**
  - **polisulfon/poli(eter sulfon)/sulfonirani polisulfon, poli(viniliden flourid), poliakrilonitril, celulozni esteri (celulozni acetat), polimid/poli(eter imid), alifatski poliamid, polietereterketon.**
- **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.**

- **Ultrafiltacija-sažetak:**
- **Membrane:** **asimetrično porozne**
- **Debljina:** **≈150 µm**
- **Veličina pora:** **≈1-100 nm**
- **Pokretačka sila:** **tlak (1-10 bar)**
- **Mehanizam separacije:** **mehanizam prosijavanja**
- **Materijal membrana:** **polimeri, keramika**

- ***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, obnavljane boja pri elektrobojanju)**
- **4) tekstilna industrija (indigo)**
- **5) obradba otpadnih voda**
- **6) farmaceutska industrija (enzimi, antibiotici, pirogeni**
- **7) pročišćavanje voćnih sokova i alkoholnih pića.**

- **Nanofiltracija i reverzna osmoza**

- **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 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 pružaju puno veći hidrodinamički otpor.**
- **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 morske vode, npr. iznosi oko 25 bar!***



Slika: Shematski prikaz protoka vode, J_W kao funkcije prijemijenjenog tlaka

- **Slika prikazuje membransku separaciju čiste vode iz slane otopine.**
- **Membrana je permeabilna za molekule otapala (vode), ali ne i za sol.**
- **Da bi voda prošla kroz membranu, primjenjeni 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 tlak.**
- **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 otopljena tvar ne prolazi kroz membranu:**
  - $J_W = A\,(\Delta P - \Delta\pi)$
- **U praksi, membrana je malo propusna i za niskomolekulne tvari pa otuda razlika stvarnog osmotskog tlaka s obje strane membrane nije $\underline{\Delta\pi}$ već $\underline{\sigma \cdot \Delta\pi}$, gdje je σ-koeficijent odbijanja membrane prema određenoj otopljenoj tvari.**
- **Kada je R<100 %, onda je σ<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:**
  - **za reverznu osmozu iznosi $A=3\cdot10^{-3}-6\cdot10^{-5}$ $m^3\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}\cdot bar^{-1}$**
  - **za nanofiltraciju $A=3\cdot10^{-3}-2\cdot10^{-2}$ $m^3\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}\cdot bar^{-1}$.**

- ***Fluks otopljene tvari*: $J_s = B\,\Delta c_s$,**
- **gdje je *B* koeficijent permeabilnosti otopljene tvari, a Δc_s, koncentracijska razlika otopljene tvari s obje strane membrane $\Delta c_s, = c_{feed} - c_{permeat}$.**
- **RO membrane: $B=5\cdot10^{-3}-10^{-4}$ $m\cdot h^{-1}$, dok za NF jako varira.**
- **Koeficijent permeabilnosti otopljene tvari funkcija je difuzivnosti i distribucijskog koeficijenta kao što je dano jednadžbom: $B=D_sK_s/\Delta x$.**
- **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 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 mikro- i ultrafiltracijskih membrana u kojima dimenzije pora u materijalu određuju separacijska svojstva, a izbor materijala je uglavnom baziran na kemijskoj otpornosti.**

- ***NF/RO membrane***
- **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.**

- **Fluks je približno obratno proporcionalan debljini membrane i iz tog razloga većina reverzno osmotskih membrana asimetrične je strukture s tankim gustim gornjim slojem, tzv. skinom, debljine ≤ 1 μm, poduprtim poroznim podslojem (debljine ≈50-150 μm), a otpor prijenosu tvari određen je uglavnom gornjim aktivnim slojem.**

- **Razlikujemo dvije vrste membrana s asimetričnom strukturom:**

- ***(Integralne) asimetrične membrane-*** **gornji aktivni i donji potporni porozni sloj od istog su materijala i dobivaju se metodom fazne inverzije pri čemu je važno da je polimer iz kojeg se membrana radi topljiv u otapalu ili smjesi otapala (većina polimera ima tu sposobnost). Ipak nisu sve membrane pogodne za RO primjenu jer konstante membranskog materijala *A* i *B* moraju imati optimalne vrijednosti za dane aplikacije. Stoga za vodene aplikacije, npr. desalinaciju mora ili bočate vode, trebaju biti korišteni hidrofilni materijali (visoke *A* vrijednosti) s niskom permeabilnošću otopljene tvari.**

- ***Celulozni esteri*****, posebno *celulozni diacetat i triacetat* naročito su pogodni za izradu RO membrana, uz izvrsna permeabilna svojstva vode i nisku propustljivost za soli, ali im je nedostatak slaba stabilnost prema kemikalijama, temperaturi i bakterijama, a primjenjuju se tek u uskom pH intervalu 5-7 i ispod 30º C da se izbjegne hidroliza. Također im je nedostatak sklonost biodegradaciji te slaba selektivnost malih organskih molekula, osim ugljikohidrata kao što su glukoza i sukroza.**

- **Drugi najprimjenjiviji materijali za RO membrane jesu *aromatski poliamidi* , koji pokazuju visoku selektivnost prema solima, ali im je fluks vode nešto niži.**
- **Poliamidi se rabe u širem pH području 5-9, ali im je najveći nedostatak (jer sadrže amidnu grupu -NH-CO-) osjetljivost na najmanje tragove slobodnog klora, koji izaziva degradaciju amidne grupe.**
- **Asimetrične membrane kao i simetrične dobivaju se iz poliamida otapanjem ili metodom dry spinninga te se tako dobiju šupljikava vlakanca vrlo malih dimenzija vanjskog promjera < 100 μm.**
- **Debljina membrane tih vlakana je oko 20 μm, s posljedicom da je brzina permeacije jako smanjena. Ipak taj efekt je prevladan s ekstremno visokom membranskom površinom u danom volumnom elementu (velik snop vlakana smješteno je u modul) koja može biti do 30 000 m^2/m^3.**
- **Treća klasa materijala jesu polbenzimididazoli, polibenzimidazoloni, poliamidhidrazidi i polimidi.**

