

Modifikacija komercijalnih nanofiltracijskih membrana - pregled

Vincek, Karlo

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:011998>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Karlo Vincek

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024. godine

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Karlo Vincek

Predao je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Sandra Babić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marica Ivanković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENE KEMIJE

Karlo Vincek

**MODIFIKACIJA KOMERCIJALNIH NANOFILTRACIJSKIH
MEMBRANA - PREGLED**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: Zavod za fizikalnu kemiju, prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Zagreb

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

prof. dr. sc. Sandra Babić

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, rujan 2024. godine

Ovaj završni rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2023./2024.

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću, na uloženoj pomoći i vremenu prilikom pisanja završnog rada. Također, želim se zahvaliti obitelji i prijateljima na podršci za vrijeme studiranja.

SADRŽAJ

SAŽETAK

ABSTRACT

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Ultrafiltracija	2
2.1.1. Prednosti ultrafiltracije	3
2.1.2. Primjena ultrafiltracije	3
2.2. Reverzna osmoza	4
2.2.1. Prednosti reverzne osmoze	5
2.2.2. Primjena reverzne osmoze	5
2.3. Nanofiltracija	7
2.3.1. Prednosti nanofiltracije	8
2.3.2. Primjena nanofiltracije	8
3. NANOFILTRACIJSKE MEMBRANE	11
3.1. Polimerne nanofiltracijske membrane	11
3.1.1. ISA (integrally skinned asymmetric) membrane	12
3.1.2. TFC (thin film composite) membrane	13
3.2. Keramičke nanofiltracijske membrane	14
3.3. Membrane mješovitog matriksa (MMM)	15
4. PREGLEDNI DIO	16
4.1. Blokiranje membrana	16
4.2. Modifikacija membrana nanočesticama	18
4.2.1. Metali i metalni oksidi	18
4.2.2. Ugljikovi nanomaterijali	21
4.2.3. MOFs (metal - organic frameworks)	23
4.3. Modifikacija polimerima	25
4.3.1. Zwitterionski kopolimeri	26
5. ZAKLJUČAK	28
6. LITERATURA	29
7. ŽIVOTOPIS	32

SAŽETAK

Primjena membranskih procesa postaje sve dominantnija u tehnologiji obrade voda, a njihov razvoj i unapređenje nužan. Ultrafiltracija i reverzna osmoza predstavljaju dobro razvijene, korištene i poznate membranske metode koje su u svakodnevnoj upotrebi, kako na industrijskoj, tako i na kućnoj razini.

Nanofiltracija je relativno nova membranska metoda koja kombinira poželjne karakteristike reverzne osmoze i ultrafiltracije. Primjer je inovacije u svijetu obrade vode.

Ovaj rad fokusirat će se na osnovne karakteristike navedenih membranskih procesa, njihovu primjenu i prednosti u odnosu na ostale metode. Nadalje, rad pruža uvid u klasifikaciju nanofiltracijskih membrana i njihove karakteristike.

Također, obrađene su najčešće i nadolazeće metode modifikacije nanofiltracijskih membrana. Modifikacija membrana provodi se radi optimizacije samih membrana kako bi se postigle bolje ili poboljšane membranske performanse uz minimalno žrtvovanje izvornih karakteristika membrana.

Ključne riječi: nanofiltracija, reverzna osmoza, ultrafiltracija, membrane, modifikacija

ABSTRACT

MODIFICATION OF COMMERCIAL NANOFILTRATION MEMBRANES – AN OVERVIEW

The application of membrane processes is becoming increasingly dominant in water treatment technology, and their development and improvement are necessary. Ultrafiltration and reverse osmosis represent well - developed, used and well - known membrane methods that are in daily use, both at the industrial and at home levels.

Nanofiltration is a relatively new membrane method that combines the desirable characteristics of reverse osmosis and ultrafiltration. An example of innovation in the world of water treatment.

This paper will focus on the basic characteristics of the mentioned membrane processes, their application and advantages compared to other methods. Furthermore, the work provides insight into the classification of nanofiltration membranes and their characteristics.

Also, the most common and upcoming methods of modification of nanofiltration membranes are covered. Membrane modification is carried out in order to optimize the membranes themselves in order to achieve better or improved membrane performance with minimal sacrifice of the original characteristics of the membranes.

Keywords: nanofiltration, reverse osmosis, ultrafiltration, membranes, modification

1. UVOD

Modifikacija komercijalnih nanofiltracijskih (NF) membrana postaje sve važnija tema u području pročišćavanja vode i industrijskih procesa zbog potrebe za poboljšanjem učinkovitosti i prilagodljivosti tih membrana. Komercijalne NF membrane već se koriste u različite svrhe, uključujući proizvodnju pitke vode, pročišćavanje otpadnih voda i industrijske procese. Međutim, kako bi se zadovoljili sve stroži standardi kvalitete vode i povećale ekonomske i ekološke prednosti, potrebne su inovacije u dizajnu i funkcionalnosti ovih membrana.

Modifikacija komercijalnih NF membrana nudi značajne prednosti, uključujući bolje performanse, duži vijek trajanja i smanjenje operativnih troškova. Međutim, proces modifikacije također donosi i izazove, poput osiguravanja dugoročne stabilnosti membrana, kontrole troškova i adaptaciju tehnologija za primjenu na industrijskoj razini.

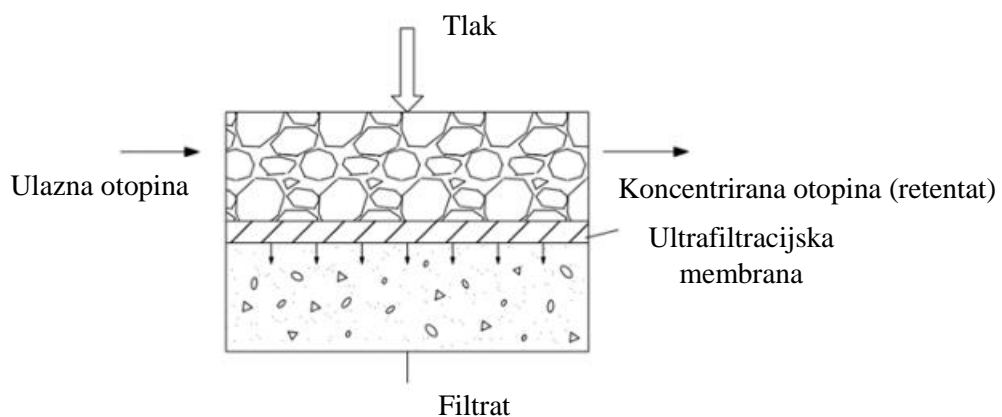
Razvoj i implementacija modifikacija za komercijalne NF membrane imaju potencijal transformirati područje pročišćavanja vode i tekućina. Proučavanje različitih pristupa i njihovih utjecaja na performanse membrana ključno je za unapređenje postojećih tehnologija i osiguranje održivog upravljanja vodnim resursima. Ovaj rad detaljno će analizirati različite metode modifikacije i njihove primjene, kao i prednosti i izazove povezane s njihovom implementacijom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija (UF) je membranska separacijska tehnika koja koncentrira i pročišćava otopine koje se nalaze između područja rada mikrofiltracije i nanofiltracije.

Konkretno, ultrafiltracija obuhvaća separacijske procese koji odvajaju komponente/ čestice veličina radijusa od 2 - 100 nm pri radnom tlaku od 0,1 - 5 bar.



Slika 1. Shematski prikaz procesa ultrafiltracije [1]

Sam princip ultrafiltracije temelji se na razlici tlakova sa unutarnje i vanjske strane membrane, ultrafiltracijska membrana predstavlja, jasno, medij kroz koji pod djelovanjem tlaka prolaze komponente otopine manjih promjera od promjera pora. Propuštanjem vode kroz ultrafiltracijsku membranu dobiva se permeat koji uglavnom sadrži samo vodu, manju količinu anorganske soli i manje molekularne supstance, dok filtrat tvore makromolekule, proteini, suspendirane krutine i mikroorganizmi. [1]

2.1.1. Prednosti ultrafiltracije

U usporedbi sa ostalim separacijskim metodama, proces UF ima sljedeće prednosti:

1. Visoka stopa turbidimetrije - uklanjanje zamućenja i suspedniranih čestica je veće učinkovitosti od „tradicionalnih“ metoda, te je stopa uklanjanja suspedniranih do 99,9%.
2. Visoka učinkovitost filtracije - kvaliteta vode ostaje stabilna, a indeks kvalitete vode gotovo nepromijenjen.
3. Učinkovito uklanjanje patogenih mikroorganizama - učinkovito se uklanjaju patogeni mikroorganizmi i virusi kao što su *Gardia*, *Kriptosporidij* i bakterije iz vode.
4. Mala potrošnja vode i ukupno mala površina cijelokupnog procesa (1/5 površine konvencionalnih metoda). [1]

2.1.2. Primjena ultrafiltracije

U zadnjih nekoliko godina, ultrafiltracijske metode sve više se koriste u svrhe:

1. Pročišćavanja vode za piće - UF može ukloniti gotovo sve bakterije, viruse, alge i ostale mikroorganizme, te je kao takva najučinkovitija metoda mikrobiološkog „čišćenja“ pitke vode. U kombinaciji sa dodatkom koagulanta učinkovitost procesa se dodatno povećava.
2. Obrade otpadne/ kanalizacijske vode - temelji se na ultrafiltraciji kao stupnju koji prethodi reverznoj osmozi; izuzetno korisno u recikliracnju otpadne vode.
3. Desalinacije- slično kao i kod obrade otpadnih voda, UF je stupanj koji prethodi samom procesu desalinacije koji se uglavnom provodi reverznom osmozom.

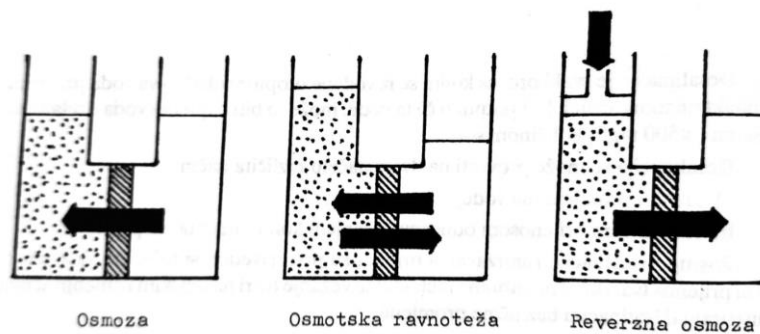
Obrade industrijskih otpadnih voda - membranski postupci ultrafiltracije imaju prednosti malih sustava za obradu otpadnih voda što osigurava jednostavnost i efikasnost samog procesa. Omogućava veći fluks vode što rezultira boljim poklapanjem s referentnim vrijednostima za kemijsku potrošnju kisika (KPK) i električnu provodnost obrađene otpadne vode. [1]

2.2. Reverzna osmoza

Pretpostavimo dvije otopine različitih koncentracija odvojenih semipermeabilnom membranom. Otopina manje koncentracije prolazit će kroz membranu u otopinu veće koncentracije sve dok se koncentracije dviju otopine ne izjednače. Taj proces naziva se osmoza. [2]

Reverzna osmoza (RO) temelji se na principu primjene tlaka većeg od osmotskog na slanu vodu. Time se komponente slane vode (koncentriranije otopine) protiskuju kroz membranu, ostavljajući za sobom koncentrat koji, u idealnom slučaju, u potpunosti zaostaje na tlačnoj strani. Kao produkt dobiva se permeat koji je znatno razrjeđeniji ili, idealno, čista voda.

