

# Izolacija tankih poliamidnih filmova s kompozitnih reverzno osmotskih membrana i njihova karakterizacija

---

Žuteg, Barbara

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:845317>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2021-05-09**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Žuteg

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Barbara Žuteg

IZOLACIJA TANKIH POLIAMIDNIH FILMOVA S KOMPOZITNIH  
REVERZNO OSMOTSKIH MEMBRANA I NJIHOVA KARAKTERIZACIJA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi povjerenstva: prof. dr.sc. Krešimir Košutić  
prof. dr. sc. Marica Ivanković  
izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2015.

*Ovaj diplomski rad posvećujem svojim roditeljima koji su mi bili bezuvjetna podrška kroz studiranje i što su me usmjerili da postanem osoba kakva sam danas. Hvala mojoj sestri Maji, na moralnom ohrabrivanju i motivaciji po uzoru na njen osobni uspjeh.*

*Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na predloženoj temi i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada. Također, posebno zahvaljujem dr. sc. Emilu Draževiću koji mi je svojim stručnim savjetima i uputama pomogao u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada.*

*Veliko hvala svim mojim prijateljima i kolegama na lijepim i nezaboravnim trenucima, učinili ste mi studiranje lakšim i zabavnim.*

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. OPĆI DIO .....   | 2  |
| 2.1. Priprema membrana .....  | 4  |
| 2.2. Dodaci membranama .....  | 6  |
| 2.3. Karakterizacija membrana .....   | 7  |
| 2.4. Metode karakterizacije membrana .....  | 8  |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 10 |
| 3.1. Kemikalije i materijali .....  | 10 |
| 3.2. Izdvajanje poliamidnog sloja .....   | 11 |
| 3.3. Aparatura .....  | 12 |
| 3.3.1. SEM .....  | 13 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA .....   | 15 |
| 4.1. Teflonska traka .....  | 15 |
| 4.2. Izolacija poliamidnog sloja SWC4+, XLE i ESPA membrana .....                                 | 16 |
| 4.3. Ovisnost $L_p$ o $J$ za neizolirane i izolirane membrane .....                               | 21 |
| 4.4. Ovisnost $L_p$ o $J$ za kombinaciju izoliranih poliamidnih slojeva različitih membrana ..... | 28 |
| 5. ZAKLJUČAK .....  | 31 |
| 6. LITERATURA .....   | 32 |
| 7. ŽIVOTOPIS .....  | 35 |

## SAŽETAK

Poliamidne kompozitne membrane su industrijski najprimjenljiviji tip reverzno osmotskih (RO) i nanofiltracijskih (NF) membrana. Mogućnost nezavisnog utjecaja na karakteristike potpornog sloja i tankog filma dopušta optimizaciju cjelokupne strukture kompozitne membrane, te njezinih karakteristika: propusnosti, selektivnosti i stabilnosti. Kao rezultat, kompozitne RO i NF membrane se obično primjenjuju u pročišćavanju vode kao što su dobivanje pitke vode desalinacijom bočate i morske vode, mekšanje vode, uklanjanje organskih tvari, proizvodnja ultračiste vode, te u naprednim obradama otpadnih voda. Fizikalno kemijska svojstva poliamidnih (PA) RO i NF membrana su uveliko određena strukturom PA i premazivanjem, ako je potrebno. U naprednoj membranskoj tehnologiji proučavanje takvog nerazdvojnog odnosa je neupitno. Otkriveno je da su površinska (hrapavost, hidrofilnost, površinski naboj) i osnovna svojstva (propusnost i uklanjanje) u velikoj mjeri međusobno povezana. Tijekom prošlog desetljeća intenzivno i kontinuirano se radilo na pripravi i razvoju tankoslojnih kompozitnih membrana (TFC) s ciljem daljnjeg poboljšanja produktivnosti i selektivnosti membrana kao i tolerantnosti na klor i organska otapala, blokiranje itd. Napredak u karakterizaciji PA tankog filma je primarno otežan zbog poteškoća odvojenog ispitivanja tankih filmova (odvojenih od polisulfonske potpore). Cilj ovog rada je bio pronaći odgovarajuće organsko otapalo za izoliranje aktivnog poliamidnog sloja nekih komercijalnih RO i NF membrana. RO i NF kompozitne membrane korištene u ovom radu bile su: SWC4+, XLE, ESPA i NF90. Ovaj rad prikazuje svojstva poliamidnog aktivnog sloja koristeći pretražni elektronski mikroskop (SEM). Nadalje, kako bi se dobile informacije o površini aktivnog sloja i selektivnosti mjeren je protok permeata,  $J$  i izračunat koeficijent permeabilnosti,  $L_p$ .

*Ključne riječi:* RO/NF membrane, poliamidni aktivni sloj, izolacija PA sloja, SEM

## **ABSTRACT**

Polyamide (PA) composite membranes are the most popular commercial form of reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes. The ability to independently tailor support layer and thin film characteristics permitted optimization of the overall composite membrane structure, permeability, selectivity, and stability over the past three decades. As a result, composite RO and NF membranes are now commonly employed in water purification applications such as desalination of brackish and sea water, fresh water softening and organic removal, ultrapure water production, and advanced wastewater purification. The physiochemical properties of RO and NF PA membranes are largely determined by their PA chemistry and coatings, if any. Knowledge on such inherent relationship is critically needed in advancing membrane technology. The surface properties (roughness, hydrophilicity, and surface charge) and transport properties (permeability and rejection) are found to be highly inter-dependent. Over the past decade, there have been intensive and continuous efforts in the development of TFC membrane, both from the industry and academia with the interests to further improve the membrane productivity and selectivity as well as its tolerance against chlorine, solvent, fouling, etc. Advances in the characterization of polyamide thin films have been primarily hampered by the difficulty of inspecting thin films in isolation (i.e., separated from the polysulfone support). The objective of this study was to find suitable organic solution for isolating active polyamide layer of some commercial reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes. RO and NF composite polyamide membranes used in this study were: SWC4+, XLE, ESPA and NF90. This study reports on scanning electron microscopy (SEM) techniques for characterizing polyamide active layer. Furthermore, to provide more information about active layer surface and selectivity, permeate flux,  $J$  was measured and water permeability,  $L_p$  was calculated.

*Key words:* RO /NF membranes; polyamide active layer; isolation of PA layer; SEM

## 1. UVOD

Reverzno osmotske (RO) i nanofiltracijske (NF) membrane se koriste za desalinaciju, obradu voda i industrijsku separaciju te zbog toga proizvođači membrana nude širok raspon membrana visoke učinkovitosti [1,2]. Današnje komercijalne RO i NF membrane koje se koriste za pročišćavanje voda su pretežno tankoslojne kompozitne membrane.

Tipična poliamidna (PA) kompozitna membrana se sastoji od tri sloja: tanki površinski selektivni poliamidni sloj debljine do nekoliko stotina nanometara, mikroporozni polisulfonski sloj i poliesterski sloj (tkanje) [3,4]. Poliestersko tkanje sadrži gotovo cjelokupnu debljinu membrane, visoko je porozan s relativno velikim porama te pruža potrebnu mehaničku čvrstoću za površinski aktivni sloj. PA sloj je izrazito tanak film (20-400 nm) i zaslužan je za selektivne karakteristike membrane. Takav kompozitni dizajn omogućuje odvojenu optimizaciju i mehaničku stabilnost. Na površinski sloj je potrebno obratiti najviše pažnje zbog toga što učinkovitost kompozitne membrane ovisi o fizikalno kemijskim svojstvima tog sloja (propusnost vode, selektivnost, hrapavost površine, hidrofobnost). Također, dugotrajno uklanjanje i stabilnost protoka mogu u velikoj mjeri ovisiti o površinskom sloju u određenim uvjetima [5]. U takvim okolnostima otvaraju se mogućnosti praćenja transportnih karakteristika izoliranog poliamidnog sloja.

Problem kompozitnih membrana je nemogućnost postizanja visoke selektivnosti i visoke propusnosti vode istovremeno. Zato su potrebni novi pristupi kojima bi se povećala selektivnost, a da se znatno ne smanji protok. U ovom radu je istražena mogućnost izolacije poliamidnog sloja bez oštećenja kako bi se istražilo da li izolirani poliamidni sloj poboljšava selektivnost i propusnost vode. Problem izolacije je fizičke prirode, naime odvajanje slojeva je vrlo osjetljivo. Potrebno je pronaći odgovarajuće otapalo koje se koristi za ispiranje polisulfonskog sloja, dok se poliestersko tkanje odvaja mehanički, bez upotrebe otapala.



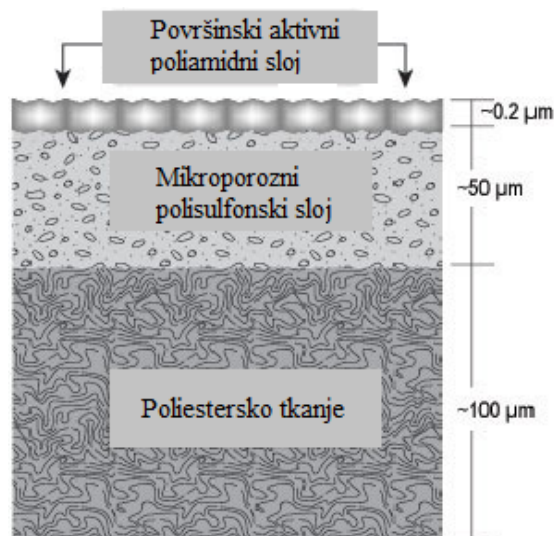
## 2. OPĆI DIO

Membranske tehnologije po svojim karakteristikama spadaju u ekonomski održive i čiste, okolišu naklonjene tehnologije zahvaljujući najnovijim postignućima u polimernoj kemiji, znanosti o materijalima, nanotehnologiji i procesnom inženjerstvu. Membranski postupci reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF) industrijski se koriste u proizvodnji pitke vode već gotovo 30 godina, a sve se više primjenjuju u postupcima obrade otpadnih i procesnih voda, pogotovo tamo gdje je poželjna visoka kvaliteta proizvoda. Također se koriste u industriji hrane i pića, proizvodnji ultračiste vode, farmaceutske, elektroničke industriji te u energetici, gdje su zahtjevi za kvalitetom vode vezani za sprječavanje nastanka kamenca, zaštite od korozije te kontrole kotlova. Djelotvorno uklanjanje organskih komponenti kao što su farmaceutici, pesticidi iz prirodnih voda i otpadnih voda predstavlja glavni izazov za inženjere, što potvrđuje i veliki broj objavljenih radova [6-9].

Svaki je membranski separacijski proces karakteriziran upotrebom membrane za postizanje određene separacije. 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 pri prijenosu tvari između dviju faza. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost da prenese jednu komponentu pojne kapljevine mnogo lakše nego ostale komponente. Pokretačka sila u procesima separacije može biti razlika koncentracija, tlaka ili temperature u ulaznoj otopini i permeatu. Iako je koncept reverzne osmoze i nanofiltracije godinama poznat, njihovo korištenje kao izvediv separacijski proces spada u relativno novu tehnologiju [10]. Napredak RO tehnologije najviše ovisi o razvoju RO membrana zato što membrana ima ključnu ulogu i određuje tehnološku i ekonomsku učinkovitost RO procesa. Zapravo, tek nakon što su Loeb i Sourirajan razvili metodu za izradu asimetričnih celulozno acetatnih membrana sa relativno visokim protokom vode i faktorom separacije u ranim 1960-ima [11], a posebno nakon izuma tankoslojne kompozitne poliamidne membrane pripremljene putem međupovršinske polimerizacije [12] RO procesi su postali industrijski primjenjivi. Danas su komercijalno dostupne RO membrane asimetričnog celuloznog tipa (celulozni acetat, triacetat, celulozni diacetat ili njihova kombinacija) i tankoslojne kompozitne membrane. RO asimetrična celulozna membrana se priprema metodom fazne inverzije, dok je tankoslojna kompozitna RO membrana proizvedena formiranjem gustog aromatskog poliamidnog sloja na mikroporoznoj potpori kao što je polisulfon procesom međupovršinske polimerizacije [13]. U usporedbi sa celuloznim membranama, tankoslojne kompozitne membrane pokazuju znatno viši protok vode i uklanjanje soli, otpor tlačnom

zbijanju, širi raspon radnih temperatura i širi raspon pH vrijednosti, te višu stabilnost prema biološkom blokiranju [14]. Upravo zbog toga u današnje vrijeme tankoslojna kompozitna membrana dominira u području RO membrana. Usprkos brojnim prednostima, nedostatak tankoslojnih kompozitnih RO membrana je sklonost blokiranju [15]. Blokiranje membrana je pojava kod koje otopljena tvar ili čestice u pojnoj kapljevini blokiraju površinu RO membrane što uzrokuje pad protoka i utječe na kvalitetu proizvedene vode. Iako se učinkovitost blokirane RO membrane djelomično može obnoviti odgovarajućom metodom čišćenja [16], to neizbježno povećava radne troškove i smanjuje životni vijek membrane.