- ***Sastavljene (kompozitne) membrane*- druga je vrsta struktura RO membrana, a praktično sve NF membrane su kompozitnog tipa.**
- **Kompozitne membrane karakteristične su po tome što im je gornji aktivni, tj. selektivni sloj građen od jedne vrste materijala (polimera), a donji porozni od drugog polimera, a svaki se sloj može zasebno optimizirati.**
- **Prvi je korak kod priprave sastavljenih membrana priprava donjeg poroznog sloja i tu se općenito vodi računa o površinskoj poroznosti i raspodjeli veličina pora te se koriste obično asimetrične ultrafiltracijske membrane.**
- **Selektivni gornji sloj se zatim nanosi na nosivu poroznu podlogu različitim tehnikama od kojih su najčešće: dip coating (nanošenje tankog filma uranjanjem u polimernu otopinu za stvaranje skina), polimerizacija in-situ, međupovršinska polimerizacija i plazma polimerizacija.**

- **Kako su RO membrane po svojoj strukturi između poroznih ultrafiltracijskih membrana i vrlo gustih neporoznih membrana za pervaporaciju/plinsku separaciju, nije nužno da njihova struktura bude tako gusta.**
- **Većina RO i NF membrana pripravlja se međupovršinskom polimerizacijom u kojoj dva vrlo reaktivna bifunkcionalna monomera (npr. di-acid klorid i di-amin) ili trifunkcionalni monomeri (trimezoilklorid) međusobno reagiraju na graničnoj površini voda/organsko otapalo te se dobiva tipična mrežasta struktura.**

- **Primjena RO/NF procesa**
- ***Reverzna osmoza*** **se prije svega koristi za:**
- **- Pročišćavanje voda, naročito za desalinaciju bočate, a posebno morske vode čime se dobiva pitka voda. Količina soli u bočatoj vodi kreće se od 1 000 do 5 000 ppm (mg/L), a u moru je to oko 35 000 ppm.**
- **- za dobivanje značajnihe količina ultračiste vode za potrebe industrije poluvodiča.**
- **- u prehrambenoj industriji- koncentracijski korak pri dobivanju voćnih sokova, šećera, kave**
- **- u galvanskoj industriji- koncentriranje otpadnih voda.**
- **- u mliječnoj industriji- koncentriranje mlijeka prije proizvodnje sira.**
- ***Nanofiltracija***
- **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_2^{2-} vrlo visoka.**
- **Također je vrlo veliko zadržavanje mikropolutanata i mikrootopljenih tvari kao što su herbicidi, insekticidi, pesticidi te ostale niskomolekulne tvari kao što su boje i šećeri.**

- **Tablica: usporedba karakteristika zadržavanja između RO i NF**

Otopljena tvar	RO	NF
Monovalentni ioni (Na, K,CL,NO_3)	> 98%	< 50%
Divalentni ioni (Ca, Mg, SO_4,CO_3)	> 99%	> 90%
Bakterije i virusi	> 99%	< 99%
Mikrootopljene tvari (MW>100)	> 90%	> 50%
Mikrootopljene tvari (MW<100)	0-99 %	0-50%

- **Nanofiltracija- sažetak**

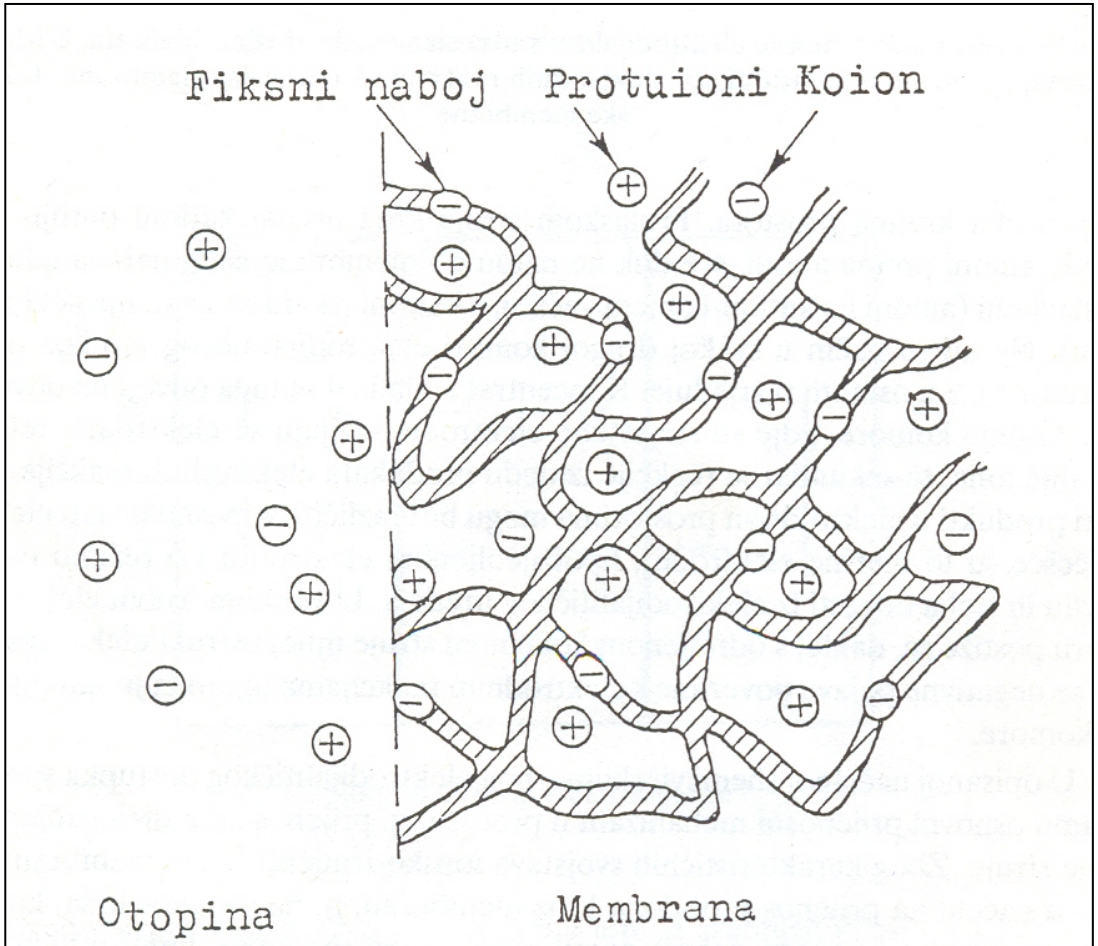
- **Membrane: kompozitne**
- **Debljina membrana: porozni podsloj: ≈150 μm , gornji selektivni sloj: ≈1 μm**
- **Veličina pora: < 2 nm**
- **Pokretačka sila: tlak (10-25 bar)**
- **Princip separacije: otapanje/difuzija, elektrostatsko odbijanje**
- **Materijal membrane: poliamid (polimerizacija na granici faza)**
- **Glavna primjena:** **desalinacija bočate vode**
  uklanjanje mikrozagađivala
  mekšanje vode
  obradba otpadnih voda
  tekstilna industrija- zadržavanje boja