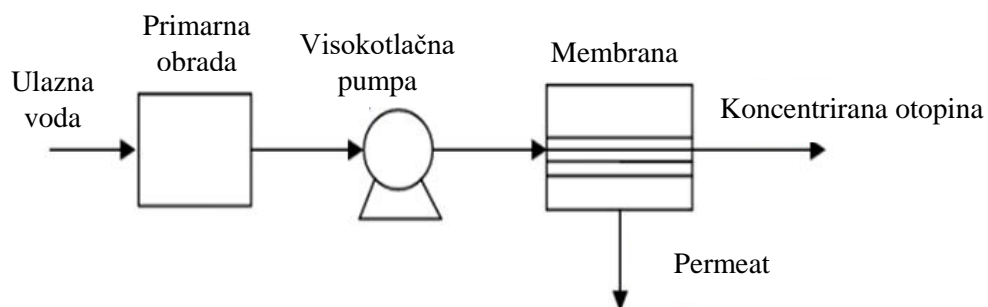
U načelu, razlike između RO i ostalih membranskih tlačnih postupaka su samo u tipu korištene membrane i operativnim uvjetima. RO je najfinija separacijska tehnika koja odvaja i najmanje čestice, molekule i ione, a koriste se tlakovi od 25 - 120 bar. [3]



Slika 2. Pojednostavljeni shematski prikaz procesa reverzne osmoze [3]

Proces reverzne osmoze uvelike se koristi u procesima desalinacije za uklanjanje soli i ostalih tvari iz morske vode u svrhu pročišćavanja i dobivanja pitke vode.

Detaljniji proces reverzne osmoze može se prikazati shematski:



Slika 3. Detaljniji shematski prikaz procesa reverzne osmoze [2]

1. Primarna obrada - uklanjanje suspendiranih tvari i mikroorganizama kako ne bi došlo do rasta i skupljanja mikroba na membranama. Učinkovit način sprječavanja rasta mikroba je prije spomenuta ultrafiltracija.
2. Visokotlačna pumpa - osigurava adekvatan radni tlak; oko 25 bar za bočatu vodu, 52-69 bar za morsku vodu.
3. RO membranski sustav.
4. Po potrebi daljnje podešavanje pH vrijednosti ili dezinfekcija. [2]

2.2.1. Prednosti reverzne osmoze

Najpovoljniji su za obradu relativno razrijeđene otpadne vode:

1. Sustavi RO jednostavni su za korištenje i dizajniranje; „low maintenance“ i modularni su što osigurava jednostavno i brzo uvećanje postrojenja.
2. Mogućnost istovremenog uklanjanja organskih i anorganskih onečišćenja.
3. U odnosu na ostale filtracijske tehnike crpi manju količinu energije pošto ovisi samo o tlaku (3 - 9,4 kW/h/m³).
4. Mogućnost recikliranja procesnih tokova vode bez utjecaja na sakupljen permeat.
5. Rad na sobnoj temperaturi - bez faznih promjena (smanjuje se intenzitet korozije). [2]
6. Minimalni potrošak reagensa za kemijsku obradu, uz minimalno ispuštanje štetnih kemikalija, gotovo da ne zagađuje okoliš.
7. Kvaliteta/ čistoća obrađene vode je izvrsna, a učinkovitost samog procesa visoka. [4]

2.2.2. Primjena reverzne osmoze

Zbog svoje kompaktnosti, jednostavnosti korištenja i vrhunske kvalitete efluenata, reverzna osmoza je u posljednjih nekoliko godina postala odličan odabir za najveća, srednja i manja postrojenja za obradu voda (50 - 300000 m³/dan). Primarno, reverznom osmozom osigurava se sigurna i kvalitetna pitka voda, voda bez štetnih organskih i anorganskih tvari, voda bez prisutnosti neželjenih mikroorganizama.

Konkretni primjeri aplikacije reverzne osmoze:

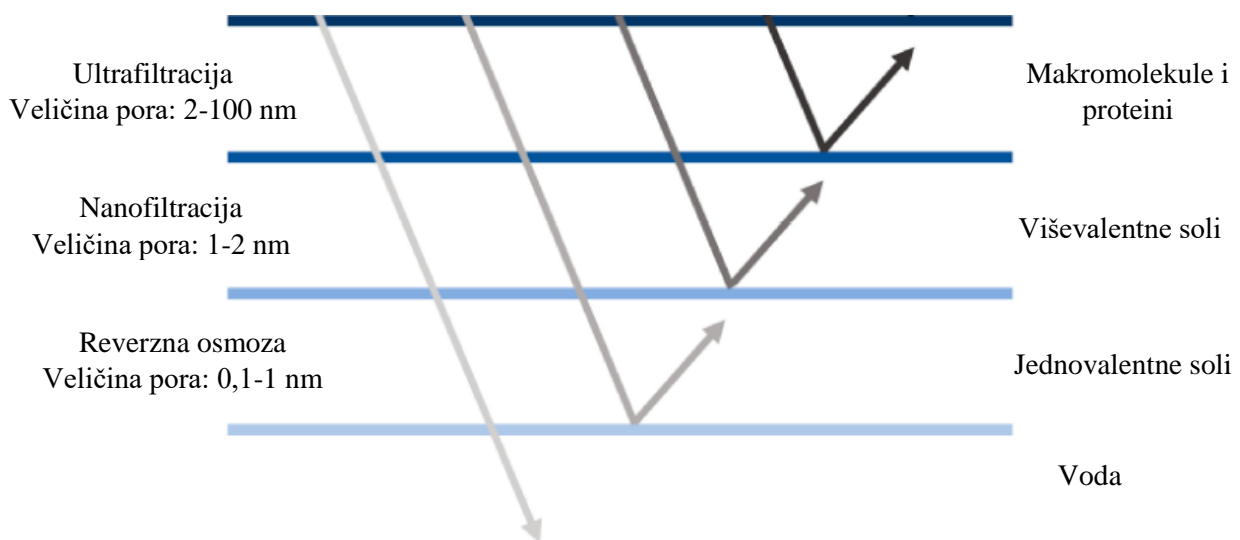
1. Poboljšanje kvalitete pitke vode - uglavnom, membrane veličina pora do ~ 1 nm mogu učinkovito ukloniti otopljene soli, koloide, mikroorganizme i organske spojeve prisutne u vodi. Opće je poznato da slana i bočata voda nisu pogodne za piće. Također, velika koncentracija dvovalentnih metalnih iona uzrokuje tvrdoću vode, što opet može uzrokovati neželjene posljedice u ljudskom organizmu i kućanstvu. Ioni fluora i arsena mogu uzrokovati teške bolesti i patološke promjene u ljudskom organizmu. RO može učinkovito ukloniti otopljene soli, a komercijalne RO membrane mogu u vodama bogatim fluoridima i arsenom ukloniti do 95% spomenutih iona. Iako je koncentracija organskih spojeva u vodama uglavnom u manjoj razini, zbog svojeg kompleksnog sastava i strukture može naškoditi ljudskom organizmu. RO može učinkovito ukloniti male organske molekule kao što su neki emulzifikatori, alkilfenol - polioksitilenska kiselina itd... Nadalje učinkovito uklanja otopljeni organski ugljik, ukupan organski ugljik i asimilirani organski ugljik. Što se tiče mikroorganizama, koji su standardna pojava u ruralnim središtima i sekundarnim izvorima vode u urbanim središtima, RO membrane osiguravaju do 99.9% uklanjanje raznih mikroorganizama.
2. Povećanje izvora pitke vode - desalinacija i reverzna osmoza, dobitna kombinacija. Sa oko $1,35 \cdot 10^{21}$ L morske vode na Zemlji, zasigurno ima dovoljno „materijala“ za desalinaciju. Upravo zbog toga se desalinacija smatra jednim od glavnih rješenja za problem nedovoljno velike dostupnosti pitke vode. Narodna Republika Kina sa svojom 18 000 km dugom obalom pruža odlične geografske uvjete za desalinaciju na velikoj/ nacionalnoj razini. Krajem 2015. godine proizvodnja desalinirane morske vode u Kini iznosila je 654 535 000 L/dan što je uvelike pomoglo u povećanju dostupnosti pitke vode u obalnim područjima. RO je bila odgovorna za 64,88% desalinacije morske vode. Što se tiče bočatih voda, RO je najbolja u kombinaciji sa ostalim membranskim metodama mikrofiltracije (MF), UF i NF. RO je također učinkovita u obradi kišnice, što ponovno u procesu desalinacije ili u dubinskim postupcima obrade kako bi se osigurao adekvatan standard vode. Reverzna osmoza također je i temeljna metoda kod obrade i recikliranja otpadnih voda, s ciljem da se smanji količina nepotrebno potrošene vodovodne vode, otpadne vode i podzemne vode. Nekonvencionalni zagađivači kao što su prirodne radioaktivne komponente također mogu biti obrađene reverznom osmozom. [4]

2.3. Nanofiltracija

Po karakteristikama nešto između ultrafiltracije (UF) i reverzne osmoze (RO), nanofiltracija (NF) predstavlja vrlo zanimljivu tehnologiju čije je primjena iz godine u godinu sve veća. No, je li primjena nanofiltracijske tehnologije zaista opravdana u odnosu na principe reverzne osmoze i ultrafiltracije ili je jednostavno pametan marketinški trik kako bi se povećala prodaja određenih membrana? Je li proces nanofiltracije zapravo samo proces ultrafiltracije sa manje poroznom (tight) membranom ili obična reverzna osmoza sa poroznijom (loose) membranom? [5]

Potruga za što učinkovitijim membranama, čija je glavna svrha uklanjanje neželjenih čestica, spojeva ili pak iona iz vode ili određene otopine, je proces kojem zasigurno relativno nova membranska metoda ne može škoditi.