Tankoslojne kompozitne membrane (TFC) su troslojne strukture, ultra tanki (150-200 nm) poliamidni sloj se nalazi na površini porozne polisulfonske potpore (30-40  $\mu\text{m}$ ), koja je ojačana sa poliesterskim tkanjem debljine 80-120  $\mu\text{m}$ . [17-21] (slika 1)



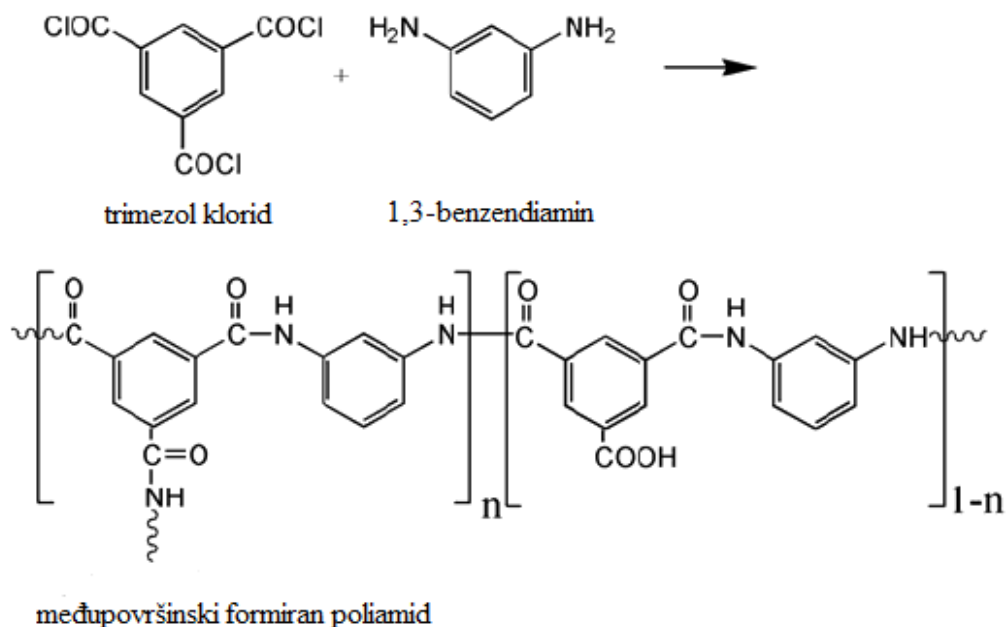
**Slika 1.** Tankoslojna kompozitna RO membrana

Kemijska priroda i morfologija poliamidnog sloja uveliko utječu na membransku učinkovitost (uklanjanje soli i protok vode) dok porozna polisulfonska potpora pruža mehaničku čvrstoću aktivnom sloju. Glavna prednost u pripravi TFC membrana je da se karakteristike porozne strukture i poliamidnog aktivnog sloja mogu optimizirati pojedinačno za njihove specifične funkcije [22-26].

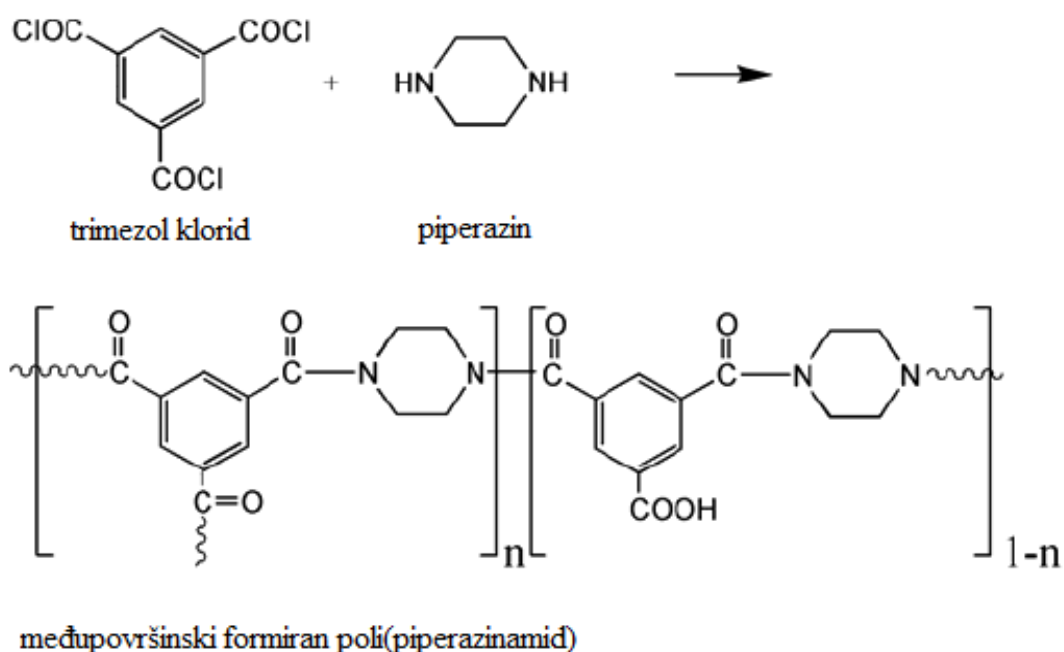
## 2.1. Priprema membrana

U komercijalnoj praksi tanki selektivni sloj formira se međupovršinskom polimerizacijom monomera amina dovedenih u kontakt sa monomerima aromatskih kiselina klorida [3,27]. Jedan od najuspješnih načina pripreme visoko selektivnog i permeabilnog poliamidnog sloja je korištenje 1,3-benzendiamina (m-fenilendiamina) u vodenoj otopini u reakciji sa trimezol kloridom (1,3,5-benzotrikarbonil klorid) u organskom otapalu (sl. 2a). U takvoj reakcijskoj shemi, monomeri amina i kiselina klorida su aromatski, a trostruke –COCl grupe u trimezol kloridu omogućavaju da potpuno aromatska poliamidna membrana bude visoko umrežena, što je ključno za visoki stupanj uklanjanja soli RO membrana. Od razvitka prve komercijalne u potpunosti aromatske poliamidne membrane FT30 (FilmTec©), ova reakcijska shema i njezine varijacije su rasprostranjeno korištene u pripravi najviše korištenih TFC RO i NF membrana [3]. PA sloj dobiven na ovaj način je tipično hrapav, zbog strukture „grebena i dolina“, hrapavosti reda 100 nm. [3,28,29,30] Alternativno, monomer alifatskog amina (npr. piperazina) također može reagirati sa aromatskim trimezol kloridom i formirati poliaromatski poli(piperazinamid) [3] (sl. 2b) Membrane na bazi poli(piperazinamid)-a tipično imaju manju selektivnost od potpuno aromatskih PA membrana i najviše se koriste u nanofiltraciji [31].

Monomeri koji se obično koriste su alifatski/aromatski diamini kao piperazin, m-fenilendiamin i p-fenilendiamin i monomeri kiseline klorida kao što su trimezol klorid, cikloheksan-1,3,5-trikarbonil klorid. Iako se za formiranje funkcionalnog poliamidnog sloja najviše koriste trimezol klorid i 1,3-benzendiamin znanstvenici su još uvijek u potrazi za novim monomerima za međupovršinsku polimerizaciju kako bi poboljšali učinkovitost otpora blokiranju membrana [32]. Novi monomeri obično sadrže više funkcionalnih i polarnih grupa, kako bi pripravljena RO membrana imala glađu površinu i bolju hidrofилnost, što je poželjno za poboljšanje svojstva anti-blokiranja membrana.[33]



(a) Potpuno aromatizirani poliamid zasnovan na trimezol kloridu i 1,3-benzendiaminu



(b) Poliaromatski poliamid zasnovan na trimezol kloridu i piperazinu

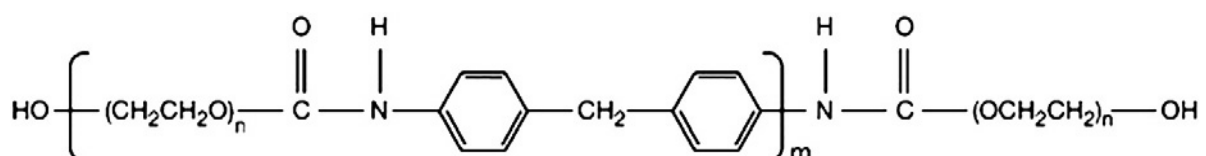
**Slika 2.** Kemijska reakcija međupovršinski formiranih TFC RO i NF membrana. Simbol  $n$  označava stupanj umrežavanja ( $n$  poprima vrijednosti između 0-1;  $n=1$  za potpuno umreženi poliamid i  $n=0$  za linerani poliamid). Za membrane temeljene na trimezol kloridu i 1,3-benzendiaminu molekulske formule za potpuno umreženi i linearni PA su  $C_6H_4ON$  i  $C_{15}H_{10}O_4N_2$ [5,6]. Za poli(piperazinamid) molekulske formule su  $C_5H_5ON$  (potpuno umreženi) i  $C_{13}H_{12}O_4N_2$  (linearni).

## 2.2. Dodaci membranama

Mnoge komercijalne RO i NF membrane dodatno se modificiraju nanošenjem sloja za zaštitu površine membrane i poboljšanja njene učinkovitosti [28,34,35]. Formiranje poliamida i nanošenje dodatnog sloja na površinu membrane snažno utječe na svojstva membrane (npr. površinski naboj i hrapavost [29,37]), koja određuju radni vijek membrane [30,36,37]. U mnogim slučajevima, svojstva membrane su međusobno jako povezana. Primjerice, nanošenje neutralnog hidrofilnog premaza na u potpunosti aromatsku PA membranu može imati istovremeno sljedeće efekte:

1. Smanjenje površinskog naboja
2. Poboljšanje hidrofilnosti
3. Zaglađivanje površine membrane
4. Smanjenje propusnosti membrane
5. Utjecaj na membransko uklanjanje soli [28,36].

Slika 3 pokazuje kemijsku strukturu sintetizirane hidrofilne površine modificirajućih makromolekula (LSMMs). Matsuura i suradnici su pokušali napraviti površinu TFC membrane hidrofilnijom sjedinjavanjem dodatka LSMMs na aktivni PA sloj [38]. Uočeno je da se LSMMs sintetiziran tijekom in situ polimerizacije može seliti na površinu polimera i tako učiniti membranu hidrofilnom i proizvesti kompozitnu membranu s najboljom izvedbom koja ima poboljšani protok vode u odnosu na kompozitne membrane bez LSMMs-a. Poboljšana stabilnost je pripisana dobro raspršenom LSMMs-u u PA sloju, što povećava mehaničku čvrstoću formiranog tankog sloja. Uzimajući u obzir ponašanje membrane tijekom uklanjanja soli, ovakva membrana je uvijek pokazivala višu učinkovitost separacije (~96% vs ~91% bez LSMMs-a pri 35,000 ppm NaCl, 5,5 MPa) [39].



**Slika 3.** Kemijska struktura hidrofilne površine modificirajućih makromolekula

Dok proizvođači membrana obično određuju propusnost i stupanj uklanjanja soli njihovih proizvoda, samo formiranje i postupci poslije formiranja membrane nisu dostupni krajnjim

korisnicima. Takvo ograničenje, zajedno sa nehomogenom prirodom PA slojeva na nanometarskoj razini [28,29] postavlja veliki izazov za karakterizaciju membrana. Također, u velikoj mjeri ograničava mogućnost krajnjeg korisnika membrana da odabere najprikladniji proizvod za određenu primjenu.

### **2.3. Karakterizacija membrana**

Vrijeme međupovršinske polimerizacije je jako brzo i mnogi faktori kao što su vrijeme reakcije, temperatura reakcije, uvjeti stvrdnjavanja te koncentracija monomera mogu utjecati na strukturu poliamida. Također, proizvedeni film je jako tanak pa njegova karakterizacija uobičajenim metodama koje se koriste u karakterizaciji većine polimera je otežana i stoga su potrebne metode analize površine. Priprava tankoslojnih kompozitnih membrana je proučavana od različitih grupa znanstvenika koji su se usmjerili na nekoliko polja kao što su utjecaj molekularne strukture poliamida na svojstva membrane i učinkovitost [40], mehanička svojstva tankog sloja [41], svojstva površine [42], modeliranje prijenosa i matematičko modeliranje međupovršinske polimerizacije [43,44] i korištenje čestica nanozeolita u tankoslojnim nanokompozitima [45].