- **Reverzna osmoza- sažetak**

Membrane:	**asimetrične ili kompozitne**
Debljina membrana:	**porozni podsloj: ≈150 μm , gornji selektivni sloj: ≈1 μm**
Veličina pora:	**< 2 nm**
Pokretačka sila: tlak:	**morska voda 40-80 bar**
	bočata voda: 15-25 bar
Princip separacije:	**otapanje/difuzija**
Materijal membrane:	**celulozni triacetat, poliamid, poliamiod i poli(eter ure) (polimerizacija na granici faza)**
Glavna primjena:	**desalinacija morske i bočate vode**
	dobivanje ultračiste vode (elektroindustrija)
	koncentriranje hrane sokova i šećera (industrija hrane)
	i koncentriranje mlijeka (mliječna industrija)

ELEKTRIČKI MEMBRANSKI PROCESI

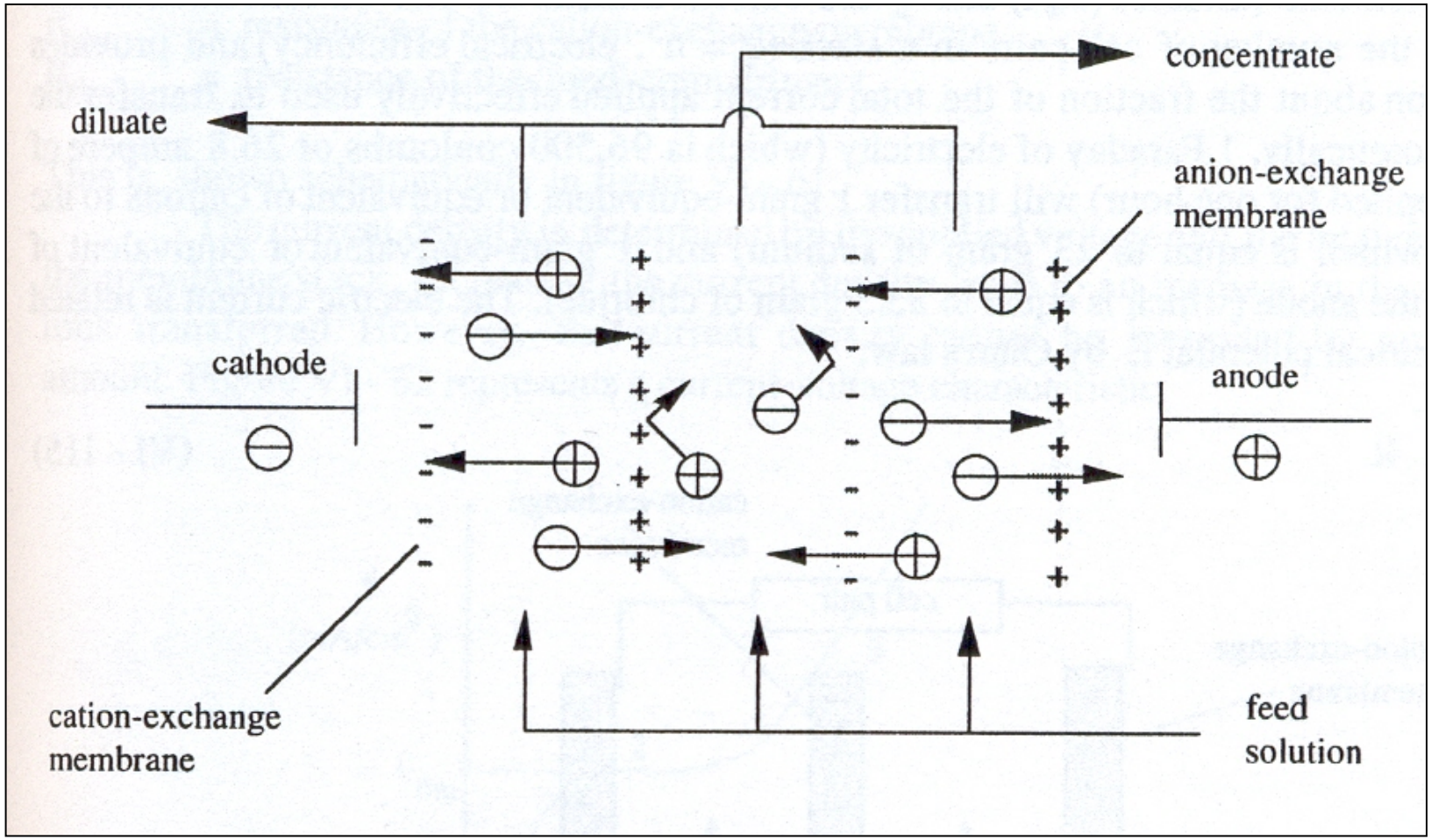
- **Membranski procesi u kojima je razlika električnog potencijala pokretačka sila procesa koriste sposobnost nabijenih iona ili molekula da vode električnu struju.**
- **Ako se uspostavi razlika električnog potencijala u otopini soli, onda pozitivni ioni (kationi) putuju k negativnoj elektrodi (katodi) 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 (slika):**
  - **Kationsko izmjenjivačke membrane (*fiksnog negativnog naboja*, s kationom kao pokretljivim protuionom) koje dozvoljavaju prolaz pozitivno nabijenih kationa i**
  - **Anionsko izmjenjivačke membrane (*fiksnog pozitivnog naboja* s pokretljivim protuionom anionom) kroz koje prolaze anioni.**
- **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.**
- $E_{don}=(RT/z_iF)\ln(a_{i,m}/a_i)$.