Komercijalne nanofiltracijske membrane omogućuju separaciju iona na temelju separacije isključenja prema veličini (engl. „size exclusion“) i električnim efektima (engl. „charge exclusion“). [6]



Slika 4. Klasifikacija membrana prema veličini pora i filtriranih supstanci za obradu i pročišćavanje voda [7]

2.3.1. Prednosti nanofiltracije

Uspješna industrijska primjena nanofiltracijskih membrana ovisi o razvoju efikasnih i pouzdanih membrana, optimizaciji procesa, svladavanju energetske i ekonomske barijere, te o samom razumijevanju separacijskog procesa. [8]

Svjetska upotreba komercijalnih NF membrana povećana je zbog glavnih prednosti kao što su:

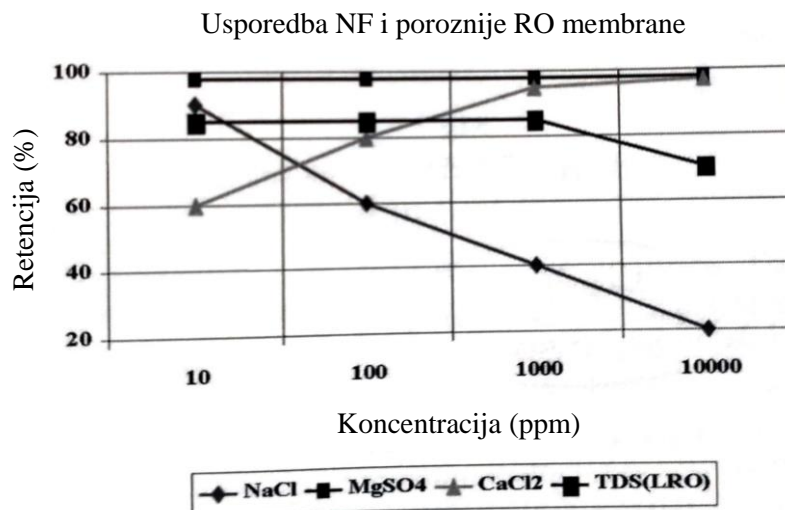
1. Visoka stopa protoka.
2. Minimalna zahtjevnost održavanja i mala potrošnja energije.
3. Niska cijena održavanja.
4. Visoka stopa retencije dvovalentnih ionskih soli i organskih molekula raznih veličina. [9]

2.3.2. Primjena nanofiltracije

1. Obrada pitke vode. Iako RO ostvaruje veću stopu retencije, uz primjenu većeg radnog tlaka, pa samim time i veće cijene, NF je često optimalna opcija za filtraciju pitke vode. Također, djelomičan prolaz bikarbonata i kalcija kroz NF membrane poželjan je zbog prevencije korozije. Sposobnosti NF u obradi voda uključuju uspješno zadržavanje otopljenih mineralnih komponenti (mekšavanje vode, sulfati, nitrati, mikrozagađivača i metali - As, Ni, Cr, Cd...), otopljenih organskih komponenti i organskih mikroonečišćivala, pesticida, farmaceutika, pa čak i neželjenih okusa i mirisa. [10]
2. Kemijski čišća produkcija. Selektivnost nanofiltracije dolazi do izražaja kod kloralkalnog postupka elektrolize otopina NaCl. Sulfatni ioni, iako prisutni u malim koncentracijama brzo se nakupljaju u sustavu i na membranama. U razvijenom procesu 200 g/L NaCl i oko 11 g/L Na₂SO₄ ulazi u sustav nanofiltracije pod tlakom od 3700 kPa. Izlazi permeat koji sadržava NaCl i Na₂SO₄ u tragovima. NF ima također izraženu ulogu u zadržavanju cijanida u metalurzijskoj ekstrakciji zlata, gdje cijanid tvori kompleks sa zlatom. Nakon adsorpcije zlata na aktivni ugljen, značajan udio cijanida i dalje zaostaje. Bakar je u najvećoj „opasnosti“ od cijanida pošto se često nalazi u većim količinama uz zlato, te tvori stabilne komplekse sa cijanidom. Koriste se NF membrane

koje mogu odvojiti CN^- anion iz kompleksa zajedno sa EWC ćelijom dajući cijanid i bakar. [11]

3. Prehrambena industrija. NF ima brojne primjene u prehrambenoj industriji; u mliječnoj industriji za demineralizaciju i koncentraciju sirutke i UF permeata sirutke, modifikaciju obranog mlijeka, filtraciju i reciklaciju otopina za čišćenje, koncentriranje fosfata i recikliranje kondenzata. U šećernoj industriji u pročišćavanju sirupa dekstroze, demineralizaciji i pročišćavanju UF permeata šećerne trske ili filtraciji permeata šećerne repe. U industriji pića za filtraciju vode za pranje boca i za hlađenje vode nakon dezinfekcije boca. [12]
4. Kemijska procesna industrija. U anorganskoj kemijskoj industriji NF odrađuje bitan posao u uklanjanju dvovalentnih aniona bilo iz otpadnih voda, industrijskih, morske vode:



Slika 5. Retencija različitih soli i koncentracija soli

Kemikalije koje se najčešće ispuštaju od strane velikih kemijskih postrojenja su sumporna, fosforna, dušična i klorovodična kiselina, te amonijak i klor. NF ima važnu ulogu u pročišćavanju otpadnih kemikalija. Npr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u otpadnim vodama se može koncentrirati u dva koraka. Prvi podrazumijeva povećanje koncentracije za 8% pri tlaku od 30 bar, pa dalje do 15%. Nakon daljnje kristalizacije, amonijev sulfat može biti prodan kao gnojivo. NF se koristi i kao pročišćivač kiselina te u ekstrakciji metala iz otopina. U organskoj kemijskoj industriji gdje NF ima visok potencijal primjene u obradi otpadnih kiselina, alkohola (metanol ili glikoli), otapala (toluen) gdje je glavna svrha nanofiltracije pročišćavanje i recikliranje dobivenih čistih produkata. NF se također koristi i u desalinaciji i koncentriranju reaktivnih anionskih boja. Uklanjanjem

anorganskih komponenata iz boja, one postaju topljivije u raznim otapalima uz istovremeno povećanje stabilnosti same boje. Nadalje, NF ima ogroman potencijal za primjenu u farmaceutskoj industriji i biotehnologiji. Od ekstrakcije antibiotika za fermentacijske procese, biološke principe koncentracije i pročišćavanja, ekstrakcije enzima, pa sve do pročišćavanja i koncentriranja proteina i polisaharida. U budućnosti NF će se zasigurno primjenjivati i u petrokemijskoj industriji, gdje se za sada jedino spominju patenti. [13]

Dani su primjeri najbitnijih i najrelevantnijih primjena nanofiltracijske tehnologije. Još neki primjeri primjene NF tehnologije su u idustriji papira, u tekstilnoj industriji u razvijanju boja, u zbrinjavanju procjednih voda. Zanimljive koncepte predstavljaju nanofiltracijski reaktori i fotokatalitički nanofiltracijski reaktori koji na ekološki prihvatljiv način provode konvencionalne nanofiltracijske procese. Primjena ima mnogo, iz dana u dan raste broj nanofiltracijskih pogona i evidentno je da se NF s pravom može svrstati u posebnu kategoriju separacijskih membranskih tehnika.

Sumarno:

Tablica 1. Osnovne razlike i karakteristike filtracijskih procesa, UF, NF i RO [14]

Tlačni membranski proces	Permeabilnost, L/m ² h bar	Veličina pora, nm	Tlak, bar	Filtrirane komponente	Područje primjene
UF	10 - 1000	2 - 100	0,1 - 5	Virusi, proteini, škrob, koloidi, silikati, organske tvari, boje...	Uklanjanje virusa, bakterija, mikroorganizama
NF	1,5 - 30	1 - 2	3 - 20	Šećeri, pesticidi, viševalentne soli...	Uklanjanje organskih komponenata, obrada vode
RO	0,05 - 1,5	< 1	25 - 120	Monovalentne soli	Desalinacija, obrada vode

3. NANOFILTRACIJSKE MEMBRANE

NF membrane obično se klasificiraju prema materijalima od kojih su izrađene. Najčešće su to dva tipa membrana: organske i anorganske, odnosno organske i anorganske hibridne.

Većina organskih NF membrana izrađene su od polimernih materijala kao što su polisulfoni, acetilceluloza i poliviniliden fluorid.

U anorganske membrane spadaju keramičke membrane (TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2\dots$). Nanomaterijali grafen i ugljične nanocijevi se također nalaze, u današnje vrijeme, u strukturi anorganskih NF membrana.

Organsko - anorganske hibridne membrane podrazumijevaju miješanje polimernog organskog materijala s anorganskom komponentom koja može biti metal ili metalni oksid.

Krajnji cilj je odabir optimalne membrane za odabran proces, a same membrane nadograđuju se iz dana u dan uz pomoć tehnika UV obrade, ugradnjom nanočestica (nanoparticle incorporation, NP) i međupovršinskom polimerizacijom (interfacial polymerization, IP).

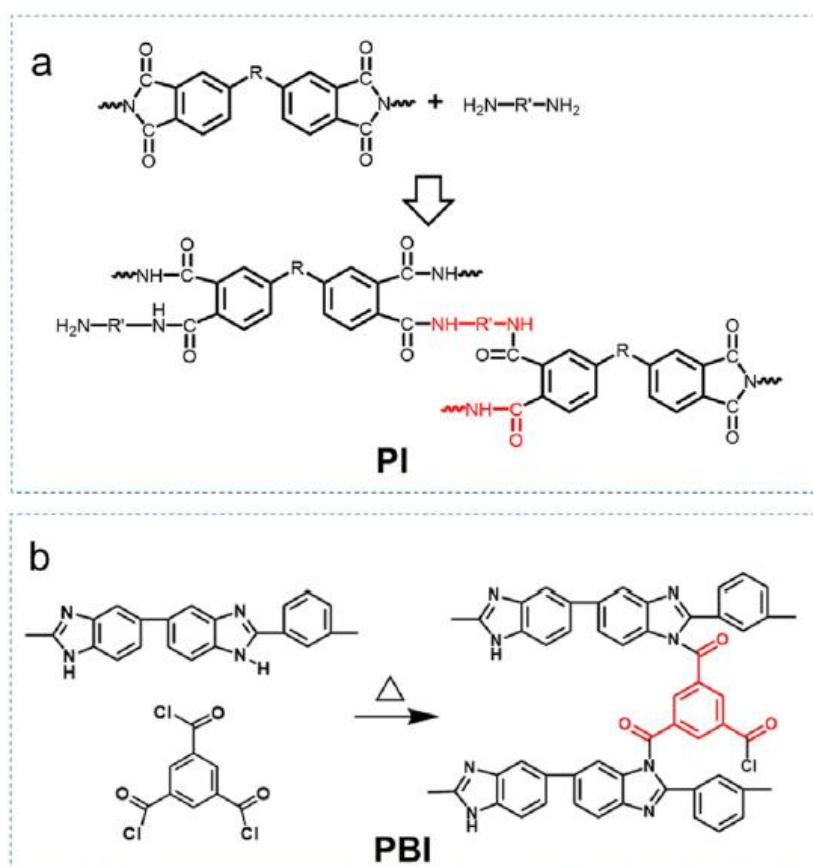
Podjela se uglavnom radi na polimerne membrane, keramičke membrane i membrane mješovitog matriksa (eng. mixed matrix membranes, MMM), a konvencionalnim se smatraju polimerne i keramičke membrane te tankoslojne kompozitne membrane (eng. thin film composite, TFC). [14]

3.1. Polimerne nanofiltracijske membrane

Generalno, polimerne NF membrane se mogu podijeliti u dvije skupine: ISA (integrally skinned asymmetric) membrane i TFC (thin film composite) membrane ovisno o strukturoj kompoziciji membrane.