Karakterizacija membrana uključuje proučavanje materijala od kojih je napravljena membrana kao i membranskih procesa. Temeljno razumijevanje membranskih materijala je potrebno za procjenu membranskih procesa. Dok su tehnike karakterizacije temeljene na konvencionalnim analitičkim instrumentima relativno jednostavnog pristupa, proučavanje membranskih procesa i fenomena prijenosa tvari su vrlo složene, posebno zato što su šupljine (pore) TFC PA kompozitnih RO membrana svega nekoliko Å. To znači da bi veličina rezolucije opažanja trebala biti u angstromima. Zbog toga, je jako teško opažati u eksperimentima procese prijenosa tvari. Pomoću pristupa temeljenih na modelu pokušava se opisati fenomen prijenosa tvari koji često dovodi do suprostavljanja mišljenja jer model je primarno temeljen na pretpostavkama i hipotezama. Dakle, potrebne su druge dodatne tehnike i metode kako bi se prevladale neželjene greške u analizi. Elektroni, pozitroni, X-zrake i neutroni su reda veličine angstroma i zbog toga korištenje ovih tehnika može dati rezoluciju opažanja u angstromima. Karakterizacija korištenjem takvih tehnika je potrebna za razumijevanje nanostrukture polimernog lanca kao i karakteristike strukture pora membrane kako bi se poboljšala učinkovitost membrane. [3,4,37,46]. Gornji poliamidni sloj je selektivni aktivni sloj koji je odgovoran za propusnost i selektivnost. Poroznost membrane može biti

smanjena nanostrukturom polimernog lanca poliamidnog sloja kada se pore javljaju između dijelova lanca koji stvaraju polimernu mrežu sa svakom polimernom supermolekulom i između samih susjednih polimernih supermolekula [28,47,48] Veličina polimernih nakupina je na nanometarskoj veličini i visoko kompaktna, ali može biti oslabljena otapalom [27]. Pore poliamidne membrane su prirodno nepravilne i otkriveno je da nisu povezane [29,30]

## 2.4. Metode karakterizacije membrana

Brojne tehnike se koriste za karakterizaciju TFC RO membrana. Spektroskopija totalne infracrvene refleksije (ATR-FTIR), tehnika mikroskopije atomskih sila (AFM), fotoelektronska rendgenska spektroskopija (XPS) su nedestruktivne metode koje mogu mjeriti uzorke u njihovom prirodnom obliku te su zbog toga prikladne za proučavanje površina RO poliamidnih membrana. FTIR-ATR spektroskopija omogućava izravno mjerenje koeficijenata raspodjele organskih tvari između otopine i poliamidnog filma koje je oslobođeno utjecaja sorpcije organskih tvari unutar potpornog polisulfonskog sloja kompozitne membrane. Drugim riječima, dobiva se koeficijent raspodjele otopljenih tvari između vodene faze (otopine) i materijala selektivnog sloja membrane [49]. Hrapavost površine, proučavana s AFM je važan parametar koji je direktno povezan s propusnošću membrane [50]. Za proučavanje heterogenosti nanorazine koja je zaslužna za hrapavost površine u poliamidu koristi se SEM [51]. XPS je tehnika površinske osjetljivosti i mjeri osnovni sastav (osim H) i informacije o kemijskim vezama na dubini 1-5 nm površine [52,53]. S druge strane, ATR-FTIR omogućuje puno dublje prodiranje (od  $<200\text{nm}$  do  $>1\mu\text{m}$ ) ovisno o broju valova i kutu. Iako je manje kvantitativna, ATR-FTIR metoda pruža značajne kvalitativne detalje o tipu prisutnih funkcionalnih grupa u poliamidnom i polisulfonskom sloju. Nabrojane tehnike se međusobno nadopunjuju i koriste se za proučavanje karakteristika nekorištenih membrana, blokiranih membrana i onih koje su degradirale [52]. Za karakterizaciju RO membrana potrebno je odrediti propusnost i separaciju soli pri čemu se najčešće kao standard koristi NaCl. Prijenos kroz membranu događa se kao rezultat pokretačke sile koja djeluje na komponente u ulaznoj struji. 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:

$$J = -A \left( \frac{dX}{dx} \right) \quad (1)$$

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. U slučaju volumnog fluksa jednadžba poznatija kao Darcyev zakon glasi:

$$J_v = -L_p \left( \frac{dp}{dx} \right) \quad (2)$$

gdje je  $L_p$  koeficijent permeabilnosti, a  $dp/dx$  pokretačka sila izražena kao gradijent tlaka duž koordinate  $x$  okomite na transportnu barijeru.

Koncentracija soli u ulaznoj otopini i permeatu se određuje mjerenjem električne provodljivosti otopina upotrebom konduktometra. Separacija soli je određena sljedećim izrazom:

$$R = \left( \frac{1 - c_p}{c_f} \right) \times 100 \quad (3)$$

gdje su  $c_f$  i  $c_p$  koncentracije u ulaznoj otopini i permeatu.



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije i materijali

U radu su korištene kemikalije analitičke čistoće. Pročišćena voda dobivena je iz MilliQ sustava za vodu (Millipore voda) sa specifičnim otporom 18,2 MΩcm.

**Tablica 1.** Karakteristike korištenih kemikalija

| Kemikalije      | Molekulska formula                           | Čistoća, % | Molarna masa, g mol <sup>-1</sup> | Proizvođač                |
|-----------------|--|------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 1,4-Dioksan     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 99,0       | 88,11                             | Veb<br>Laborchemie        |
| Dimetilformamid | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO             | 99,5       | 73,10                             | Apolda<br>Kemika Standard |
| Diklormetan     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>              | 99,0       | 84,93                             | Kemika Standard           |
| Toluen          | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                | 99,0       | 92,14                             | Alkaloid                  |
| Etanol          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH             | 96,0       | 46,07                             | Kemika Standard           |

Ispitivane membrane dobavljene su obliku plahti i prikladno skladištene. Korištene su: SWC4+ (visokotlačna RO membrana za morsku vodu), ESPA, XLE (niskotlačne RO membrane za bočatu vodu i postupke pročišćavanja otpadnih voda) i NF90 (nanofiltracijska membrana). Riječ je o TFC membranama koje su sastavljene od poliesterskog, polisulfonskog i poliamidnog sloja. Eksperimenti se temelje na mjerenju volumnog fluxa  $J$  kroz membranu, koji je određen mjerenjem mase permeata u vremenu  $t$

$$J_v = \frac{m_p}{A \times t}, \left[ \frac{kg}{m^2 h} \right] \quad (4)$$

gdje je  $m_p$  - masa permeata,  $A$  - površina membrane,  $t$  - vrijeme prikupljanja permeata

Koeficijent permeabilnosti izračunat je prema jednadžbi:

$$L_p = \frac{m_p}{A \times t \times p}, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{hbar}} \right] \quad (5)$$

Mjerenje je podijeljeno u 2 dijela:

1. određivanje protoka neizoliranih membrana
2. određivanje protoka membrana kojima je uklonjen poliesterski i polisulfonski sloj

Mjerenje protoka omogućuje uspoređivanje membrana te proučavanje utjecaja svakog sloja na selektivnost. Pojna kapljevina (feed) u preliminarnim eksperimentima je milipore voda. Membrane su postavljene na metalni nosač ( $r=0,425\text{mm}$ ) koji je napravljen od sitnih sprešanih metalnih čestica što ga čini mikroporoznim. Prije postavljanja membrana potrebna je njihova predobrada. Zbog toga su uronjene u otopinu demineralizirane vode i etanola u omjeru 1:1 kroz 10 minuta. Membrane tim postupkom nabubre i postaju elastične, a sprječava se njihovo pucanje tijekom postavljanja u membranske jedinice. Nakon postavljanja membrane u poniklane ćelije namješten je tlak od 51,7 bar u trajanju od 1 h kako bi se membrana stabilizirala, a nakon toga je započeto mjerenje. Sva mjerenja su se odvijala pri sobnoj temperaturi od 25°C.

### 3.2. Izdvajanje poliamidnog sloja

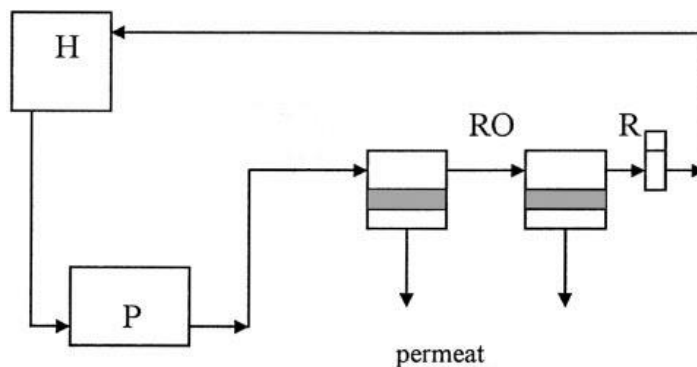
Drugi dio eksperimenata se odnosio na odabir otapala kojim će se uspješno isprati polisulfonski sloj, a da se pritom ne uništi poliamidni sloj koji se želi izolirati. Na metalni nosač postavljena je teflonska traka koja rastezanjem postaje mikroporozna. Također, mjerio se protok vode kroz teflonsku traku kako bi ispitali da li voda prolazi kroz nju i ima li utjecaja na mjerenja s membranama. Prije ispiranja polisulfonskog sloja, poliesterski dio (tkanje) je ručno odstranjen. Korištena otapala za ispiranje polisulfonskog sloja su: dimetilformamid, dioksan i diklormetan (tablica 1). Na metalni nosač se prvo postavlja teflonska traka, a zatim se pažljivo prislanja poliamidni i polisulfonski sloj koji se fiksiraju pomoću kapljica toluena koji omekšava slojeve. Tijekom sušenja film prianja kapilarnim silama uz površinu. Nakon toga se nježno ispiru polisulfonski sloj s odgovarajućim otapalom ili smjesom otapala.

SWC4+ membrana je prvo bila ispirana sa dimetilformamidom na način u kojem je metalni nosač, na kojem se nalazi teflon i membrana, postavljen pod gotovo okomitim nagibom. Kapaljkom se otapalo kontinuirano ispušta tako da ravnomjerno ispire cijelu površinu membrane. Pritom treba paziti da se kapi ispuštaju blizu površine membrane kako ju ne bi oštetile. Naime, pod utjecajem otapala membrane su manje otporne i sklone pucanju. Vrijeme ispiranja membrane dimetilformamidom je bilo oko 10 minuta. Nakon dimetilformamida za ispiranje SWC4+ membrane se koristio dioksan. Metalni nosač sa membranom je postavljen također okomito, a ispiranje je trajalo 40-ak minuta. Također je korištena smjesa otapala. Smjesa je napravljena od diklormetana i dioksana u omjeru 1:20, 1:10 te 7ml diklormetana na 100 ml dioksana. Diklormetan je dodan kako bi smanjio površinsku napetost dioksana i tako omogućio brže isparavanje i upijanje otapala papirom. U ovim slučajevima metalni nosač je postavljen gotovo vodoravno sa podlogom pa je bilo potrebno da otapalo što lakše prođe sa membrane. U slučaju XLE membrane prvo se polisulfon ispirao sa dioksanom 40-ak minuta. Polisulfonski sloj ESPA membrane se ispire sa dimetilformamidom, a zatim kratko diklormetanom. Svaka pripravljena membrana za testiranje ipak se razlikuje upravo zbog načina ispiranja polisulfonskog sloja.

Nakon odabira otapala provedeno je mjerenje protoka za neizolirane i izolirane SWC4+, ESPA, XLE i NF90 membrane. Glavni utjecaj na razliku u protocima ima priprema membrane zbog koje je nemoguće napraviti apsolutno isti izolirani poliamidni sloj. Realni test za netaknutu strukturu selektivnog sloja zapravo je mjerenje protoka vode ili selektivnosti. Ako protok vode prije i nakon izolacije bude sličan to je neposredni dokaz da je selektivni sloj bez pukotina.

### **3.3. Aparatura**

Pripremljeni uzorci membrana su testirani na laboratorijskoj RO aparaturi koja je prikazana shematski na slici 4.