Slika 18. Shematski prikaz ionsko izmjenjivačke membrane i susjedne otopine

- **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).**

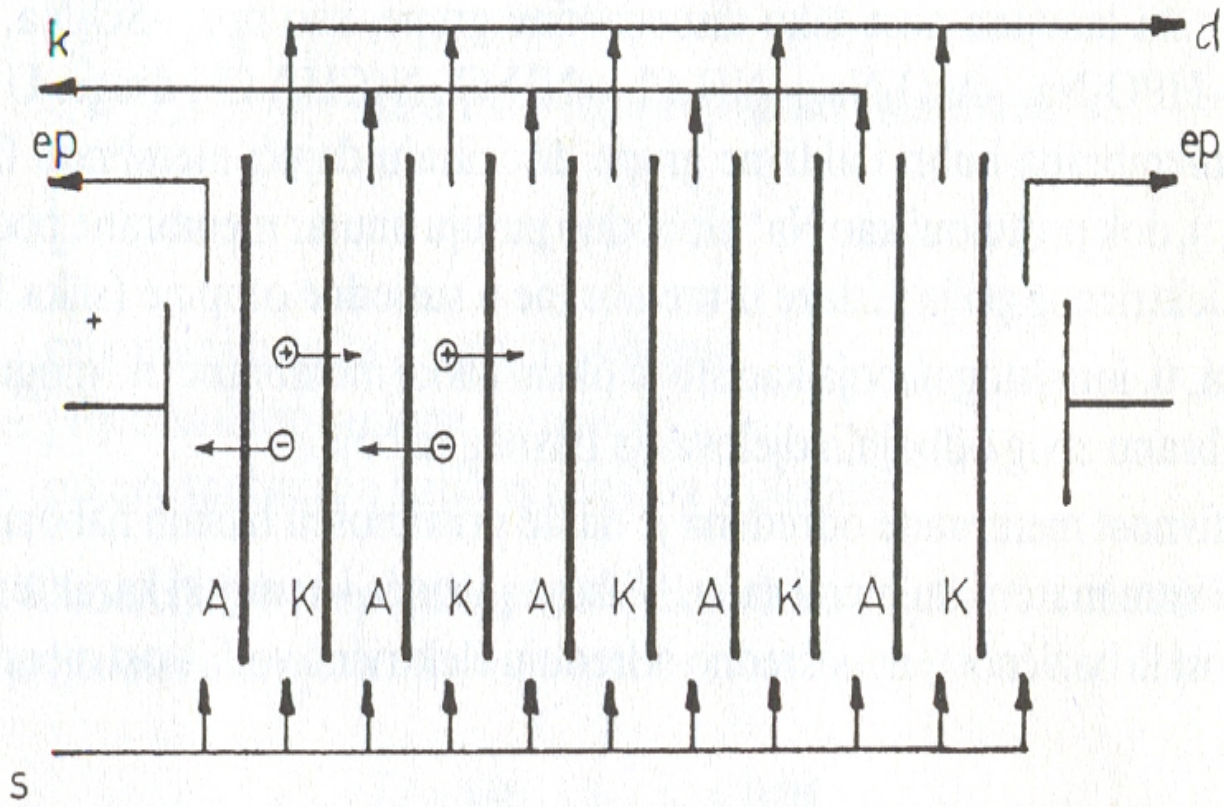
- **Elektrodijaliza**
- **Princip elektrodijalize vidljiv je iz slike.**



Slika: Shematski prikaz procesa elektrodijalize

- **U procesu elektrodijalize električki nabijene membrane koriste se za uklanjanje iona iz otopine.**
- **U višekomorni elektrodijalizator smjesti se određeni broj kationskih i anionskih ionsko izmjenjvačkih 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, H_2 i OH^- ioni se formiraju na negativnoj elektrodi (katodi), dok se Cl_2, O_2 i H^+ ioni stvaraju na pozitivnoj elektrodi (anodi).**
- **K:** $2\ H_20 + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$
- **A:** $2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$

  $H_2O \rightleftarrows 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$
- **U praktičnoj (komercijalnoj primjeni) nekoliko stotina parova ćelija je složeno u komore i na taj način primjenjena struja iskorištena je na najefektivniji način.**



Slika 17. Princip višekomorne elektrodijalize: s-ulaz slane vode, d-izlaz dijalizata, k-izlaz koncentrata, ep-odvođenje produkata elektrodnih reakcija, A-anionske membrane, K-kationske membrane