3.1.1. ISA (integrally skinned asymmetric) membrane

ISA membrane obično se pripremaju metodom imerzijsko - precipitacijske inverzije faze, razvijenom od Loeba i Sourirajana. Uranjanjem početne polimerne otopine u fazu anorganskog otapala, (vodu), dolazi do termodinamičke promjene homogene polimerne otopine. To uzrokuje odvajanje faza na: fazu bogatu polimerima koja tvori matricu membrane i fazu siromašnom polimerima koja tvori pore membrane. Zbog izravnog kontakta s vodom, površinsko područje membrane brzo se taloži stvarajući gusti selektivni sloj. Formiranje selektivnog sloja usporava brzinu fazne inverzije i daje porozni potporni sloj. Kroz kontrolu uvjeta fazne inverzije, podesive performanse molekularne separacije mogu se dobiti za mnoge ciljane primjene. Osim toga, za jačanje otpornosti ISA membrane protiv organskih otapala, obično se nakon samog formiranja membrane provodi modifikacija umrežavanjem (cross - linkingom) polimera:



Slika 6. Mehanizam umrežavanja poliamida (a) i polibenzimidazola (b) za proizvodnju ISA membrana za filtraciju organskih otapala [15]

Za izradu ISA membrana za filtraciju organskog otapala koriste se brojni polimerni materijali kao što su polimid, polibenzimidazol, poliakrilonitril, politriazol, polianilin itd. Polimidi su najčešća polimerna grupa korištena za pripremu membrana pošto osigurava dobru otpornost prema organskom otapalu, temperaturnu otpornost, ima odlična mehanička svojstva i jednostavnu obradu. Dobivena membrana pokazuje dobru učinkovitost u alkoholnim otapalima, a u nekim slučajevima i u polarnim aprotičnim otapalima, primjerice dimetil sulfoksid (DMSO), dimetilformamid (DMF) i N–metil–2–pirolidon (NMP). Kako bi se poboljšale performanse membrana u agresivnim otapalima koriste se modifikacije metode umrežavanja: termalno umrežavanje, UV umrežavanje i kemijsko umrežavanje. [15]

3.1.2. TFC (thin film composite) membrane

Tankoslojne kompozitne membrane (TFC) ili kompozitne membrane tankog filma se uglavnom sastoje od izuzetno tankog i gustog barijernog/ graničnog sloja i od poroznog potpornog sloja. Potporni sloj se dizajnira i gradi ovisno o potrebi i primjeni membrane kako bi se ostvarila optimalna izvedba membrane. Sam proces dizajniranja i stvaranja potpornog sloja sličan je procesima umrežavanja i fazne inverzije ISA membrana. S druge strane, priroda barijernog - graničnog sloja određuje selektivnost i permeabilnost membrane. Dva najčešće korištena procesa stvaranja graničnog sloja su međupovršinska polimerizacija i premazivanje polimera.

Međupovršinska polimerizacija je proces koji se odvija na površinama između dvije faze koje se ne miješaju. Poliamidi su najčešće korišteni kao selektivni sloj TFC membrana koji su uglavnom sintetizirani međupovršinskom polimerizacijom m – fenilendiamina i trimezol klorida na stabilan i porozan supstrat. Daljnjim smanjenjem debljine membrane i povećanjem mikroporoznosti dobiva se membrana sa smanjenim otporom na prijenos mase i povećanom selektivnošću.

Osim međupovršinskom polimerizacijom, granični sloj TFC membrana također mogu biti pripremljen uranjanjem ili spin premazivanjem polimernog sloja različite kompozicije na poroznom sloju. Ovaj proces je izuzetno koristan za otkrivanje novih polimernih materijala za izradu i modifikaciju TFC membrana. [15]

3.2. Keramičke nanofiltracijske membrane

Na industrijskoj razini kod polimernih NF membrana, nakon nekog vremena, dolazi do pada u performansama. Keramičke membrane karakteriziraju dobra kemijska i termalna otpornost što ih stavlja u prednost u odnosu na polimerne membrane. Nadalje, uske pore, veća poroznost, bolja svojstva separacije i manja sklonost blokiranju (eng. fouling) čine ih boljim od spomenutih polimernih membrana. Keramičke membrane za obradu otpadne vode tipično su strukturirane u obliku asimetričnih zidova sa više preklopljenih slojeva različitih veličina pora i poroznosti. Sadrže više aktivnih slojeva napravljenih od aluminija, silicija ili titanovog i cirkonijevog oksida, a karakterizira ih visoka poroznost i hidrofilnost. Kako bi se povećala otpornost prema protoku, svaki membranski sloj mora biti tanji od potpornog.

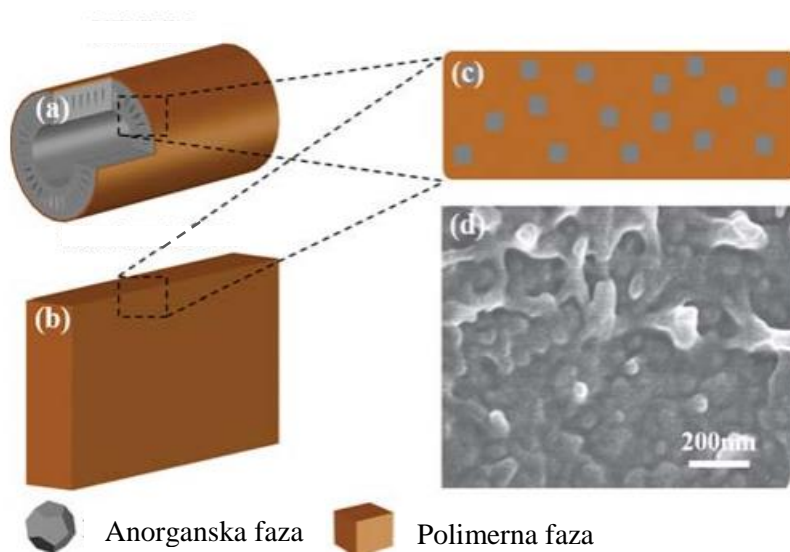
Dva najčešća tipa keramičkih membrana su one bazirane na metalnim oksidima i na ugljiku. Membrane sa aluminijevim, cirkonijevim i titanovim oksidom slične su onima za reverznu osmozu i ujedno su najbitnije keramičke membrane sa metalo – oksidnom bazom. [14]



Slika 7. Poprečni prikaz nekih keramičkih nanofiltracijskih membrana [16]

3.3. Membrane mješovitog matriksa (MMM)

Membrane mješovitog matriksa su kompozitne membrane sa anorganskim česticama, na mikro ili nano razini, homogeno raspoređenim u organskoj polimernoj fazi. Kao rezultat dobiva se hibridna membrana sa poželjnim svojstvima organske i anorganske faze. Anorganska faza djeluje kao barijera sa visokom stopom permeabilnosti i selektivnosti, dok organska polimerna faza osigurava nisku cijenu i lakšu obradu.



Slika 8. Poprečni prikaz MMM sa šupljim vlaknima (a) i plošne MMM (b)

Plošne MMM pripremljene u laboratoriju su uglavnom gusto pakirane plohe, zbog svoje jednostavnosti u pripremanju. Najčešće služe u svrhe istraživanja pošto omogućavaju proučavanje i odabir optimalnih filera na manjoj, ne – industrijskoj razini. Najčešći fileri su zeoliti, MOF – ovi (metalne organske okosnice), ugljikova molekularna sita, metalni oksidi i silikon upravo zbog svojih odličnih svojstava prijenosa plina.

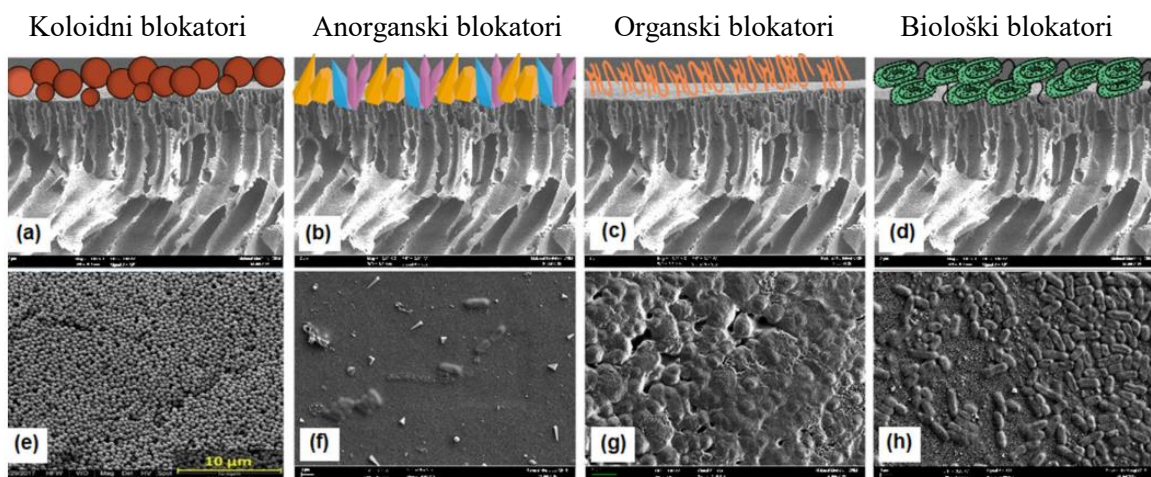
MMM sa šupljim vlaknima se temelje na plošnim MMM. Pogodne su za primjenu na većoj, industrijskoj razini pošto imaju velik omjer površine u odnosu na volumen; gusto su pakirane pa se velika membranska površina može upakirati u mali membranski modul. [17]

4. PREGLEDNI DIO

4.1. Blokiranje membrana

Unatoč brojnim prednostima nanofiltracije i NF membrana, sklonost membrana prema blokiranju (eng. fouling) predstavlja jedan od najvećih problema modernih NF membrana. Blokiranje membrana uzrokuje gubitak i manju kvalitetu permeata, utječe na strukturu i na dugotrajnost membrane.

Blokiranje membrana je fenomen koji podrazumijeva neželjeno nakupljanje tvari na površini membrane, u porama ili oboje. Kod NF glavni problem predstavlja površinsko nakupljanje dvovalentnih iona. Prema prirodi blokatori se mogu podijeliti na: koloidne, anorganske, organske i biološke. [18]



Slika 9. Shematski prikaz blokatora na NF membranama (a – d) i stvarni prikaz blokatora (e – h) [18]

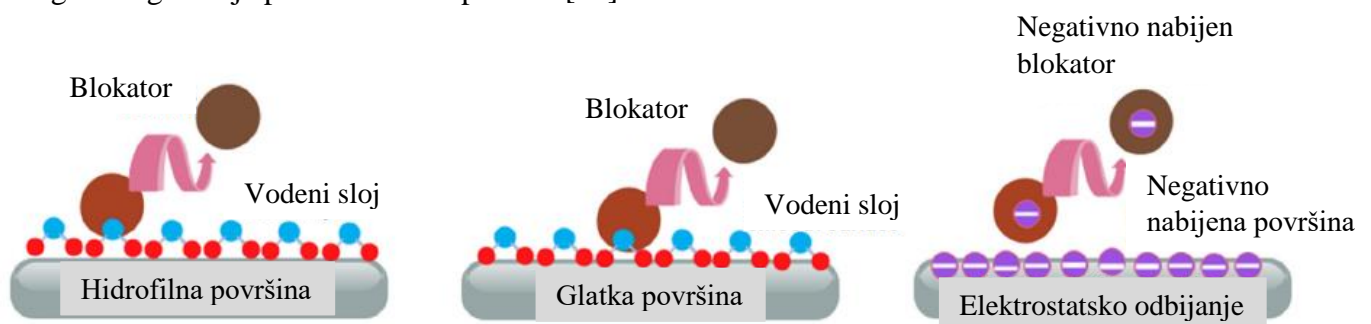
Stvaranje kolodnog sloja na površini membrana ovisi o fizikalno – kemijskim svojstvima membrane, karakteristikama koloida, svojstvima otopine i hidrodinamičkim uvjetima u sustavu. Pošto koloidi mogu biti organski i anorganski, također bi se mogli svrstati pod jedne ili druge tipove blokatora.