**Slika 4.** Shematski prikaz sustava za reverznu osmozu; H-spremnik za držanje vode, P-visokotlačna pumpa, RO-ćelije za reverznu osmozu, R-regulator tlaka

Visokotlačna pumpa (Shimadzu Liquid Chromatography, LC-10ADVP, SAD Manufacturing) dostavlja pojnu kapljevinu do ćelija pri volumnom protoku od  $1 \text{ ml min}^{-1}$  (sl. 5)



**Slika 5.** Visokotlačna pumpa, Shimadzu Liquid Chromatography

### 3.3.1. SEM

Pretražni elektronski mikroskop je tip elektronskog mikroskopa koji stvara slike iz uzorka skeniranjem sa usmjerenom zrakom elektrona. Elektroni reagiraju s atomima u uzorku i time proizvode različite signale koji mogu biti detektirani i mogu sadržavati informacije o topografiji uzorka i njegovom sastavu. SEM može postići rezoluciju bolju od  $1 \text{ nm}$ . Slike su snimljene na površini  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  pet različitih izoliranih membrana. Svaki od pet uzoraka je pričvršćen na postolje od inoks čelika sa ugljikovom trakom i postavljen u neparivač (Quorum) u kojem prolazi struja argona gdje se nanosi tanki sloj zlata na svaku površinu

membrane pri 18mA u vremenu od 60s. SEM (VEGA 3 SEM, TESCAN, a.s., Češka) je korišten kako bi se provjerilo da li je došlo do puknuća PA sloja, i da li je u potpunosti ispran polisulfonski sloj (sl. 6)

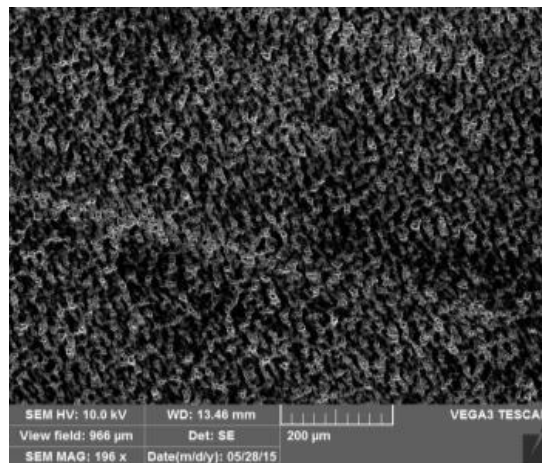


**Slika 6. SEM (VEGA 3 SEM, TESCAN)**

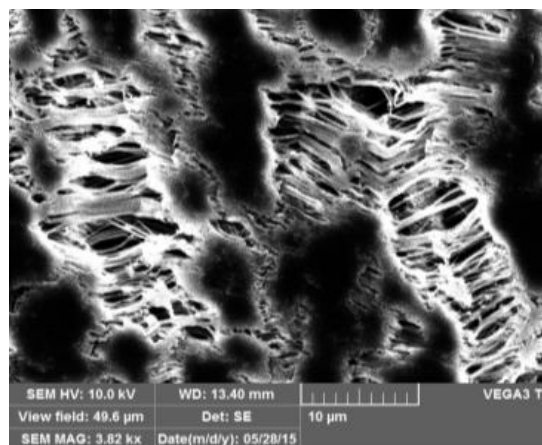
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Teflonska traka

Na slikama 7 i 8 prikazana je struktura teflonske trake. Rastezanjem teflonske trake dobije se mikroporozna struktura koja omogućuje nesmetan rad neizoliranih i izoliranih membrana. Ona zapravo štiti membrane jer bi njihovo postavljanje izravno na metalni nosač izazvalo pucanje, a i nemoguće je njihovo ispiranje.



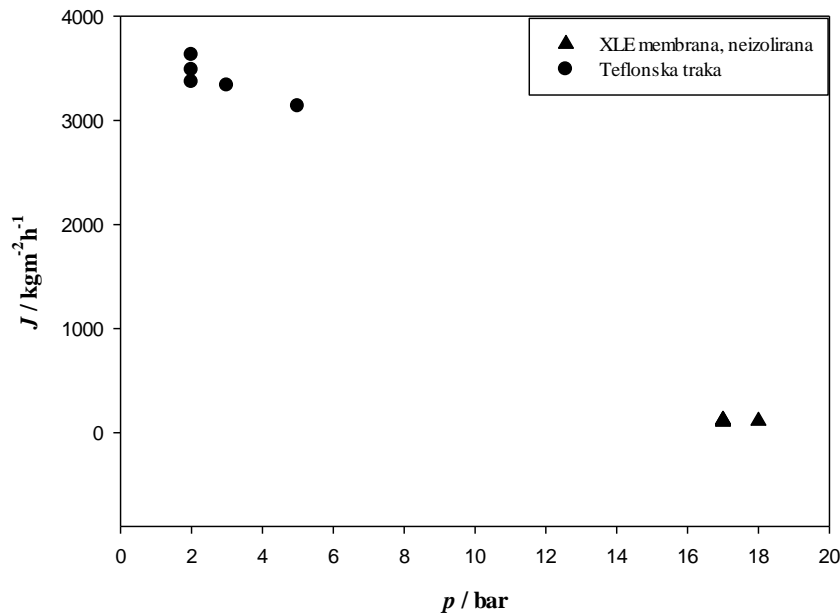
**Slika 7.** SEM snimak teflonske trake , uvećanje 196x



**Slika 8.** SEM snimak teflonske trake uvećanje 3.82kx

Da bi bilo sigurno da teflonska traka nema nikakav utjecaj na membrane, mjerio se protok vode kroz traku i usporedio s jednom od korištenih membrana, točnije s XLE membranom.

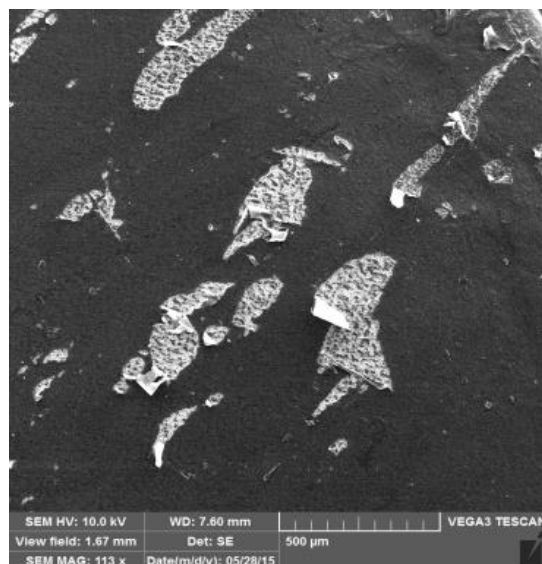
Dobivene vrijednosti potvrđuju mikroporoznu strukturu trake i ona kao takva nema utjecaj na mjerenja s membranama. Dok su za XLE membranu vrijednosti volumnog fluxa  $J$  oko  $120 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , za teflonsku traku  $J$  iznosi oko  $3500 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (sl. 9)



**Slika 9.** Protok vode kroz teflonsku traku i neizoliranu XLE membranu

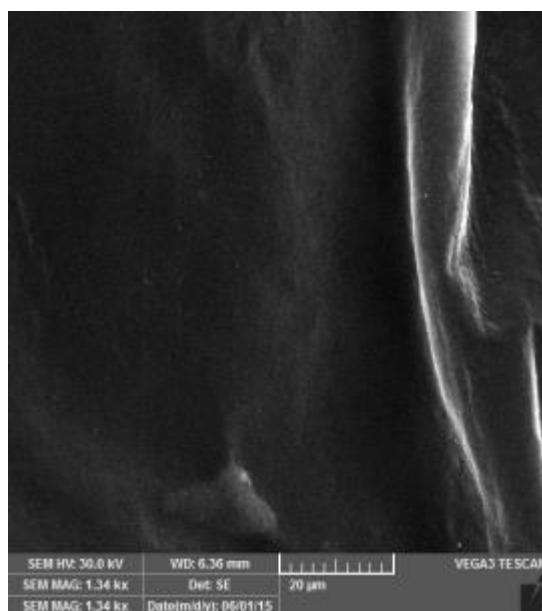
#### 4.2. Izolacija poliamidnog sloja SWC4+, XLE i ESPA membrana

Izolacija poliamidnog sloja SWC4+ membrane je bila uspješna nakon odabira odgovarajućeg otapala. Polisulfonski sloj SWC4+ membrane je prvo bio ispiran sa dimetilformamidom. SEM pokazuje kako dimetilformamid nije odgovarajuće otapalo za SWC4+ membranu jer su zabilježene brojne pukotine, a polisulfon nije dovoljno ispran (sl. 10) Razlog tome može biti agresivnost otapala, kao i način ispiranja membrane (prebrzo ispuštanje kapljica otapala, okomiti položaj metalnog nosača na kojem je ispirana membrana).



**Slika 10.** Pukotine na SWC4+ membrani ispranoj dimetilformamidom, uvećanje 113x

Nakon dimetilformamida sljedeće otapalo korišteno za ispiranje polisulfonskog sloja je bio dioksan. Slika 11 pokazuje u potpunosti ispran polisulfonski sloj.

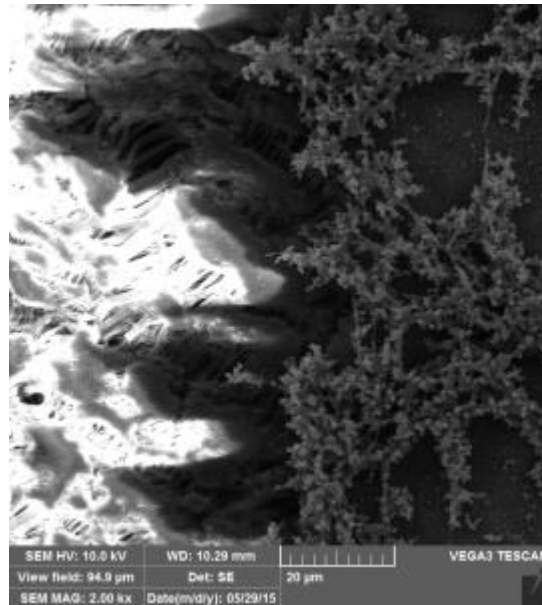


**Slika 11.** Isprana SWC4+ membrana dioksanom, uvećanje 1.34kx

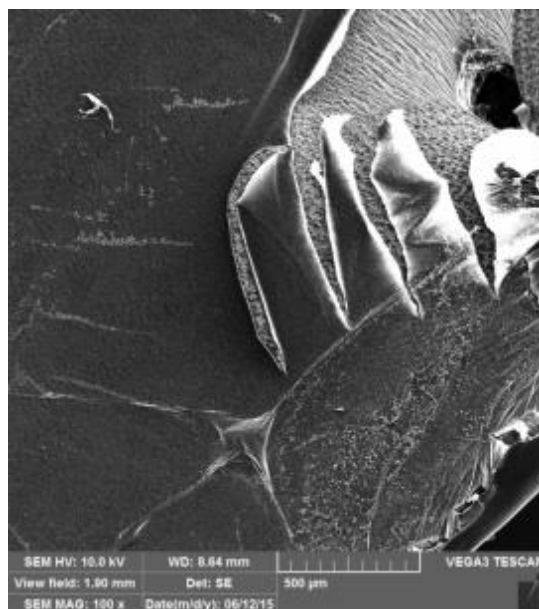
Na slikama 12 i 13 moguće je zamijetiti da više pukotina nastaje uz rub metalnog nosača, kao i da je zaostala veća količina polisulfona. To se javlja kao posljedica rukovanja s membranom i nakupljanja polisulfona ispranog sa sredine membrane koji je zaostao na rubovima i koje papir nije uspio upiti. Pukotine na samim rubovima se mogu tolerirati jer površina ispiranja membrane je veća od površine izoliranog poliamidnog sloja čiji volumni protok mjerimo.



Nedostatak ovog otapala je dugo vrijeme ispiranja (40-ak minuta) što povećava vjerojatnost fizičkog oštećenja selektivnog sloja.



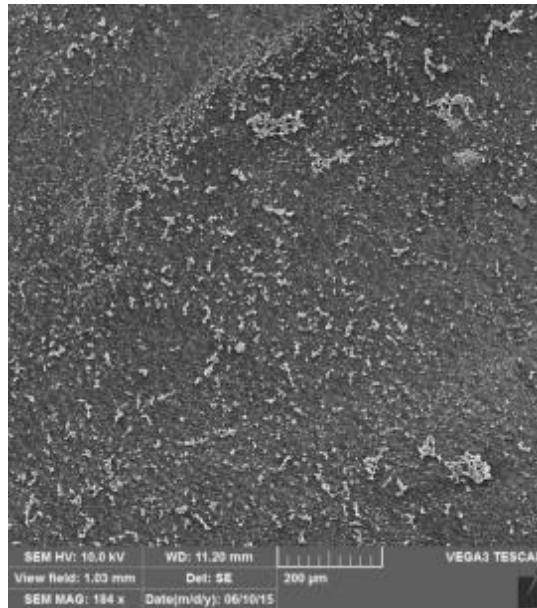
**Slika 12.** Puknuti rub i neisprani polisulfon SWC4+ membrane, otapalo dioksan, prvi uzorak, uvećanje 2.00 kx



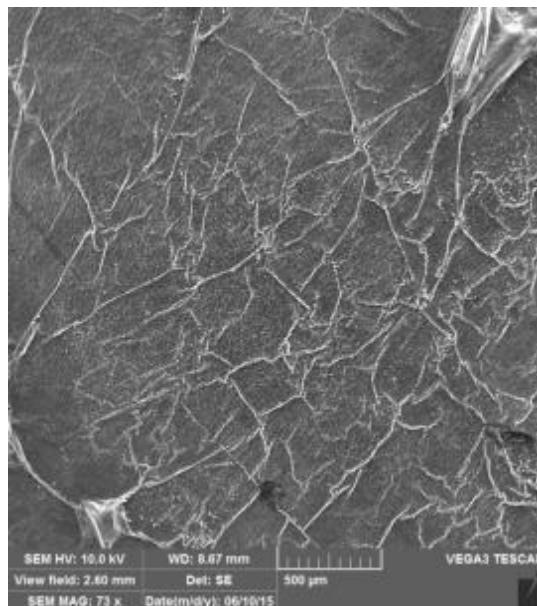
**Slika 13.** Puknuti rub SWC4+ membrane, otapalo dioksan, drugi uzorak, uvećanje 100x