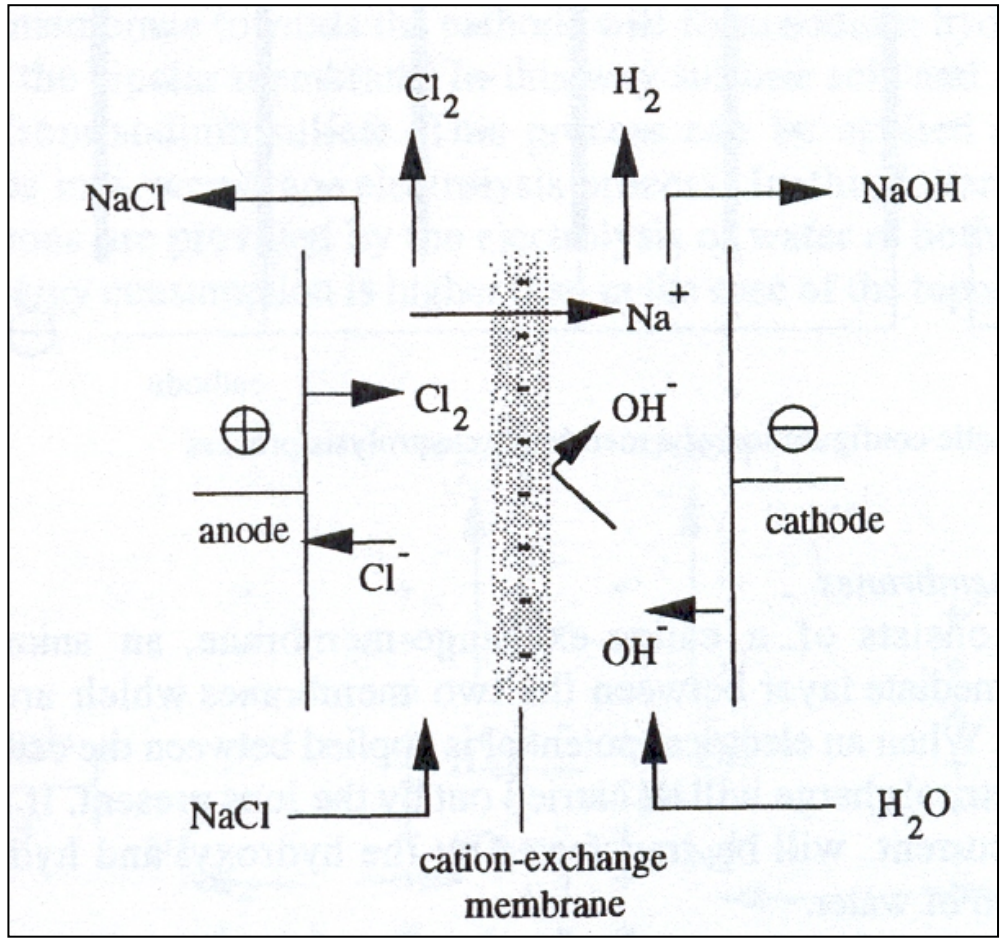
- **Količina iona koja je prošla kroz membrane izravno je proporcionalna jakosti električne struje *I* (A), ili gustoći struje, *i* (A/cm^2).**
- **Električna struja potrebna za uklanjanje broja iona dan je jednadžbom:**
- $I = z\,F\,q\,\Delta c_i/\xi$, **gdje je *q*-brzina protoka, a ξ-iskorištenje 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.**
- $R=R_{cp}\,N$, **gdje je R_{cp} otpor membranskog para ili para ćelije, a N broj tih parova u bloku ili komori**
  - $R_{cp}=R_{am}+R_{pc}+R_{cm}+R_{fc}$
  - 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:** $$i = \frac{z_i D_i F (c_{b,i} - c_{m,i})}{\delta (t_{m,i} - t_{bl,i})}$$
- **gdje su $t_{m,i}$ i $t_{b,i}$ prijenosni brojevi u membrani i graničnom sloju, a δ-debljina graničnog sloja.**

- ***Primjena elektrodijalize:***
  - **Dobivanje pitke vode iz bočate vode, ali još više dobivanje soli (koncentriranje)**
  - **Demineralizacija sirutke**
  - **Odkiseljavanje voćnih sokova**
  - **Proizvodnja pojne vode za bojlere**
  - **Uklanjanje organskih kiselina pri postupcima fermentacije (npr. separacija amino kiselina)**

- **Membranski materijal ionsko izmjenjivačkih membrana:**
  - **Umreženi kopolimeri na bazi divinilbenzena (DVB) s polistirenom ili polivinilpiridinom**
  - **Kopolimeri politetrafluoretilena (PTFE) i poli(sulfonil fluorid-vinil eter).**

- **Struktura ionsko izmjenjivačkih membrana: neporozna**
- **Debljina membrana: nekoliko 100 μm (100-500 μm)**

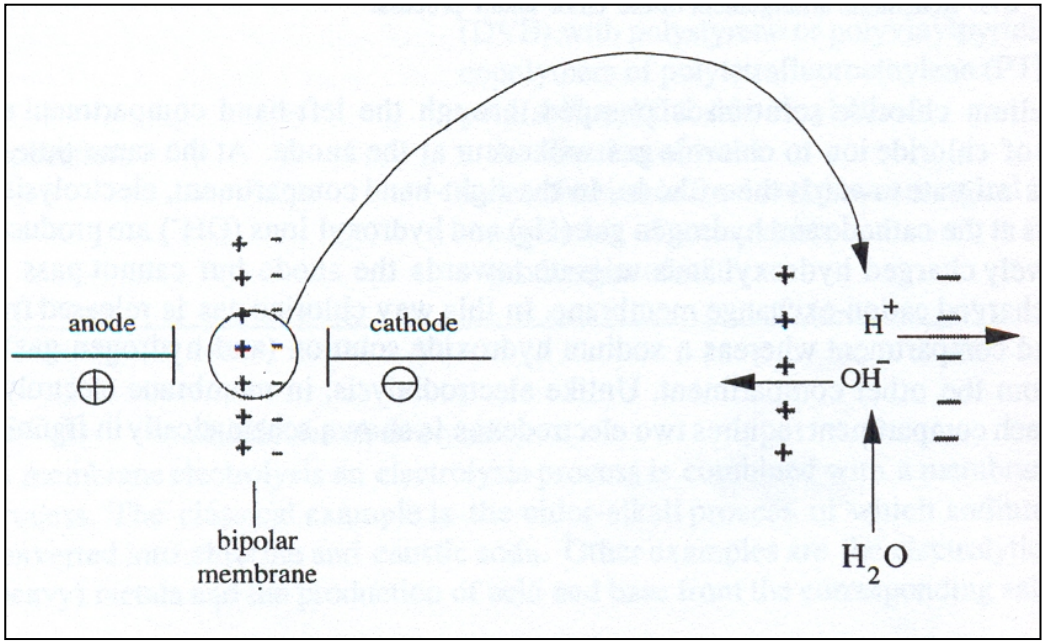
- **Membranska elektroliza**
- **Kod membranske elektrolize elektrolitički je proces povezan s membranskim separacijskim procesom.**
- **Klasičan je primjer klor-alkalijski proces u kojem je NaCl konvergiran u klor i kaustičnu sodu, a ostali primjeri su elektrolitičko obnavljanje teških metala te proizvodnja kiselina i baza iz odgovarajućih soli.**