Organsko blokiranje nastaje zbog adsorpcije organske tvari na površini membrane. Primjeri su proteini, lipidi, nukleinske kiseline. [19]

Anorgansko blokiranje nastaje kada je koncentracija anorganskih iona u vodi veća od koncentracije zasićenja. Višak anorganskih iona pokreće nukleaciju, što stvara kristal koji može ući u pore membrane ili se zadržati na površini iste ovisno o veličini. Najčešći anorganski blokatori su soli s malom topljivošću (BaSO_4 , CaCO_3 , CaSO_4 i SiO_2). [18]

Biološki blokatori su biološki aktivni mikroorganizmi, bakterije, gljivice i virusi. Proces podrazumijeva mikrobiološku kolonizaciju i rast mikroorganizama, pri čemu dolazi do stvaranja mikrobiološkog filma. [19]

Modifikacije membrana su potrebne kako bi se razvile membrane koje su manje podložne (ili u idealnom slučaju imune) na blokiranje. U teoriji, najpraktičniji način modifikacije bio bi modificiranje fizikalnih i kemijskih svojstava površine membrane s ciljem promjene interakcije membranske površine s blokatorom. Primjerice, većina blokatora su po prirodi hidrofobni. Logika nalaže da bi se primjenom hidrofilne membrane utjecaj blokatora znatno smanjio pošto molekule vode mogu stvoriti sloj koji bi predstavljao barijeru između same hidrofilne membrane i hidrofobnih blokatora. Nadalje, glatka površina manje je podložna blokiranju od hrapave. Upravo zato su TFC membrane podložnije blokiranju pošto međupovršinskom polimerizacijom nastaju poliamidne membrane hrapavijih površina. Slično kao i kod hidrofilnih membrana i hidrofobnih blokatora, blokiranje se može spriječiti i modificiranjem naboja membrane, npr. negativno nabijena membrana dobro će odbijati većinu bakterija koje su negativnog naboja pri neutralnom pH – u. [18]



Slika 10. Prikaz karakteristika površine membrana i osnovnih metoda za sprječavanje blokiranja [18]

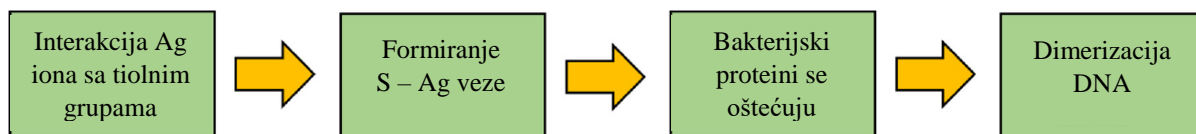
Najnovije tehnologije modifikacije uključuju korištenje različitih anti – blokatora od kojih su neki: metali i metalni oksidi, ugljične nanocjevčice, MOF (metal organic frameworks), polimeri.

4.2. Modifikacija membrana nanočesticama

4.2.1 Metali i metalni oksidi

Za praktičnu primjenu ugrađivanja čestica metala ili metalnih oksida u polimerne membrane bitno je znati veličinu pora i veličinu samih čestica koje se planiraju ugraditi. Veličina nanočestica igra veliku ulogu u poboljšavanju permeabilnosti, selektivnosti, hidrofilnosti i samoj mehaničkoj čvrstoći i stabilnosti membrane. Ugradnja nanočestica metalnih oksida mora biti odrađena pažljivo. Disproporcija veličina čestica može povećati pore i stvoriti neravnotežu između selektivnosti i permeabilnosti membrane. Ukoliko nanočestice metala i njihovih oksida zadovolje sve uvjete potrebne za optimiziranje i poboljšanje rada membrane, dobivaju se membrane sa specifičnim svojstvima i primjenama. Za ugradnju nanočestica preferiraju se polimerni sustavi zbog određenih funkcionalnih skupina na kraju lanca.

1. Ti/ TiO₂ – zbog štetnosti spojeva klora i ozona koji zaostaju nakon obrade otpadnih voda, razvijen je novi doping materijal u obliku titanovog dioksida zbog odlične stabilnosti, fotoaktivnosti i netoksičnosti titana. U kombinaciji sa TiO₂ koristi se poliviniliden fluoridna (PVDF) membrana koju TiO₂ modificira mijenjanjem polimerne strukture ili re - polimerizacijom. Dobivena membrana pokazuje povećanu hidrofilnost i manju sklonost biološkom blokiranju zbog antibakterijskih i fotokatalitičkih svojstava titana (pogotovo pod UV svjetlom). [20]
2. Ag – odličan kandidat za ugradnju u membrane zbog svoje netoksičnosti i antibakterijskog svojstva. Također, pogodan je za upotrebu u elementima podležnim koroziji i u obradi pitke vode, pošto nanočestice srebra uspješno mikroorganizme koji nastaju u vodi (eng. water borne). Antibakterijska svojstva membrana sa srebrovim nanočesticama posljedica su interakcije sa sumporovim i fosforovim spojevima u otpadnoj vodi. [20] Najistraživanije membrane sa srebrom su amidne odnosno imidne, celulozni acetat i poli-2-etil-2-oksazolin. Ionske nanočestice srebra reagiraju sa tiolnim spojevima u cisteinu i prekidaju lanac prijenosa elektrona i uništavaju bakterijske proteine:



Slika 11. Princip rada Ag – nanofiltracijskih membrana [21]

3. Al/ Al₂O₃ – aluminij dodan u PVDF membranu stvara asimetričnu membranu sa poboljšanim hidrofilnim svojstvima i povećanom permeabilnošću. Dodatkom malog fragmenta anorganskog Al₂O₃ u PVDF membranu, on postaje glavna komponenta u kontroli blokiranja, morfologiji, hidrofilnosti, permeabilnosti, te utječe i na sama mehanička svojstva membrane. Permeabilnost membrane povećava se proporcionalno dodatkom veće koncentracije Al₂O₃ do određene mjere. Idealan maseni udio oksida iznosi oko 2%, a dodan u suvišku ne predstavlja nikakvo poboljšanje na performanse membrane. Što se tiče fluksa, odnosno njegovog pada, u eksperimentu sa neprekidnom filtracijom α – amilaze, kod PVDF membrane modificirane aluminijskim oksidom vrijednost nije nikada prelazila 27,4%, s najmanjom vrijednošću od 18,2%, dok je kod nemodificirane membrane pad fluksa iznosio i do 38,5%. [21]
4. Fe/ FeO – iako je zbog svoje reaktivnosti manje poželjan kao dodatak u membranama, zbog odličnih magnetskih i katalitičkih svojstava zasigurno privlači pažnju kao mogući dodatak membranama. No, i dalje je primjena spojeva željeza i željezovog oksida daleko privlačnija. FeO nanočestice su ekonomski prihvatljivije od čistog željeza, posjeduju veću aktivnu površinu, manje su toksične i hidrofilnije. U kombinaciji sa membranom od polietersulfona (PES) pokazano je da samo 0,1% masenog udjela FeO može ukloniti i do 92% bakra. [22]
5. Zr/ ZrO₂ – modifikacijom PVDF membrane sa ZrO₂ različitim koncentracijama pozitivno se utječe na fluks permeata i retenciju. Korištenjem sulfoniranog polieteterketona zajedno sa cinkovim oksidom smanjuje se permeabilnost vode i metanola što ga čini idealnim kandidatom za gorivne ćelije. [20]
6. Zn/ ZnO – membrana dopirana cinkovim oksidom u određenim otapalima i vodi proizvodi vodikov peroksid i radikale kisika koji su glavni razlozi njegovih antibakterijskih svojstava. Uz antibakterijska svojstva, sustav membrane sa ZnO pokazuje i povećanu selektivnost i fluks. [20]
7. Cu/ CuO – bakar, dodan u membrane, pokazuje slična svojstva srebru. Generira reaktivne spojeve s kisikom, oksidira proteine, peroksidira lipide, proizvodi superoksidne ione i dimerizira DNA. Uz antimikrobna svojstva, CuO u poliamidnim TFC membranama značajno povećava permeabilnost. Veličina nanočestica ovdje igra bitnu ulogu. Nanočestice reda veličine mikrometara nisu u istoj mjeri učinkovite kao čestice veličine reda nanometara. [20]

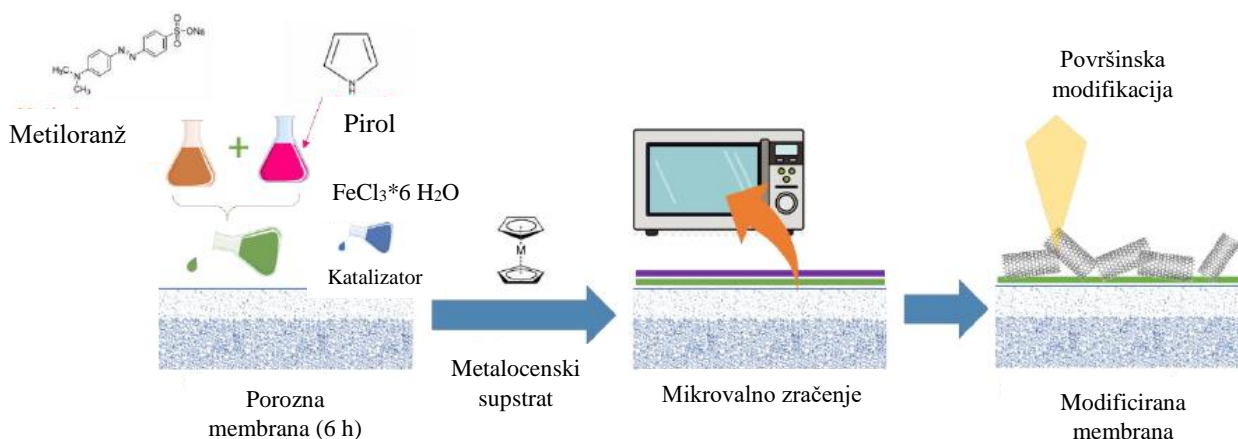
8. Si/ SiO₂ – silikon se u membrane ugrađuje na principu sol – gel interakcija. Huang je implementirao semiporožan silikon za preparaciju polietersulfonske nanokompozitne membrane sa poboljšanom veličinom i povezanošću pora. [23] Dobra mješljivost i termalna i kemijska stabilnost čine SiO₂ odličnim dopingom za pročišćavanje vode. Za čišćenje otpadnih vode koje sadržavaju ulja koriste se polisulfonske membrane modificirane sa nanočesticama silikona zbog jakih međumolekulskih veza između lanaca polimera i nanočestica. Maseni udio siliakta do 10% stvara povoljne efekte na performanse membrane, udio veći od 10% šteti membrani zbog nakupljanja silikona. [20]