Kako bi se u potpunosti eliminirale pukotine i pritom maksimalno isprao polisulfon korištena je smjesa diklormetana i dioksana u omjerima: 1:20, 1:10 i 7 ml diklormetana na 100 ml

dioksana. Kada je omjer bio 1:10 i 1:20 mikroskopom su utvđene pukotine i neisprani polisulfon. Vrijeme ispiranja je iznosilo 5 minuta za omjer 1:10 i 10 minuta za omjer 1:20 (sl. 14 i 15)



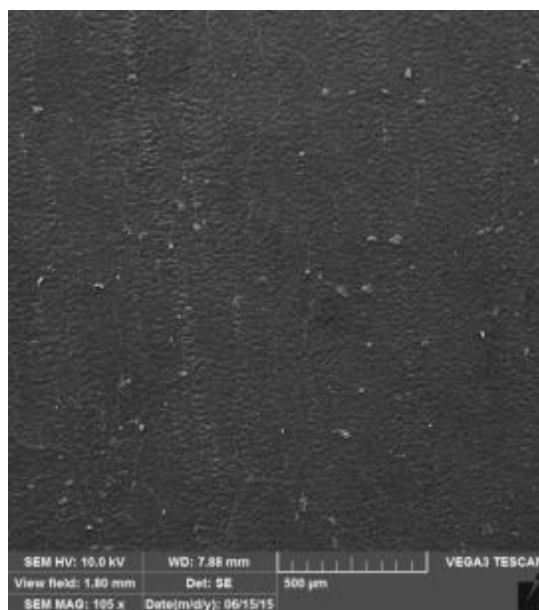
**Slika 14.** Neisprani polisulfon SWC4+ membrane, otapalo diklormetan i dioksan u omjeru 1:10, uvećanje 184x



**Slika 15.** Isprana SWC4+ membrana sa naborima, otapalo diklormetan i dioksan u omjeru 1:20, uvećanje 73x

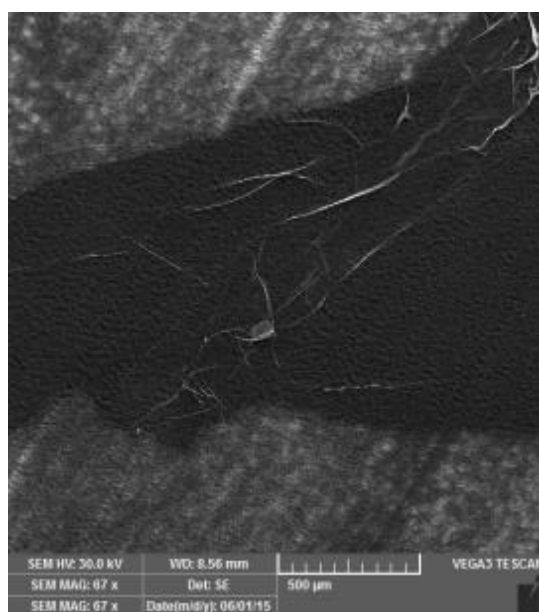
Sa smjesom otapala kada je omjer bio 1:10 otežano je raditi, pa iako nisu uočene pukotine na selektivnom sloju ispitana je ista smjesa otapala, samo sa drugim omjerom, 7 ml diklormetana

na 100 ml dioksana. Upravo ovaj omjer otapala i vrijeme ispiranja učinkovito izoliraju poliamid i kao takav je spreman za testiranja (sl. 16)



**Slika 16.** Isprana SWC4+ membrana, 7 ml diklormetana na 100 ml dioksana, uvećanje 105x

Sljedeća izolirana membrana je XLE, čiji je polisulfonski sloj ispiran sa dioksanom. Tijekom ispiranja uočeni su nabori na membrani, ali mikroskopom je utvrđeno da ti nabori ne pucaju pod utjecajem otapala (sl. 17). Kao i kod SWC4+ membrane zbog dugog vremena ispiranja korištena je smjesa otapala (7 ml diklormetana na 100 ml dioksana) za ispiranje.

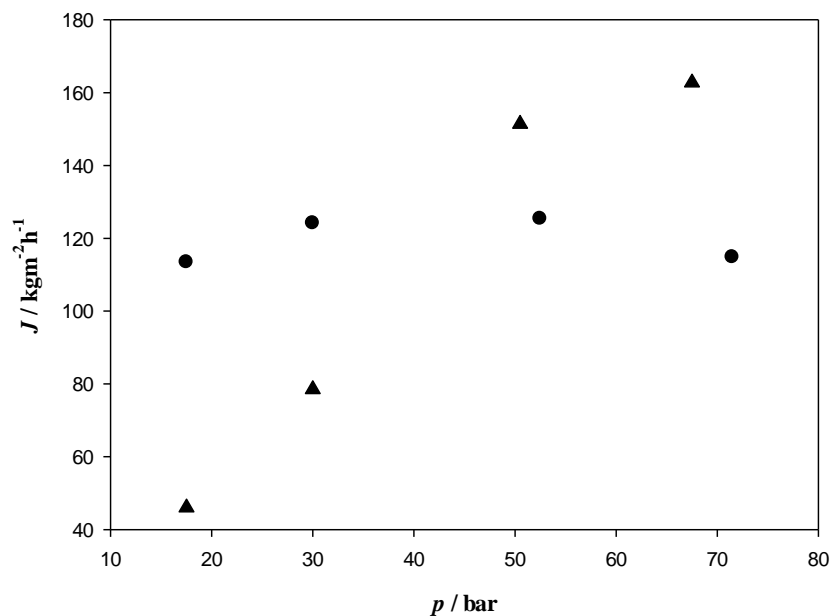


**Slika 17.** Isprana XLE membrana s naborima, otapalo dioksan, uvećanje 67x

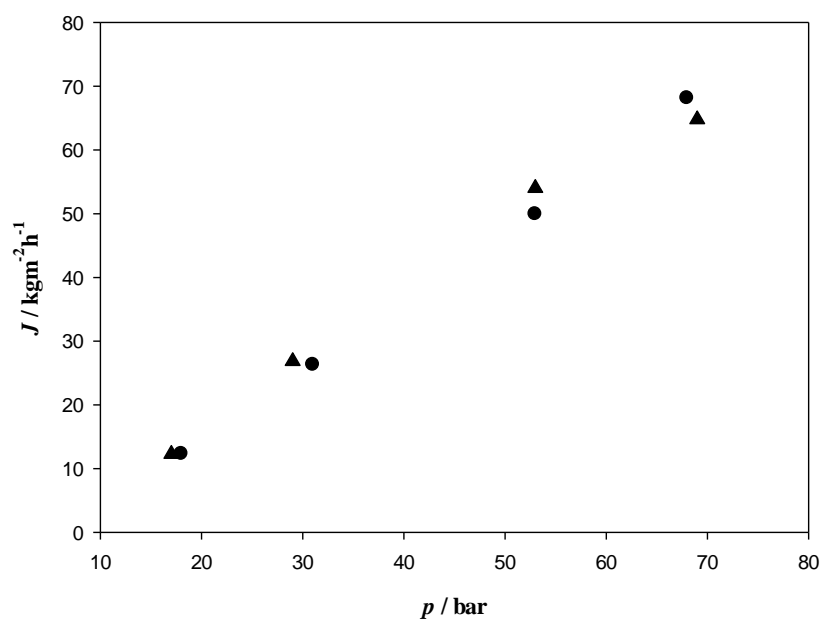
U početku razvijanja tehnike ispiranja nastale su pukotine, no dovoljnim uvježbavanjem pukotine na membrani su smanjene, a polisulfon je maksimalno ispran. Upravo fizička pogreška dovodi do nekvalitetne i nedovoljno isprane membrane pa je to vrlo važan čimbenik u izoliranju poliamidnog sloja. Svaka pripravljena membrana za testiranje ipak se razlikuje upravo zbog načina ispiranja polisulfonskog sloja. Uz mogućnost nastanka pukotina tijekom ispiranja polisulfonskog sloja, do pucanja sloja može doći i tijekom postavljanja metalnog nosača na kojem se nalazi membrana u ćeliju.

#### 4.3. Ovisnost $L_p$ o $J$ za neizolirane i izolirane membrane

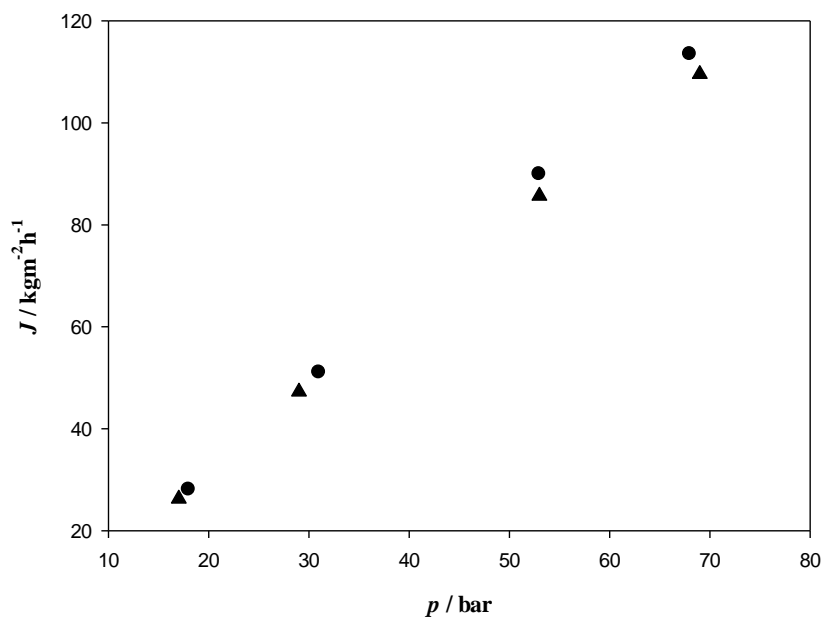
Na slikama 18-20 prikazane su vrijednosti volumnog fluksa za neizolirane membrane XLE, SWC4+ i ESPA-u pri radnim tlakovima: 17, 23, 34, 47, 51, 71, 68, 95 bar. Na početku rada sa membranama htjeli smo ispitati kako se neizolirane membrane ponašaju pri različitim tlakovima i to na način da smo mjerili protok kada smo tlak povećavali i smanjivali. Slika 18 prikazuje kako vrijednosti mjerenog protoka pri istim tlakovima za XLE membranu više, a kod SWC4+ i ESPA membrana (sl. 19,20) manje odstupaju.



**Slika 18.** Protok permeata kroz membranu XLE pri radnim tlakovima

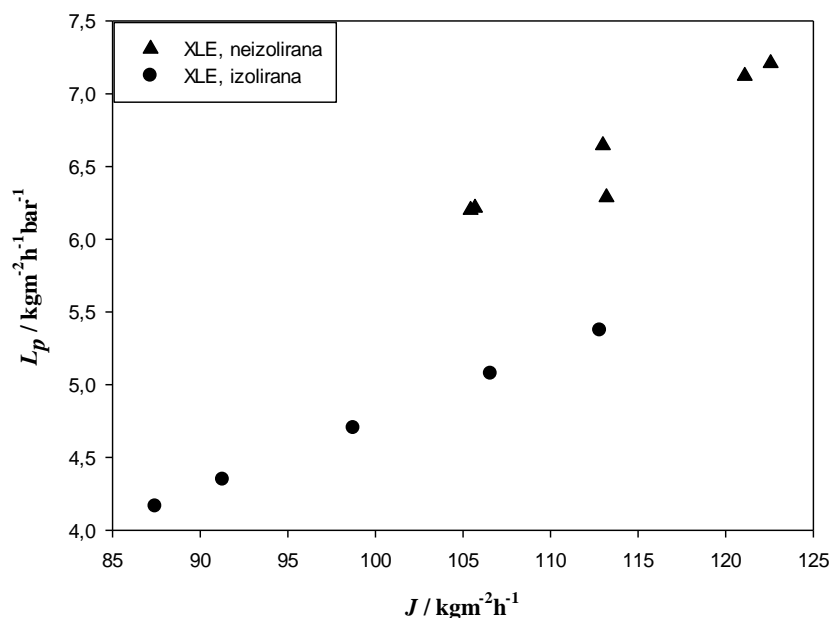


**Slika 19.** Protok permeata kroz membranu SWC4+ pri radnim tlakovima



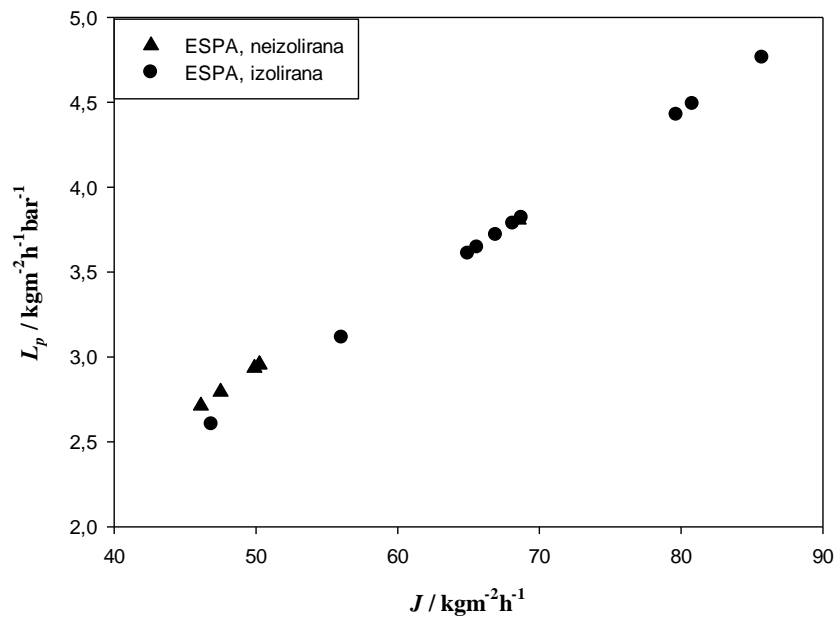
**Slika 20.** Protok permeata kroz membranu ESPA pri radnim tlakovima

Sljedeći grafovi uspoređuju vrijednosti  $L_p$  o  $J$ , na kojem se nalaze podaci za neizolirane i izolirane membrane. Vrijednosti  $L_p$  za neizoliranu XLE membranu, odnosno neizolirani poliamidni sloj su veće u odnosu na izolirani poliamidni sloj pri onim vrijednostima gdje su protoci isti (sl. 21).