Slika: Shematski prikaz klor-alkalijskog procesa

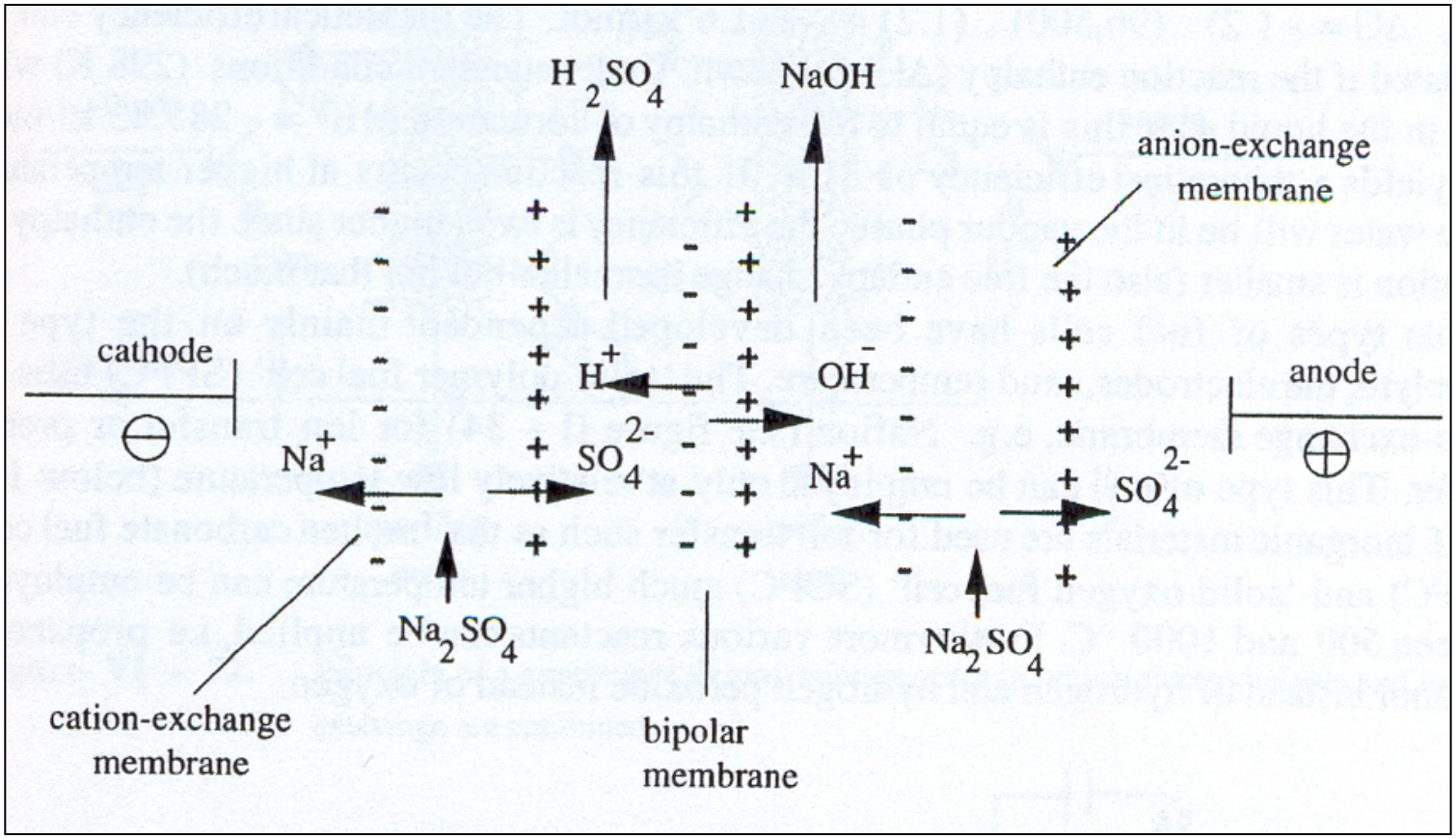
- **Za proizvodnju klora i sode pomoću klor-alkalijskog proseca potrebna je samo jedna vrsta ionsko izmjenjivačkih membrana i to kationske membrane.**
- **Otopina NaCl otopine pumpa se s lijeve strane odjeljka te se na anodi događa elektroliza Cl^- iona u plinoviti klor.**
- **U isto vrijeme Na^+ ion 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.**

- **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 odvijat će se pomoću prisutnih iona.**
- **Ako ioni nisu prisutni, onda će se struja prenositi H^+ i OH^- ionima koji nastaju disocijacijom vode.**