Tablica 2. Usporedba prednosti i nedostataka membrana modificiranih metalima, odnosno njihovim oksidima [20]

Metal/ metalni oksid korišten za modificiranje membrane	Prednosti	Nedostatci
Ti/ TiO₂	Antibakterijska i antiblokatorska svojstva	Fotokatalitičke membrane nisu stabilne
Ag	Stabilan, antimikrobna svojstva, nije toksičan, ne korodira	Sklon biološkom blokiranju
Al/ Al₂O₃	Mehanička čvrstoća i antiblokatorska svojstva	Membrane osjetljive na različite konc. nanočestica
Fe/ FeO	Pristupačan, nije toksičan, mehanička svojstva, mag. sv.	Membrane osjetljive na različite konc. nanočestica
Zr/ ZrO₂	Stabilan kod visokih temp., pogodan za jako slane vode	Sklon blokiranju, skup
Zn/ ZnO	Dobra selektivnost, antibakterijska svojstva	Blaga toksičnost, nestabilan
Cu/ CuO	Otporan na mikrobe, dobra mehanička svojstva	Loša kvaliteta proizvedenih nanočestica
Si/ SiO₂	Kem./ term. stabilnost, otporan na ulja, visoka permeabilnost	Membrane osjetljive na visoke konc. nanočestica

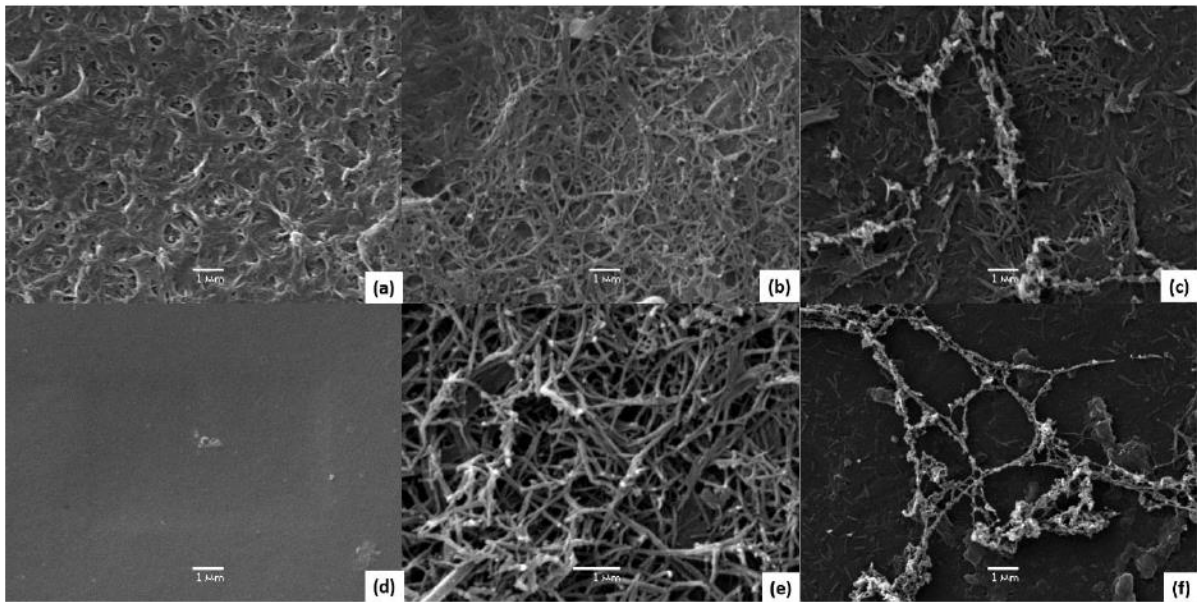
4.2.2 Ugljikovi nanomaterijali

Iako TFC poliamidne membrane pokazuju dobro zadržavanje, prostora za napredak uvijek ima, pogotovo kod separacije monovalentnih iona bez žrtvovanja permeabilnosti membrane. Zbog izvrsnih mehaničkih svojstava, kemijske inertnosti i transporta vode, membrane modificirane ugljikovim nanocjevčicama privlače sve više pozornosti. Kao primjer uzet je eksperiment sa dvije komercijalne nanofiltracijske membrane: NF90 i NF270 proizvođača FilmTec™, obje poliamidne TFC membrane. Ugljikove nanocjevčice sintetizirane su in - situ [24]:



Slika 12. Shematski prikaz in – situ sinteze ugljikovih nanocjevčica na komercijalnim NF membranama [24]

Membrane se najprije ispiru propilparabenom i 30 sekundi izlažu UV zračenju, te suše i isperu destiliranom vodom. Sinteza polipirolnih ugljikovih nanocjevčica odvija se prema metodama Bobera, Zhaoa i Hazaraike: membrane se uranjaju u otopinu pirola (5 mM) uz prisutnost metiloranža (5 mM) na 2 sata. Zatim se dodaje FeCl₃ (50 mM) koji djeluje kao katalizator. Otopina se lagano miješa 2 sata i ostavlja da stoji 24 sata nakon čega se dodaje na poroznu membranu. Nadalje, metodom Zhanga, Liu Zhanga i Liua na membranu se dodaje metalocen, u ovom slučaju ferocen (5 mM), sa metanolom kao otapalom. Modificirana membrana se suši na 24 ± 1 °C kako bi se uklonio preostali metanol (1 min mikrovalnog zračenja na 200 W). [24] Pirol u prisutnosti metiloranža polimerizira u obliku polipirolnih nanocjevčica dajući jasno definiranu 1D morfologiju nanocjevčica sa velikom vodljivošću i ekonomskom prihvatljivošću. Slika 13. prikazuje strukture NF90 i NF270 membrana prije i nakon stvaranja polipirolnih i ugljikovih nanocjevčica:



Slika 13. SEM prikaz nemodificiranih (a, d), modificiranih polipirolnih (b, e) i polipirolnih sa ugljikovim nanocjevčicama (c, f) NF90 i NF270 membrana [24]

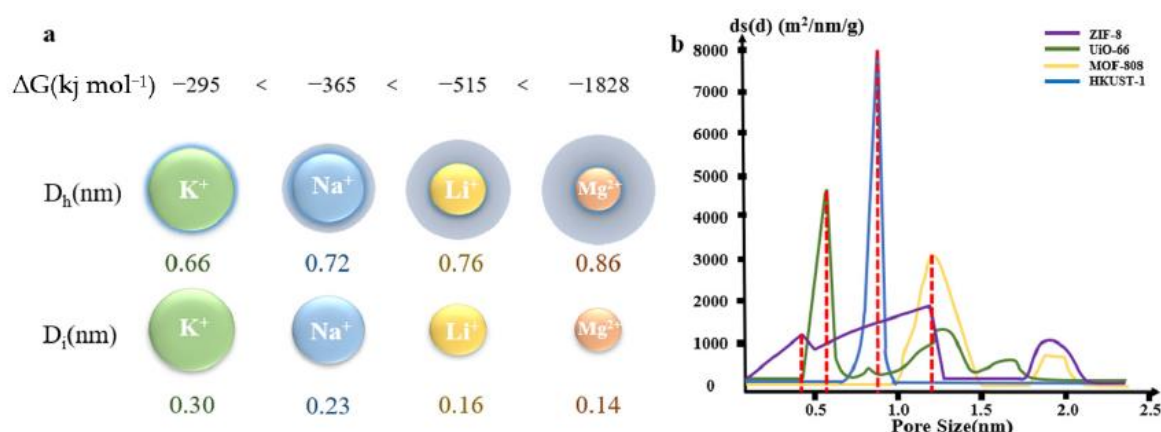
Generalna hrapavost i kontaktni kut povećali su se kod obje modificirane membrane: 127% povećanje prosječne hrapavosti i 128% povećanje kontaktnog kuta za NF270 membranu i 3% i 45% za NF90 membranu i to kod malih koncentracija polipirola. Što se tiče fluksa za nemodificiranu i modificiranu NF270 membranu, on se gotovo nije promijenio što se može pripisati kompenzaciji blokiranja pora povećanjem relativne hrapavosti. Flux membrane NF90 drastično je pao sa $2,13 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ na $0,63 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ upravo zbog manjeg povećanja hrapavosti i jačeg blokiranja pora. S toga, modificirana MF270 membrana može se usporediti sa iznimno uskom NF membranom sa poboljšanom retencijom NaCl i dobrom permeabilnošću. Zadržavanje NaCl za modificiranu NF270 membranu povećana je na 53,4% u odnosu na 38,4% za nemodificiranu membranu. [24]

4.2.3 MOFs (metal - organic frameworks)

Metal – organic frameworks ili metalno – organske okosnice predstavljaju porozni anorganski kristalinični materijal sa odličnom stabilnošću i pravilnim porama. Građeni su od metalnih iona i organskih liganada. Još se mogu klasificirati i kao porozni koordinacijski polimeri. Predstavljaju materijal koji se lako sintetizira, a male je gustoće, velike specifične površine i dobre termalne stabilnosti. Membrane bazirane na MOF – ovima obično se proizvode sa Zn, Co, Ni, Fe, Mn i Cr, a velik potencijal imaju u filtraciji litija i magnezija iz slanih jezera.