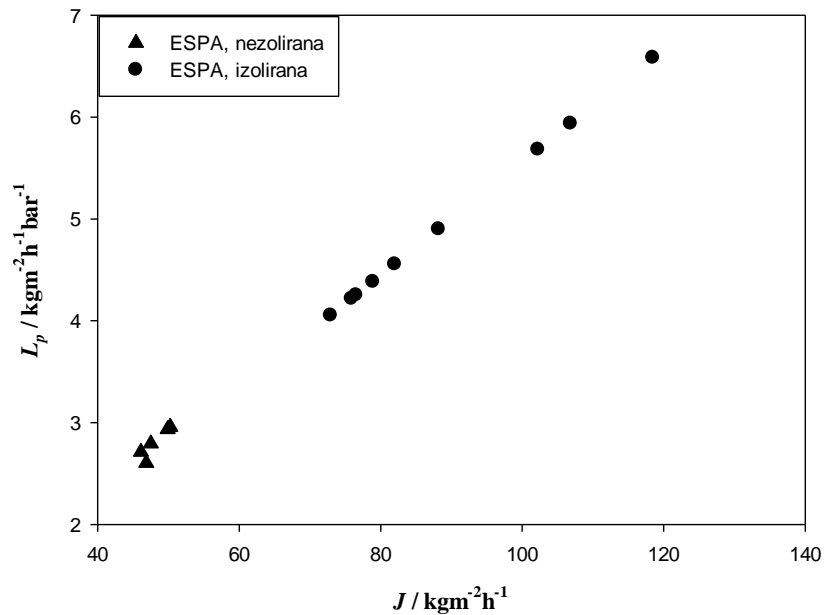


**Slika 21.** Usporedba neizolirane i izolirane XLE membrane

Kod ESPA membrane provedena su dva eksperimenta (sl. 22, 23) u kojima su vrijednosti neizolirane membrane za  $L_p$  i  $J$  pri nižim vrijednostima u odnosu na vrijednosti izoliranog PA sloja ESPA membrane. Iako su vrijednosti izoliranog PA sloja ESPA membrane veće možemo primjetiti kako u oba eksperimenta  $L_p$  i  $J$  imaju trend opadanja. Moguće je da su se eksperimenti vremenski duže provodili da bi se te vrijednosti izjednačile. S druge strane, moguće je da zbog pripreme i načina izoliranja PA sloja ESPA membrane, kao i kod postavljanja membrane u RO ćelije došlo do njezina puknuća te zbog toga izolirana membrana prikazuje veće vrijednosti.



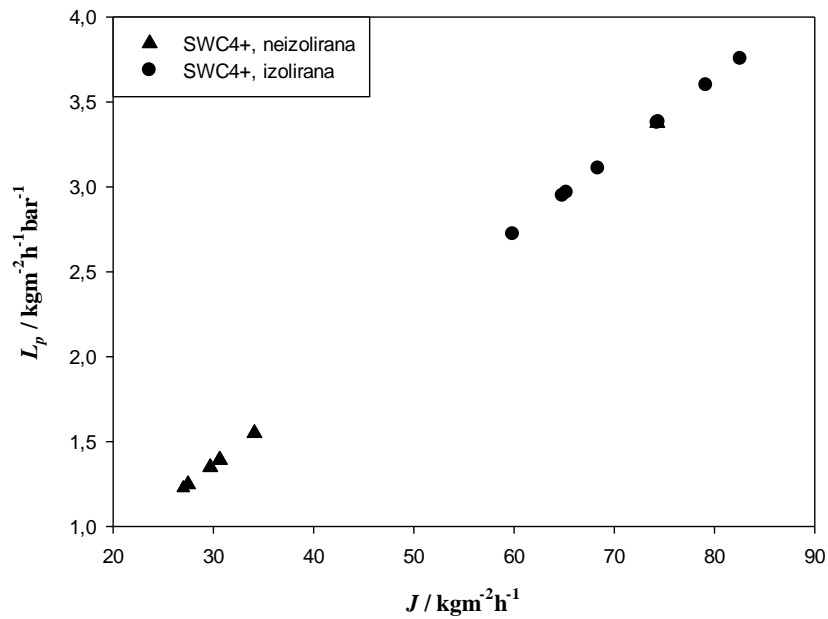
**Slika 22.** Usporedba neizolirane i izolirane ESPA membrane, prvo mjerenje



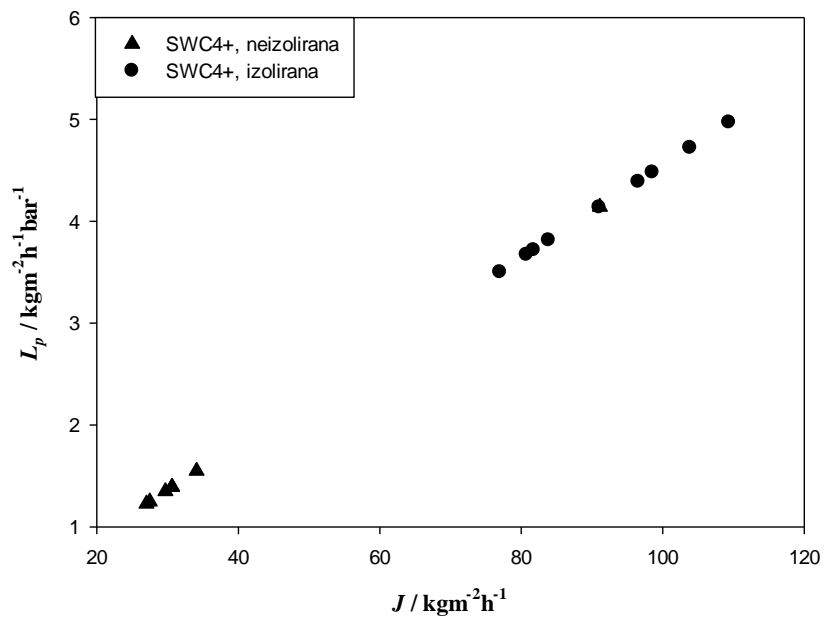
**Slika 23.** Usporedba neizolirane i izolirane ESPA membrane, drugo mjerenje

Provedena su 4 mjerenja sa SWC4+ membranom i mogu se podijeliti u dva dijela. Prvi dio čine mjerenja prikazana na slikama 24 i 25, a drugi dio mjerenja prikazana na slikama 26 i 27. Na slikama 24 i 25, kao i kod ESPA membrane, vrijednosti neizolirane membrane za  $L_p$  i  $J$  su

pri nižim vrijednostima u odnosu na vrijednosti izoliranog PA sloja SWC4+ membrane, sa trendom opadanja. Dakle, potrebno je duže vrijeme stabilizacije kako bi se izolirani PA sloj SWC4+ membrane prilagodio na radne uvjete ( $p=21$  bar;  $Q=1$  ml min<sup>-1</sup>).



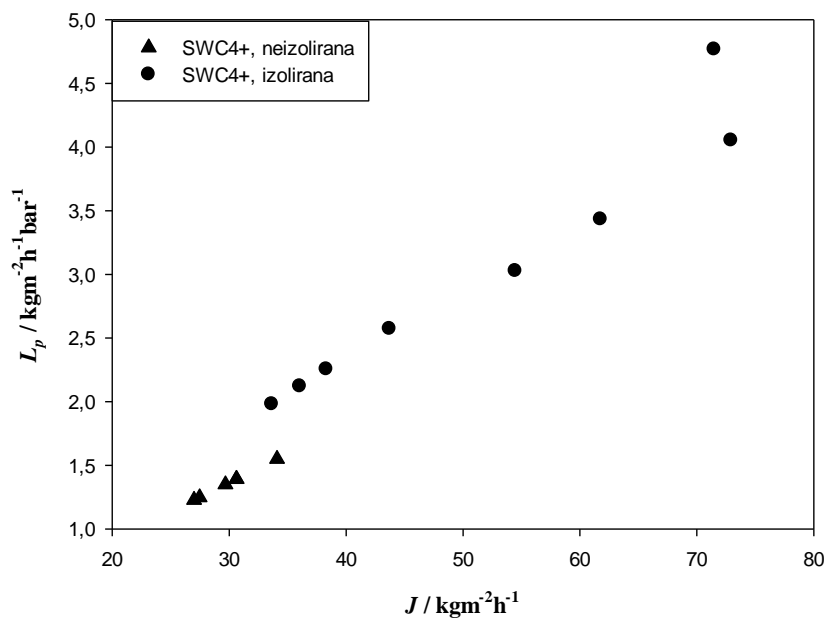
**Slika 24.** Usporedba neizolirane i izolirane SWC4+ membrane, prvo mjerenje



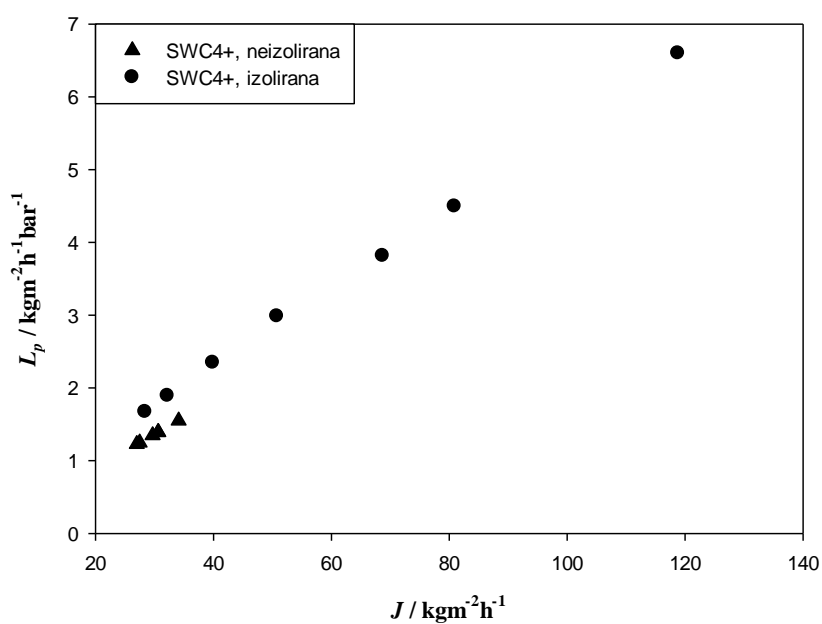
**Slika 25.** Usporedba neizolirane i izolirane SWC4+ membrane, drugo mjerenje



Na slikama 26 i 27 vrijednosti koeficijenta permeabilnosti također su neznatno veće za izolirani PA sloj SWC4+ membrane nakon određenog razdoblja stabilizacije unutar RO ćelije. Ovim eksperimentima možemo zaključiti da PA sloj SWC4+ membrane može djelovati samostalno, neovisno od polisulfonske potpore i poliesterskog tkanja.