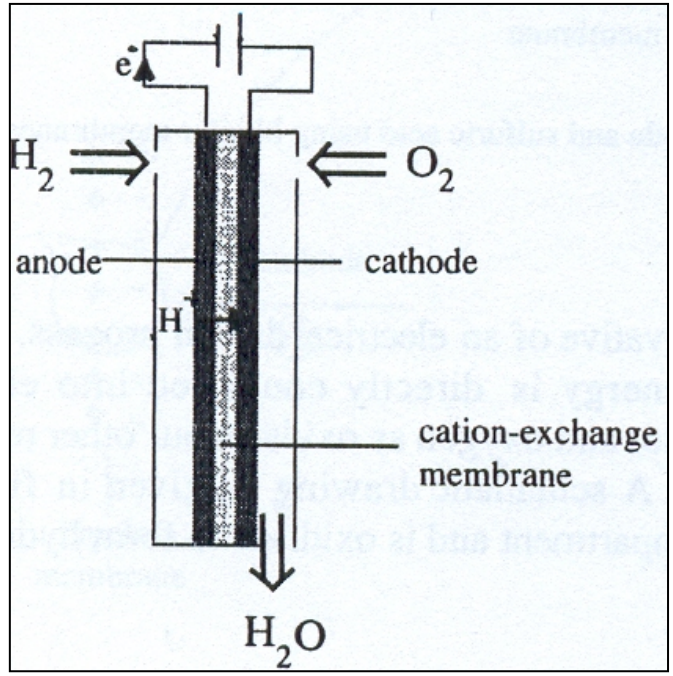
- **Primjer primjene bipolarne membrane je dobivanje sulfatne kiseline i natrijevog hidroksida (slika).**



- **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.**
- **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.**

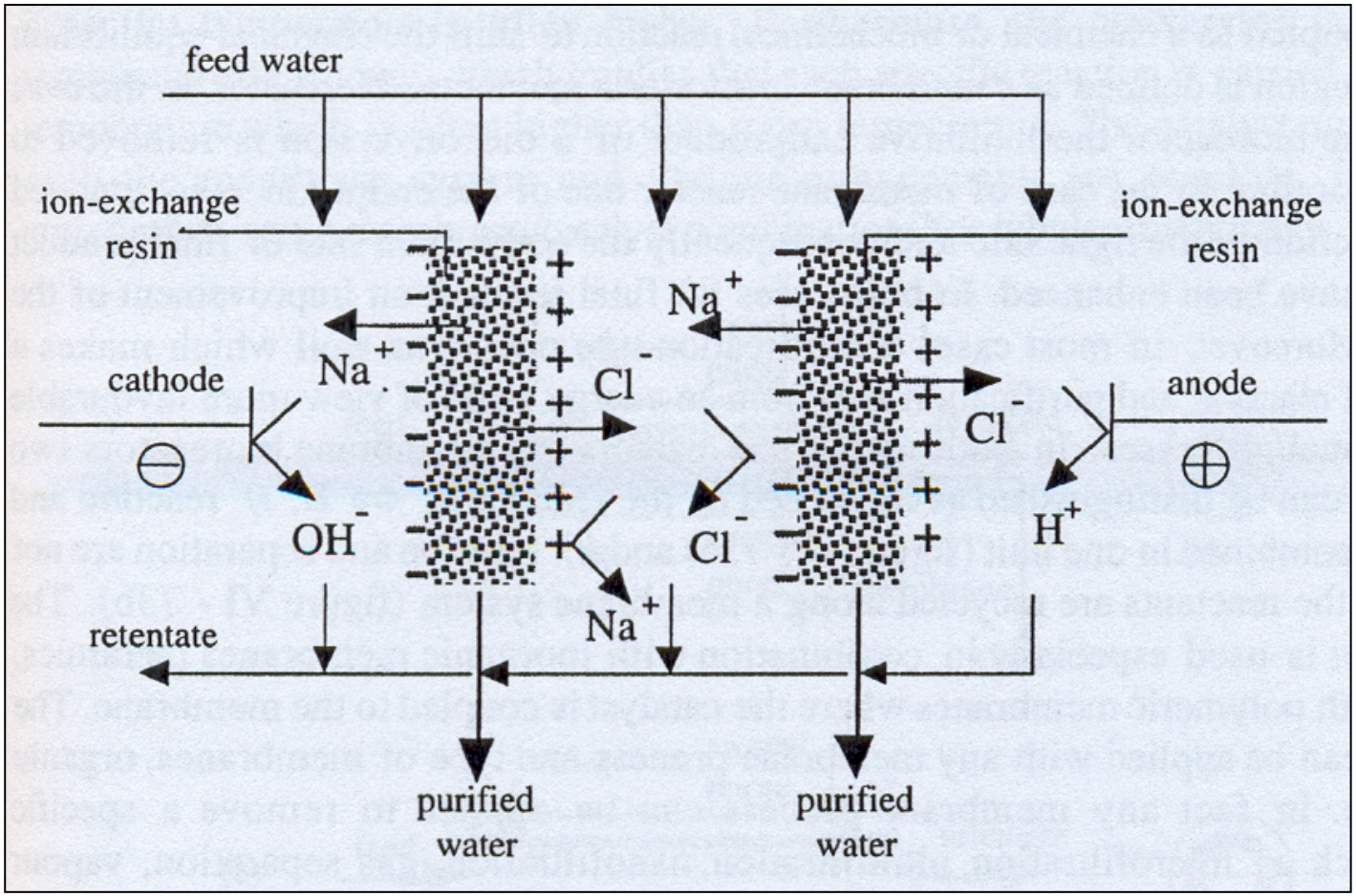
- **Gorive ćelije**
- **Gorive ćelije ili članci smatraju se izvedenicama elekrtičnih procesa.**
- **Goriva ćelija je galvanski članak u kojem se kemijska energija izravno pretvara u električnu energiju.**
- **Često se vodik koristi kao reduktor, a kisik kao oksidator, ali i drugi reducensi se mogu koristiti kao npr. metan ili metanol.**
- **Vodik se dovodi u anodni odjeljak gdje se oksidira:**
- **A:** $2H_2 \rightleftarrows 4H^+ + 4e^-$
- **Elektroni teku kroz vanjski strujni krug od anode prema katodi.**
- **H+ ioni difundiraju kroz ionsko izmnjenjivačku membranu prema katodi gdje se događa reakcija s kisikom i elektronima:**
- **K:** $4H^+ + O_2 + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$
- **Ukupna reakcija u članku je:**
- $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ **s EMS=1,2 V!**
- $\Delta G = -(2)\cdot(96550)\cdot(1,2) = -231,6\,kJ\,mol^{-1}$,
- $\Delta H^{\Theta}(H_2O,l) = -285,83\,kJ\,mol^{-1}$
- **Iskorištenje:** η**= 81% (pri višim temp. još i veće)**