MOF materijali predstavljaju nove materijale koji potencijalno mogu zamijeniti „klasične“ nanočestice; struktura pora im se može modificirati stvarajući kanale za migraciju otapala u transmembranskoj separaciji, a polimerne matrice i organski ligandi pouspješuju upravljanje međupovršinskim interakcijama. [25]

Separacijska svojstva MOF – ova uvelike ovisi o strukturi i veličini pora:

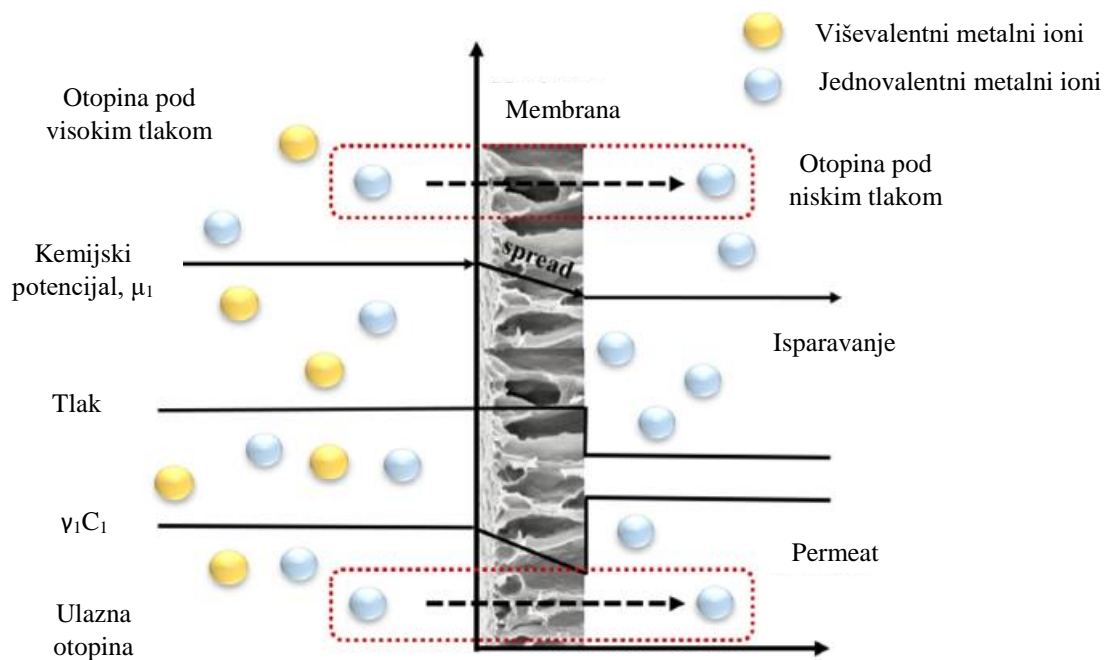


Slika 14. Prikaz slobodne hidracione energije, hidracionog promjera i ionskog promjera metalnih iona (a) i distribucija pora MOF – ova (b) [25]

Ioni sa manjom hidracionom energijom lakše gube svoju hidracionu ljusku koja pronalazi najkraći migracijski put sa najmanjim otporom prema migraciji što rezultira bolji prijenos mase i separaciju. Što se tiče pora, manje pore daju bolju selektivnu separaciju.

U današnje vrijeme najkorišteniji su poduprti MOF kristalinični filmovi sa nosačima od metalnih oksida, anorganskih spojeva, legura i organskih polimera. Najčešći načini sinteze MOF membrana su in – situ sinteza, miješanje (blending) i međupovršinska polimerizacija koja je zbog svoje brze kinetike, lakoće pripreme, debljine filma i gustih pora najpogodnija. [25]

Najbolji primjer inkorporacije MOF – ova u nanofiltracijske membrane su membrane mješovitog matriksa ili MMM u kojima su MOF nanokristali ravnomjerno ugrađeni u ogranski polimerni matriks. Separacijski proces temelji se na mehanizmu otapanja i difuzije. Otapalo i otopljena tvar nisu u izravnom kontaktu, a preko površine membrane otopljena tvar (jednovalentni ioni) prelazi difuzijom. U isto vrijeme polikristalinični film adsorbira određene nečistoće iz otopine. Tako se u većini nanofiltracijskih procesa odvija proces selektivne adsorpcije i molekularnog prosijavanja. Ukratko, cijeli separacijski proces temelji se na ostvarivanju razlike u stopama difuzije i otapanja u membrani kako bi se postigla separacija na temelju razlike u tlakovima između dvije faze.



Slika 15. Prikaz mehanizma otapanja i difuzije [25]

Xiao i suradnici proveli su eksperiment u kojemu su u vodenu ili oransku fazu otopine dodali MOF ili MOF funkcionaliziran aminom. Dodatkom funkcionaliziranog MOF – a u organsku fazu dobivena je membrana sa vrijednošću fluksa od 87,86 L/m²h u odnosu na 46,31 L/m²h gdje je MOF dodan u vodenu fazu. Funkcionalizirani MOF dodan u organsku fazu znatno

usporava brzinu međupovršinske polimerizacije stvarajući tanak sloj poliamida koji smanjuje otpor prijenosa vode prilikom filtracije. Nadalje, prisutnost $-NH_2$ skupine u funkcionaliziranom MOF – u smanjila je aglomeriranje MOF – a u vodenoj fazi, što je povećalo kompatibilnost polimernog matriksa i MOF – a, poboljšalo performanse membrane i minimaliziralo defekte u poliamidnom sloju koji bi nastali zbog aglomeracije MOF – a. [26]

4.3. Modifikacija polimerima

Jedan od najčešćih načina minimiziranja utjecaja blokiranja membrana je aplikacija hidrofilnog polimernog sloja na površinu poliamidne NF membrane. Konvencionalni hidrofilni polimeri korišteni za modifikaciju membrana uglavnom su polivinilni alkohol (PVA), polietilen – glikol (PEG) i derivati PEG – a. [18]

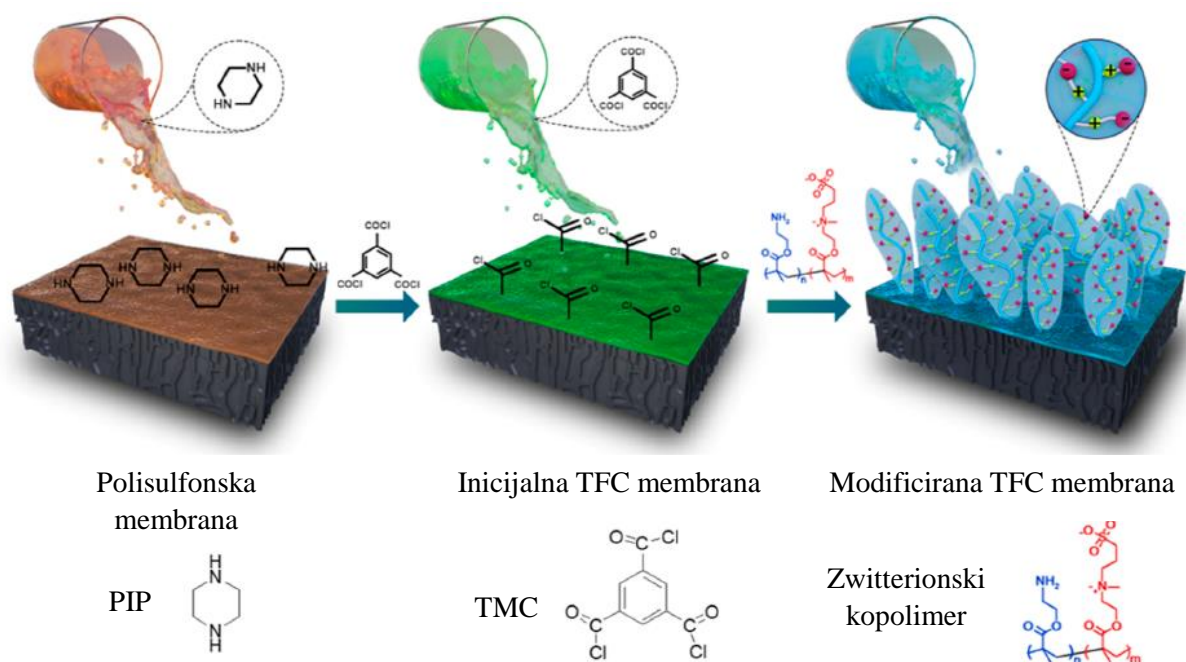
PVA je hidrofilni polimer koji može biti premazan na površinu membrane ili inkorporiran u membranu međupovršinskom polimerizacijom. Zhu i suradnici proveli su eksperiment premazivanja TFC membrane polivinilnim alkoholom i odredili više od 80% FRR (flux recovery ratio) kroz tri ciklusa filtracije HA. No, zbog dodanog sloja PVA, fluks vode je minimalno smanjen. [27]

PEG je uglavnom presađen na površinu membrane stvarajući grub površinski sloj. Dugi lanci PEG – a i volumen sprječavaju hidrofobne molekule da se adsorbiraju na površinu membrane. No, učinkovitost PEG sloja uvelike ovisi o načinu presađivanja na membranu i o prethodnoj pripremi membrane. Ang i suradnici modificirali su poliamidnu TFC membranu sa glutaraldehydom prije reakcije sa PEG – om. Suvišak aldehidnih skupina reagira sa hidroksilnim skupinama polimera što povećava otpor membrane prema blokiranju. Kod filtracije otopine BSA koncentracije 100 ppm – a pokazano je da modificirana membrana ima manji pad fluksa (35,88%) i veći FRR (99,09%) u odnosu na istu, nemođificiranu membranu (37,08% i 89,34%). Problem kod PEG – a je, iako posjeduje odlična anti – blokatorska svojstva, niska stabilnost zbog brze samooksidacije i raspadanja makromolekularnih lanaca prilikom rukovanja i skladištenja kemikalije na sobnoj temperaturi uzrokuje relativno loš vijek trajanja, pa samim time i nije pogodan za dugoročnije i repetativne nanofiltracijske procese. [28]

4.3.1. Zwitterionski kopolimeri

Zbog ranije spomenutih problema PEG – a potrebno je pronaći alternativne i inovativne materijale i spojeve za ugrađivanje u nanofiltracijske membrane. Nanomaterijali, metalni oksidi i ugljične nanocijevi dobri su kandidati gleda li se isključivo sa strane hidrofilnosti, no njihova kompliciranost kod ravnomjerne distribucije unutar ili na membranama zbog aglomeracije istih i dalje predstavlja problem. Također, uz nedostatak efektivnih kemijskih veza između nanomaterijala i membrana, potraga za idealnim materijalima se nastavlja. [29]

Polimeri na bazi zwitteriona privukli su podosta pažnje zbog svojih pozitivno i negativno nabijenih funkcionalnih skupina. Ukupan neutralan naboj i visoka hidrofilnost čine ih odličnim materijalom za smanjenje utjecaja blokiranja. Postoje brojne modifikacije komercijalnih TFC membrana, primjerice: elektrostatsko premazivanje, UV inicirano presađivanje radikala, redoks reakcije i SI – ATRP (surface – initiated atom transfer radical polymerization). SI – ATRP odlikuje odličan otpor prema blokiranju zbog mogućnosti kontrole strukture zwitterionskog polimernog površinskog sloja. In – situ kemijska modifikacija za sad je najpogodnija za veće, industrijske procese; hidrofilni materijali su presađeni na površinu poliamidnog sloja reakcijom sa površinskim acil kloridnim skupinama kod procesa preparacije membrane. [29]



Slika 16. Shematski prikaz in – situ kemijske modifikacije površine poliamidnog sloja zwitterionskim kopolimerom [29]

Slika 16. prikazuje relativno nov zwitterionski kopolimer sintetiziran polimerizacijom poli - 2 – aminoetil metakrilata (PAEMA) i poli - sulfobetain metakrilata (PSBMA). Segmenti PSBMA djeluju kao anti – blokatorske polimerne „četke“, a primarne skupine amina PAEMA predstavljaju sidrišta za kemijske veze s acil kloridnim skupinama poliamidne površine. Priprema membrana uključuje namakanje potporne PES membrane u 1% m.u. otopine piperazina sa 0,5% m.u. NaOH na 60 sekundi. Pripremljena potporna membrana zatim se premazuje 0,1% m.u. TMC/n – heksan otopinom i nakon 30 sekundi vadi i grije na 60 °C u vodenoj kupki 5 minuta. Na taj način dobivena je „čista“ TFC membrana. Nadalje, pripremljene su tri membrane sa različitim udjelima kopolimera, TFC – 5, TFC – 10 i TFC – 15 (masenih udjela 0,5, 0,1 i 0,15%), dodavanjem otopine kopolimera na čistu TFC membranu prije grijanja u vodenoj kupki. [29]