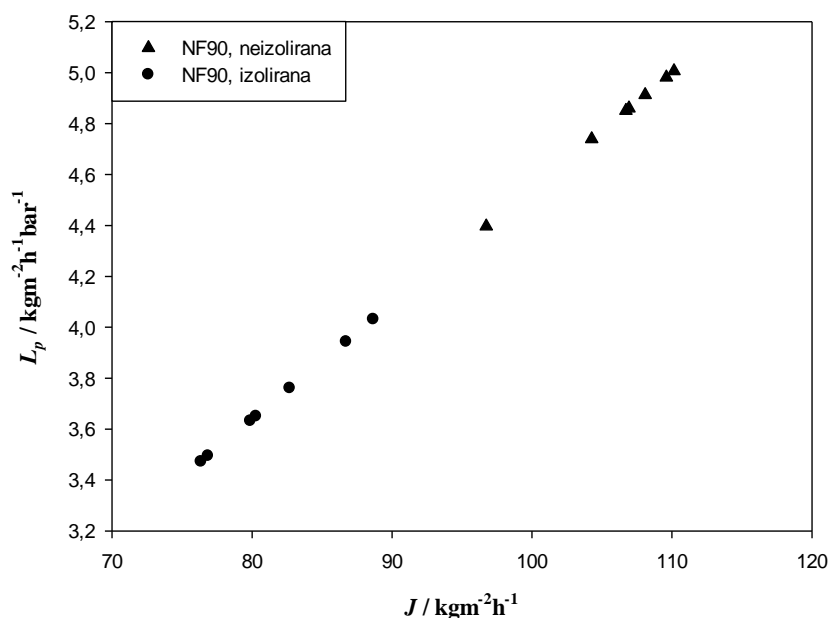


**Slika 26.** Usporedba neizolirane i izolirane SWC4+ membrane, treće mjerenje

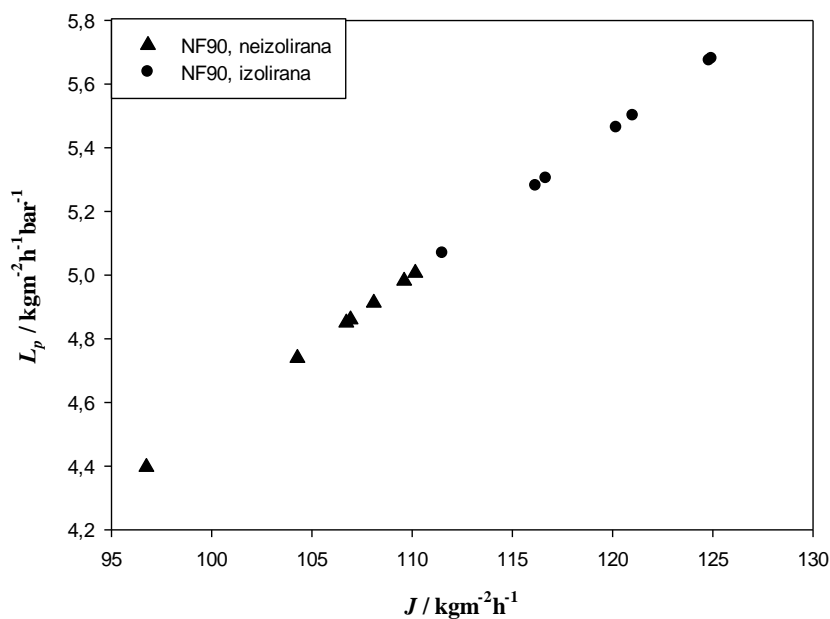


**Slika 27.** Usporedba neizolirane i izolirane SWC4+ membrane, četvrto mjerenje

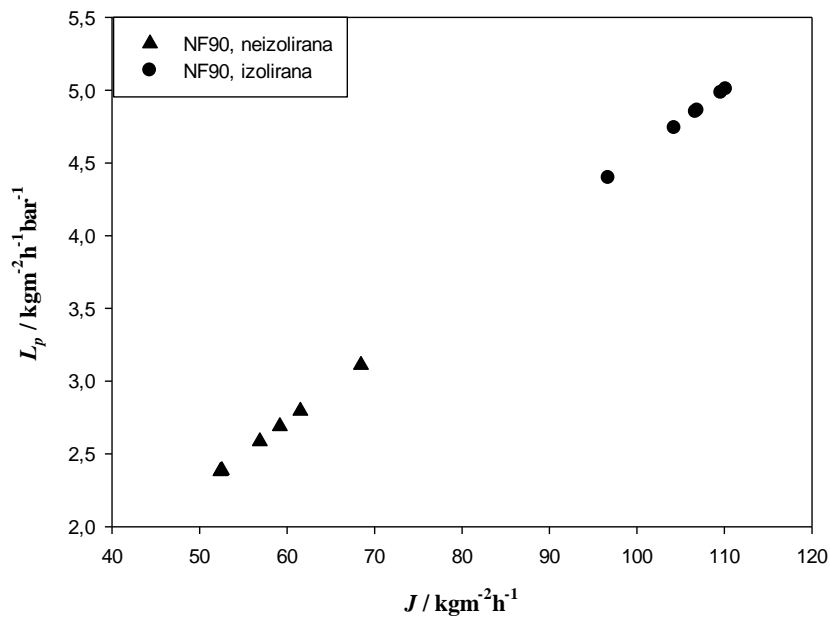
Zadnja membrana sa kojom su provedena 3 mjerenja je NF90 membrana. Slika 28 prikazuje iznimku u dosadašnjim mjerenjima jer su vrijednosti za  $L_p$  i  $J$  za neizoliranu membranu veće od vrijednosti za izolirani PA sloj NF90 membrane. Razlog tome može biti što se dobivene membrane čuvaju u obliku plahti i njihova struktura nije jednaka po cijeloj površini te je zbog toga došlo do promjena uobičajenih vrijednosti u odnosu na prethodne membrane.



Slika 28. Usporedba neizolirane i izolirane NF90 membrane, prvo mjerenje



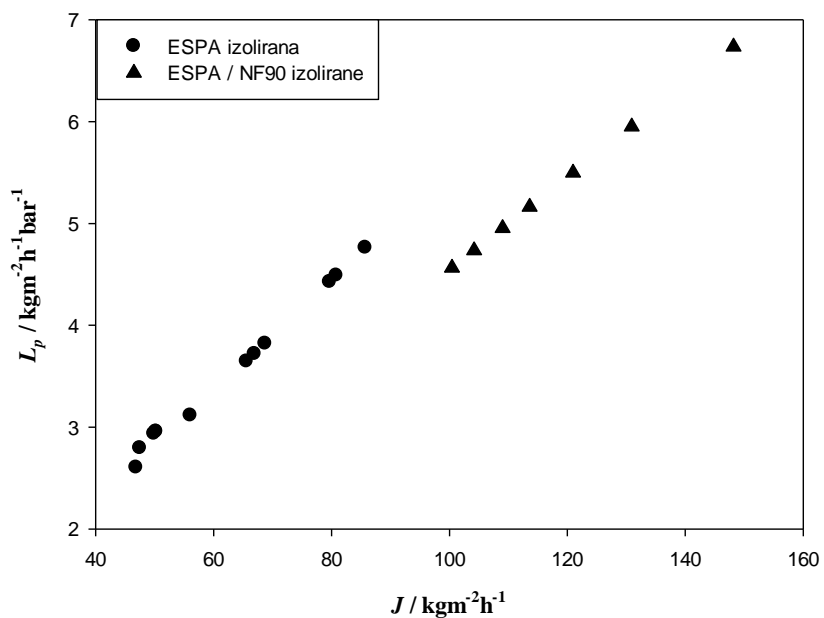
Slika 29. Usporedba neizolirane i izolirane NF90 membrane, drugo mjerenje



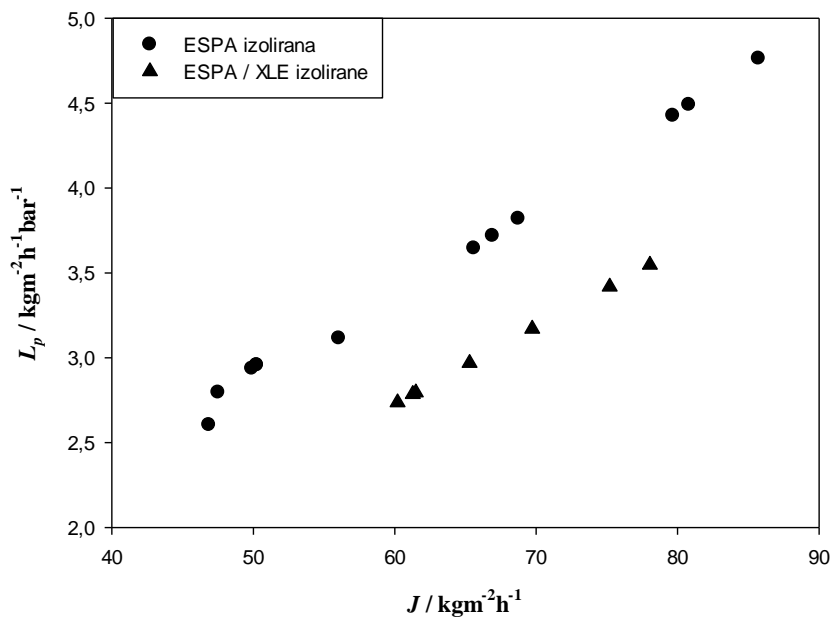
**Slika 30.** Usporedba neizolirane i izolirane NF90 membrane, treće mjerenje

#### 4.4. Ovisnost $L_p$ o $J$ za kombinaciju izoliranih poliamidnih slojeva različitih membrana

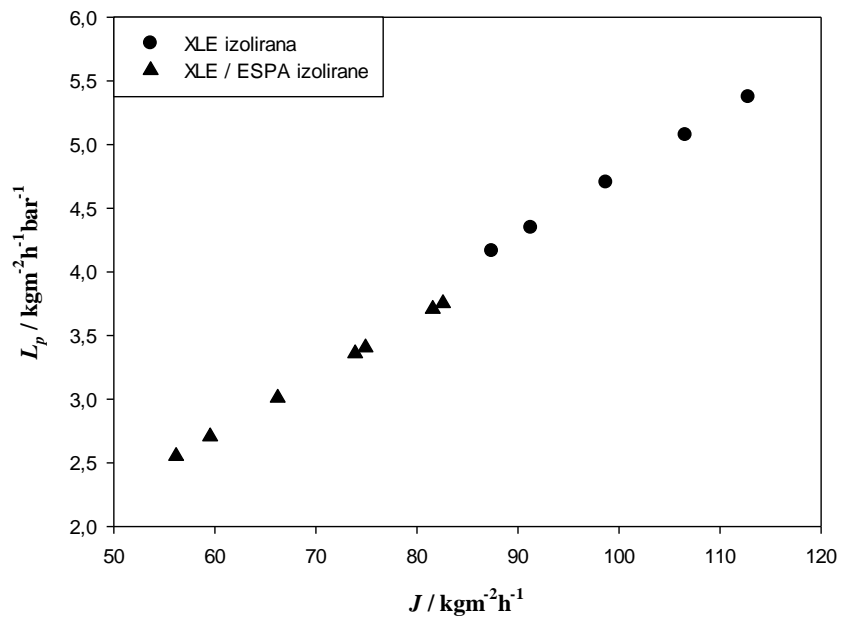
Na sljedećim grafovima prikazana je usporedba izoliranog PA sloja membrana sa kombinacijom izoliranih PA slojeva različitih membrana koji su nanoseni jedan na drugi. PA slojevi su izolirani na metalnom nosaču prekrivenim sa teflonskom trakom gdje je polisulfonski sloj ispiran sa odgovarajućim otapalom kao i u prethodnim eksperimentima. Na slikama 31 i 32 donji PA sloj čini ESPA, dok gornji PA sloj čine NF90 i XLE. Razlog zašto su uspoređivane vrijednosti sa izoliranim PA slojem ESPA-e je zbog toga što je ESPA, kao donji sloj odgovorna za mjerene vrijednosti protoka, a time i koeficijenta permeabilnosti. Na slikama 33 i 34 donji PA sloj čini XLE, dok gornji sloj čine ESPA i NF90.



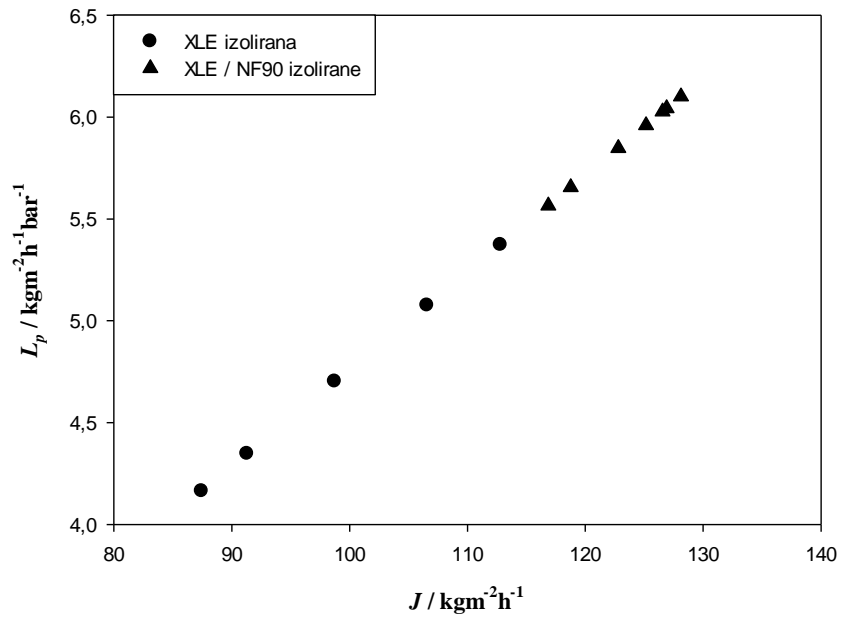
Slika 31. Usporedba izolirane ESPA membrane sa ESPA/NF90 izoliranom membranom



Slika 32. Usporedba izolirane ESPA membrane sa ESPA/XLE izoliranom membranom



**Slika 33.** Usporedba izolirane XLE membrane sa XLE/ESPA izoliranom membranom



**Slika 34.** Usporedba izolirane XLE membrane sa XLE/NF90 izoliranom membranom

## 5. ZAKLJUČAK

Provedena je uspješna izolacija poliamidnog aktivnog sloja SWC4+, ESPA, XLE i NF90 membrana pomoću smjese otapala, diklormetana i dioksana za membrane SWC4+, XLE i NF90.