Slika: 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 korstiti različiti reaktanti, npr. propan ili metanol umjesto vodika ili vodikov peroksid umjesto kisika.**
- **<u>Prednost</u> gorivih članaka kao *pretvornika energije* jest njihova velika učinkovitost pretvorbe energije (η>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 NOx, SO_2 i CO_2.**

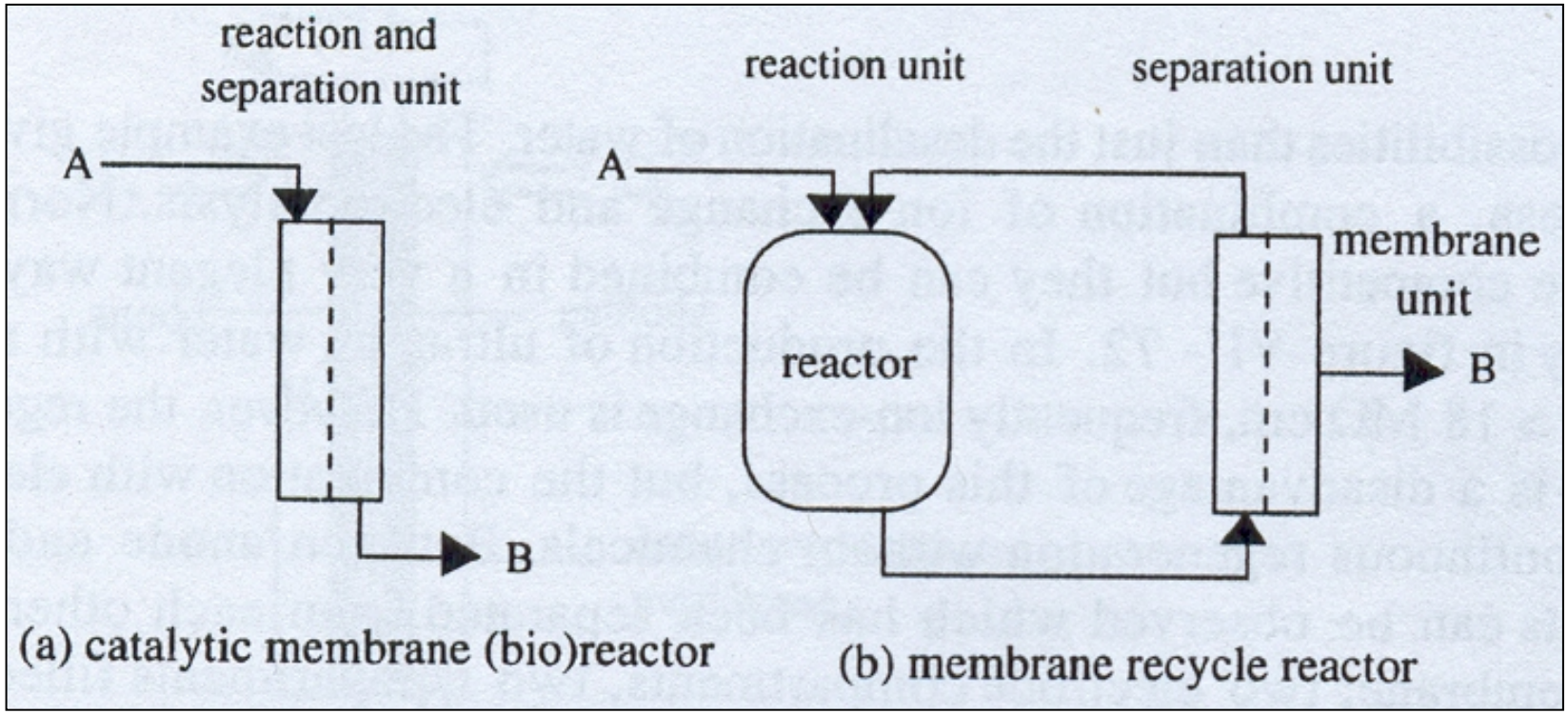
- **Elektrolitička regeneracija miješanog ionskog izmjenjivača**
- **Riječ je o hibridnom procesu, tj. kombinaciji ionske izmjene i elektrodijalize.**
- **Iako je riječ o konkurentnim procesima, oni se mogu kombinirati na vrlo jednostavan način (slika).**



- **Ultračista voda, čiji je električna otpornost >18 MΩ cm, najčešće se dobiva ionskom izmjenom.**
- **Ipak, regeneracija ionsko izmjenjivačkih smola nedostatak je ovog procesa, ali kombinacija s elektrodijalizom omogućava kontinuiranu regeneraciju bez kemikalija.**
- **Između katode i anode vidljivo je 5 odjeljaka koji su međusobno odvojeni ionsko izmjenivačkom membranom, 2 elektrodna odjeljka 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.**
- **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 pomiće reakciju na desno te se na taj način brzina konverzije ili koncentracija konačnog produkta povećava.**
- **U oba slučaja konačni je rezultat poboljšana produktivnost.**
- **U većini slučaja 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 $A \rightleftarrows B$:**
  - **kombinacija reakcije i separacije u jednoj jedinici (uređaju) i**
  - **reakcija i separacija nisu združene već se reaktanti recirkuliraju duž membrankog sustava.**



Slika: Dva koncepta membranskih (bio)reaktora: a) reakcija i separacija su povezane u jednoj jedinici (uređaju)-(katalitički membranski (bio)reaktor) i b) reacijska jedinica i membranska jedinica su odvojene (membranski recirkulirajući reaktor)

- **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, stanice sisavaca, kvasci) pod vrlo specifičnim reakcijskim uvjetima.**

- ***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