Modifikacija membrana rezultirala je:

- Smanjenjem kontaktnog kuta vode - 44° za čistu membranu, te 26, 12,7 i 39,5° za membrane TFC – 5, TFC – 10 i TFC – 15.
- Približavanju elektronski neutralnoj površini, TFC – 10 je elektronski najneutralnija.
- Znatnim povećanjem relativne hrapavosti membrana – $R_{a, TFC\check{c}} = 5 \pm 0,6$ nm, $R_{a, TFC - 5} = 16,7 \pm 0,8$ nm, $R_{a, TFC - 10} = 21,8 \pm 3,9$ nm i $R_{a, TFC - 15} = 31,4 \pm 1,6$ nm.
- Smanjenjem debljine poliamidnog sloja i skraćivanjem transportnog puta za molekule vode proporcionalno sa povećanjem koncentracije kopolimera, što dokazuje uspješnu adaptaciju istog.
- Povećanjem permeabilnosti 1,7 za TFC – 5, 3,1 za TFC – 10 te 3,7 puta za TFC – 15 u odnosu na čistu TFC membranu.
- Povećanjem zadržavanja Na₂SO₄ - 98,6% za TFC – 5, 99,1% za TFC – 10 i 99,4% za TFC – 15 u odnosu na početnih 98,1% za čistu membranu.
- 25% - tnim povećanjem zadržavanja NaCl i 66% manjom adsorpcijom BSA za membranu TFC – 10 u odnosu na čistu membranu.
- Izvrsnim povećanjem anti – blokatorskih svojstava za membranu TFC – 10 kod koje je ostvaren pad fluksa manji od 10% i FRR od čak 98%. [29]

Prikazani rezultati modifikacije poliamidnih TFC membrana zwitterionskim kopolimerom pokazuju ogroman korak naprijed u polju nanofiltracijskih membrana i predstavljaju odličan balans između žrtvovanja „manje“ bitnih svojstava membrana i dobivanja optimalnih filtracijskih i anti – blokatorskih svojstava.

5. ZAKLJUČAK

Dostupnost i kvaliteta pitke vode sve je veći problem na globalnoj razini. Trendovi pokazuju da su membranski procesi najoptimalniji procesi u osiguravanju i stvaranju zaliha pitke vode. Ovaj rad pružio je uvid u tri najčešće korištena membranska procesa na industrijskoj razini. Konkretno, obrađena metoda nanofiltracije, je relativno nova i zasigurno još u procesu finog podešavanja (eng. fine – tuninga). Na postavljeno pitanje je li nanofiltracija zasebna membranska kategorija ili jednostavno samo prijelaz između reverzne osmoze i ultrafiltracije, jasno je da s obzirom na količinu napretka i ulaganja u razvoj nanofiltracije u posljednjih nekoliko desetaka godina, da je ona „kategorija za sebe“.

Procesi modifikacije nanofiltracijskih membrana, uključujući površinsku modifikaciju, ugrađivanje nanočestica i modifikacije polimerima, povećavaju permeabilnost, selektivnost i otpornost nanofiltracijskih membrana na blokiranje. Ove preinake pomažu u stvaranju prilagođenih svojstava membrane koja poboljšavaju učinkovitost, smanjuju potrošnju energije i produžuju vijek trajanja membrane. Stalni napredak u znanosti o materijalima i nanotehnologiji čini nanofiltracijske membrane robusnijim i učinkovitijim, proširujući njihovu primjenu u raznim industrijama.

Zaključno, modifikacija nanofiltracijskih membrana igra ključnu ulogu u optimizaciji njihove učinkovitosti i osiguravanju održivosti procesa za buduće industrijske i ekološke potrebe, te u osiguravanju dostupnosti pitke vode u dijelovima svijeta u kojima se ona, nažalost, može smatrati luksuzom.

6. LITERATURA

1. L. Xiangmin, L. Jiang, L. Haixiang, Application of Ultrafiltration Technology in Water Treatment, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 186 (012009), 2018, 2 – 6.
2. A. A. Ahuchaogu, O. J. Chukwu, A. I. Obike, C. E. Igara, I. C. Nnorom, J. B. O. Echeme, Reverse Osmosis Technology, its Applications and Nano-Enabled Membrane, 5 (2), 2018, 20 - 26.
3. H. Iveković, B. Kunst, S. Ivić, Desalinacija, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1995., str. 68.
4. L. Jiang, T. Yue, L. Xiangmin, L. Haixiang, Application of reverse osmosis in purifying drinking water, E3S Web of Conferences, 38 (01037), 2018, 2 - 4.
5. A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite, Nanofiltration Principles and applications, Elsevier, Australija, 2005., str. 1.
6. H. K. Shon, S. Phuntsho, D. Chaudhary, S. Vigneswaran, J. Cho, Nanofiltration for water and wastewater treatment - A mini review, Drinking Water Engineering and Science, 6, 2013, 61 - 62.
7. Z. Yang, Y. Zhou, Z. Feng, X. Rui, T. Zhang, Z. Zhang, A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification, Polymers, 11(8), 2019, 2.
8. M. Peydayesh, Nanofiltration Membranes: Recent Advances and Environmental Applications, Membranes, 12 (518), 2022, 1.
9. P. Chauhan, M. Sharma, S. Nehra, R. B. Pachwarya, R. Sharma, D. Kumar, Modified Nanofiltration Membrane for Wastewater Treatment u: A. Ahmad, M. B. Alshammari, Nanofiltration Membrane for Water Purification, Chapter 9, Springer, Saudijska Arabija, 2023., 160.
10. E. Wittmann, T. Thorsen, Water treatment u: A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite, Nanofiltration Principles and applications, Chapter 10, Elsevier, Australija, 2005., 264 - 265.
11. T. Fane, P. Macintosh, G. Leslie, Water reclamation, remediation and cleaner production with nanofiltration u: A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite, Nanofiltration Principles and applications, Chapter 11, Elsevier, Australija, 2005., 300 - 301.

12. G. Bargeman, M. Timmer, C. van der Horst, Nanofiltration in the food industry u: A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite, Nanofiltration Principles and applications, Chapter 12, Elsevier, Australija, 2005., 307.
13. M. Kyburz, G. W. Meindersma, Nanofiltration in the chemical processing industry u: A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite, Nanofiltration Principles and applications Chapter 13, Elsevier, Australija, 2005., 330 – 353.
14. N. Maroufi, N. Hajilary, Nanofiltration membranes types and application in water treatment: a review, Sustain. Water Resour. Manag., 9 (142), 2023, 4 – 11.
15. Z. Wang, X. Luo, J. Zhang, F. Zhang, W. Fang, J. Jin, Polymer membranes for organic solvent nanofiltration: Recent progress, challenges and perspectives, 3 (100063), 2023, 2 – 7.
16. <https://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceramics-for-clean-water-nanofiltration-membranes-break-separation-limits/>, (pristup 1. kolovoza 2024.)
17. M. R. A. Hamid, H.K. Jeong, Recent advances on mixed-matrix membranes for gas separation: Opportunities and engineering challenges. Korean J. Chem. Eng. 35, 2018, 1577–1600.
18. N. N. R. Ahmad, A. W. Mohammad, E. Mahmoudi, W. L. Ang, C. P. Leo, Y. H. Teow, An Overview of the Modification Strategies in Developing Antifouling Nanofiltration Membranes. Membranes, 12 (1276), 2022,(2 - 24).
19. K. Košutić, Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, Zagreb, str. 90 – 91.
20. L. Bashambu, R. Singh, J. Verma, Metal/metal oxide nanocomposite membranes for water purification, Materials Today: Proceedings, 44 (538-545), 2021, 1 - 9.
21. M. Miculescu, V.K. Thakur, F. Miculescu, S.I. Voicu, Graphene-based polymer nanocomposite membranes: a review: Polymer Nanocomposite Membranes, Polym. Adv. Technol. 27 (7), 2016, 844 –859.
22. N. Ghaemi, S.S. Madaeni, P. Daraei, H. Rajabi, S. Zinadini, A. Alizadeh, R. Heydari, M. Beygzadeh, S. Ghouzivand, Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles, Chem. Eng. J., 263, 2015, 101 – 112.
23. J. Huang, K. Zhang, K. Wang, Z. Xie, B. Ladewig, H. Wang, Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties, J. Membr. Sci., 423-424, 2012, 362 – 370.

24. C. Vargas-Figueroa, L. Pino-Soto, A. Beratto-Ramos, Y. Tapiero, B. L. Rivas, M. E. Berrio, M. F. Melendrez, R. M. Bórquez, In-Situ Modification of Nanofiltration Membranes Using Carbon Nanotubes for Water Treatment, *Membranes*, 13 (616), 2023, 1 – 11.
25. Y. Liu, R. Zhu, C. Srinivasakannan, T. Li, S. Li, S. Yin, L. Zhang, Application of Nanofiltration Membrane Based on Metal-Organic Frameworks (MOFs) in the Separation of Magnesium and Lithium from Salt Lakes, *Separations*, 9 (344), 2022, 2 – 7.
26. F. Xiao, X. Hu, Y. Chen, Y. Zhang, Porous Zr-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs)-incorporated thin-film nanocomposite membrane toward enhanced desalination performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 47390–47403.
27. X. Zhu, Z. Yang, Z. Gan, X. Cheng, X. Tang, X. Luo, D. Xu, G. Li, H. Liang, Toward tailoring nanofiltration performance of thinfilm composite membranes: Novel insights into the role of poly (vinyl alcohol) coating positions, *J. Membr. Sci.*, 614 (118526), 2020.
28. M.B.M.Y. Ang, J.A.D. Marquez, C. C. Lin, H. L. Yang, Y. S. Wang, S. H. Huang, H. A. Tsai, K. R. Lee, Modifying the surface of active polyamide layer in thin-film composite tubular membranes with polyethylene glycol for improved separation and antifouling. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 131 (104157), 2022.
29. X. Zhang, J. Tian, R. Xu, X. Cheng, X. Zhu, C. Y. Loh, K. Fu, R. Zhang, D. Wu, H. Ren, M. Xie, In Situ Chemical Modification with Zwitterionic Copolymers of Nanofiltration Membranes: Cure for the Trade-Off between Filtration and Antifouling Performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (25), 2022, 1 – 10.

7. ŽIVOTOPIS

Karlo Vincek [REDACTED] Nakon osnovnoškolskog obrazovanja u OŠ Metel Ožegović u Radovanu upisuje Medicinsku školu u Varaždinu, smjer Zdravstvene gimnazije. 2020. godine završava srednjoškolsko obrazovanje i upisuje prijediplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje na postrojenju obrade otpadne vode u Varkom d.o.o. – u, u Varaždinu.