Polisulfonski sloj XLE membrane ispran je s dimetilformamidom, a potom kratko dioksanom.

Utvrđeno je da glavni utjecaj na nastanak pukotina, a samim time i na kvalitetu poliamidnog sloja ima fizičko ispiranje polisulfona. Mogućnost smanjenja tog utjecaja ovisi o vremenu ispiranja, udaljenosti kapljake od polisulfonskog i poliamidnog sloja, fiksiranju slojeva na metalni nosač, brzini kapanja otapala kojim se ispire polisulfonski sloj te nagibu slojeva na metalnom nosaču tijekom ispiranja.

Kvaliteta izoliranog selektivnog sloja proučavana je SEM-om. Pomoću SEM-a otkrivene su pukotine na izoliranom poliamidnom sloju. No, iako je uspješno izoliran sloj nedostatak je nemogućnost kontinuiranog ponavljanja metode izoliranja, odnosno nije moguće dobiti dva jednaka selektivna sloja.

U ovom radu su dobiveni različito izolirani poliamidni slojevi što otvara mogućnost za daljnja usavršavanja metode. Kako bi se provjerila kvaliteta izoliranog sloja bilo bi potrebno mjeriti separaciju da bi se dobila stvarna slika onoga što se događa kada se selektivni sloj nalazi samostalno u reverzno osmotskoj ćeliji. Također, pripremljene su višeslojne poliamidne membrane sastavljene od selektivnih slojeva različitih membrana, ESPA/NF90, ESPA/XLE, XLE/ESPA, XLE/NF90 i mjeren je protok permeata.

## 6. LITERATURA

- [1] L. Greenlee, D. Lawler, B. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, *Reverse osmosis desalination water sources, technology, and today's challenges*, Water Res. **43** (2009)2317
- [2] M. Shannon, P. Bohn, M. Elimelech, J. Georgiadis, B. Marinas, A. Mayes, *Science and technology for water purification in the coming decades*, Nature **452** (2008)301
- [3] R.J. Petersen, *Composite reverse-osmosis and nanofiltration membranes*, J. Membr. Sci., **83** (1993) 81
- [4] R.J. Petersen and J.E. Cadotte, *Thin film composite reverse osmosis membranes*, Handbook of Industrial Membrane Technology, M.E. Porter, ed. Park Ridge, NJ, Noyes Publications, 1990.
- [5] G.-Y. Chai, W.B. Krantz, *Formation and characterization of polyamide membranes via interfacial polymerization*, J. Membr. Sci. **93** (1994)175
- [6] G. Belfort, *Synthetic Membrane Processes Fundamentals and Water Applications*, Academic Press Inc., Orlando, FL, 1984.
- [7] S. Sourirajan, T. Matsuura, *Reverse Osmosis/Ultrafiltration Process Principles*, National Research Council Canada, Ottawa, 1985.
- [8] C.A. Buckley, C.J. Brouckaert, C.A. Kerr, *Reverse osmosis application in brackish water desalination and in the treatment of industrial effluents*, Z. Amjad (Ed.), Reverse Osmosis, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- [9] C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xua, G. Amy, *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review*, Water Res. **38** (2004)2795–2809
- [10] Williams, M.E., *A brief review of reverse osmosis membrane technology* Skintuto sa: [www.eetcorp.com/heepm/RO\\_ReviewE.pdf](http://www.eetcorp.com/heepm/RO_ReviewE.pdf), 2006.
- [11] Loeb, S., Sourirajan, S., *Sea water demineralization by means of an osmotic membrane*, Advances in Chemistry Series **38**, (1962) 117-132
- [12] Cadotte, J.E., Petersen, R.J., Larson, R.E., Erickson, E.E., *A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane*, Desalination **32**, (1980) 25-31
- [13] Petersen, R.J., *Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes*, Journal of Membrane Science **83**, (1993) 81-150
- [14] Li, D., Wang, H.T., *Recent developments in reverse osmosis desalination membrane*, Journal of Materials Chemistry **20**, (2010) 4551-4566
- [15] Subramani, A., Hoek, E.M.V., *Biofilm formation, cleaning, re-formation on polyamide composite membranes*, Desalination **257**, (2010) 73-79
- [16] Ang, W.S., Lee, S., Elimelech, M., *Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes*, Journal of Membrane Science **272**, (2006)198-210
- [17] J.E. Cadotte, R.J. Petersen, R.E. Larson, E.E. Erickson, *A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane*, Desalination **32** (1980)25
- [18] M. Kurihara, Y. Fusaok, T. Sasaki, R. Bairinji, T. Uemura, *Development of crosslinked fully aromatic polyamide ultrathin composite membranes for seawater desalination*, Desalination **96** (1994)133
- [19] J.E. Cadotte, R.S. King, R.J. Majerle, R.J. Petersen, *Interfacial synthesis in the preparation of reverse osmosis membranes*, J. Macromol. Sci. Chem. **A15** (1981)727
- [20] I.J. Roh, A.R. Greenberg, V.P. Khare, *Synthesis and characterization of interfacially polymerized polyamide thin films*, Desalination **191** (2006)279
- [21] G.Y. Chai, W.B. Krantz, *Formation and characterization of polyamide membranes via interfacial polymerization*, J. Membr. Sci. **93** (1994)175
- [22] A.V. Rami Reddy, *Synthesis of poly(amide-imide)s and their precursors as materials for membranes*, J. Appl. Polym. Sci. **75** (2000)1721
- [23] P.R. Buch, D. Jagan Mohan, A.V.R. Reddy, *Preparation, characterization and chlorine stability of aromatic–cycloaliphatic polyamide thin film composite membranes*, J. Membr. Sci. **309** (2008)36

- [24] A.L. Ahmad, B.S.Ooi, J.P. Choudhury, *Preparation and characterization of co-polyamide thin film composite membrane from piperazine and 3,5-diaminobenzoic acid*, *Desalination* **158** (2003)101
- [25] B.J. Trushinski, J.M. Dickson, T. Smyth, R.F. Childs, B.E. McCarry, *Polysulfoneamide thin-film composite reverse osmosis membranes*, *J. Membr. Sci.* **143** (1998)181
- [26] Z. Yong, Y. Sanchuan, L. Meihong, G. Congjie, *Polyamide thin film composite membrane prepared from m-phenylenediamine and mphenylenediamine-5-sulfonic acid*, *J. Membr. Sci.* **270** (2006)162
- [27] V. Freger, *Kinetics of film formation by interfacial polycondensation*, *Langmuir*, **21** (2005)1884
- [28] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon and J.O. Leckie, *Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes - A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements*, *J. Membr. Sci.*, **287** (2007)146–156
- [29] V. Freger, *Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization*, *Langmuir*, **19** (2003)4791
- [30] C.Y. Tang, Q.S. Fu, C.S. Criddle and J.O. Leckie, *Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater*, *Environ. Sci. Technol.*, **41** (2007)2008–2014
- [31] C.Y. Tang and J.O. Leckie, *Membrane independent limiting flux for RO and NF membranes fouled by humic acid*, *Environ. Sci. Technol.*, **41** (2007)4767–4773
- [32] K.C. Khulbe and T. Matsuura, *Characterization of synthetic membranes by Raman spectroscopy, electron spin resonance, and atomic force microscopy; A review*, *Polymer*, **41** (2000)1917
- [33] Li, L., Zhang, S.B., Zhang, X.S., Zheng, G.D., *Polyamide thin film composite membranes prepared from 3,4,5-biphenyl triacyl chloride, 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and mphenylenediamine*, *Journal of Membrane Science* **289** (2007)258-267
- [34] Y.-N. Kwon, *Change of surface properties and performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes*, PhD Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University, 2006
- [35] H. Hachisuka and K. Ikeda, *Reverse osmosis composite membrane and reverse osmosis treatment method for water using the same*, US Patent: Nitto Denko Corporation, 2002.
- [36] J.S. Louie, I. Pinnau, I. Ciobanu, K.P. Ishida, A. Ng and M. Reinhard, *Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes*, *J. Membr. Sci.*, **280** (2006)762–770
- [37] C.R. Bartels, M. Wilf, K. Andes and J. Iong, *Design considerations for wastewater treatment by reverse osmosis*, *Water Sci. Technol.*, **51** (2005)473
- [38] B.J. Abu Tarboush, D. Rana, T.Matsuura, H.A. Arafat, R.M.Narbaiz, *Preparation of thin film composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules*, *J. Membr. Sci.* **325** (2008)166–175
- [39] D. Rana, Y. Kim, T. Matsuura, H.A. Arafat, *Development of antifouling thin-film composite membranes for seawater desalination*, *J. Membr. Sci.* **367** (2011)110–118
- [40] C.K. Kim, J.H. Kim, I.J. Roh, J.J. Kim, *The changes of membrane performance with polyamide molecular structure in the reverse osmosis process*, *J. Membr. Sci.* **165** (2000)189–199
- [41] I.J. Roh, J.J. Kim, S.Y. Park, *Mechanical properties and reverse osmosis performance of interfacially polymerized polyamide thin films*, *J. Membr. Sci.* **197** (2002)199–210
- [42] S.Y. Kwak, S.G. Jung, Y.S. Yoon, D.W. Ihm, *Details of surface feature in aromatic polyamide RO membranes characterized by scanning electron and atomic force microscopy*, *J. Polym. Sci.* **B 37** (1999)1429–1440
- [43] V. Fereger, S. Serbnik, *Mathematical model of charge and density distributions in interfacial polymerization of thin films*, *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003)1162–1169
- [44] J. Ji, J.M. Dickson, R.F. Childs, B.E. McCarry, *Mathematical model for the formation of thin-film composite membranes by interfacial polymerization: porous and dense films*, *Macromolecules* **33** (2000)624–633



- [45] M. Fathizadeh, A. Aroujalian, A. Raisi, *Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process*, J. Membr. Sci. **375** (2011)88–95
- [46] C.Y. Tang, Q.S. Fu, A.P. Robertson, C.S. Criddle and J.O. Leckie, *Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater*, Environ. Sci. Technol., **40** (2006)7343–7349
- [47] M. Elimelech, X.H. Zhu, A.E. Childress and S.K. Hong, *Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes*, J. Membr. Sci., **127** (1997)101
- [48] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon and J.O. Leckie, *Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid - Effects of solution composition and hydrodynamic conditions*, J. Membr. Sci., **290** (2007)86–94
- [49] Ben-David, A., et al., *Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection*. Journal of Membrane Science, **281**(1-2), (2006)480-490.
- [50] M. Hirose, H. Ito, Y. Kamiyana, *Effect of skin layer surface structures on the flux behavior of RO membranes*, Journal of Membrane Science **121** (1996)209–215
- [51] V. Freger, *Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization*, Langmuir **19** (2003)4791–4797
- [52] M.J. Ariza, E. Rodriguez-Castellon, M. Munoz, J. Benavente, *Surface chemical and electrokinetic characterizations of membranes containing different carriers by X-ray photoelectron spectroscopy and streaming potential measurements: study of the effect of pH*, Surf. Interf. Anal. **34** (2002)637
- [53] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Minneapolis, MN, 1992.

## 7. ŽIVOTOPIS

Barbara Žuteg rođena je 26. ožujka 1992. u Ogulinu. Osnovnu školu pohađala je u Vrbovskom, a opću gimnaziju u Ogulinu. 2010. godine upisuje prediplomski studij ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu i završava 2013. čime postaje sveučilišna prvostupnica (baccalaurea) inženjerka ekoinženjerstva. Tijekom studiranja sudjeluje u izvedbi vježbi kao demonstratorica na Zavodu za industrijsku ekologiju i Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo. Jednomjesečnu praksu je odradila 2012. godine u farmaceutskoj kompaniji PLIVA HRVATSKA d.o.o. u Zagrebu. Sudjeluje na znanstveno stručnim skupovima: X. Susret mladih kemijskih inženjera, 20. i 21. veljače 2014. sa temom „Regeneracija ionskih kapljevina“, XV. Ružičkini dani sa temom „Primjenjivost *n*-heksadekana pri regeneraciji ionskih kapljevina“, Sajam ideja 2014. s radom na temu „Primjenjivost *n*-heksadekana i *n*-dodekana pri regeneraciji ionskih kapljevina“, Natural resources, green technology and sustainable development sa temom „Liquid-liquid extraction as a successful tool for regeneration of ionic liquids“, 24. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, travanj 2015., sa temom „Ekološki prihvatljiva otapala u procesu separacije organskih spojeva“. Dobitnica je stipendije Grada Vrbovskog za nadarene studente.