

Elektrodijaliza - pregled stanja

Štos, Miroslav

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:300312>

Rights / Prava: [In copyright](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2021-06-16**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Miroslav Štos

ELEKTRODIJALIZA – PREGLED STANJA
ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Miroslav Štos

ELEKTRODIJALIZA – PREGLED STANJA
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

doc. dr. sc. Davor Dolar

doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, rujan 2017.

SAŽETAK

Otpadne vode predstavljaju velik problem za okoliš jer svojim odlaganjem na njega uvelike utječu. Zato je često potrebno ukloniti određene kontaminante iz vode kako bi se ona mogla ispustiti iz sustava, ali i ponovno koristiti kao tehnološka voda ili čak kao voda za piće, ovisno o početnoj sirovini. U ovom radu opisan je jedan od načina uklanjanja tih kontaminanata, membranska operacija elektrodijaliza. Kako bi se dobila šira slika o važnosti te metode separacije, opisane su također i druge membranske operacije: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza, kao i osnovni pojmovi otpadnih voda i membrana općenito. Budući da je reverzna osmoza direktan konkurent elektrodijalizi, kratko su opisane prednosti i mane elektrodijalize u usporedbi s reverznom osmozom.

Detaljno je opisan proces elektrodijalize, krenuvši od povijesnog razvoja, općenitog prikaza, principa rada, konfiguracije opreme te se nastavlja s membranama, elektrodama, vrstama elektrodijalize s obzirom na način rada te primjenama elektrodijalize.

Pokazano je kako se elektrodijaliza u posljednjih 50 godina dosta razvila i postala konkurentna ostalim metodama separacije, ne samo onima mebranskog tipa. Naravno, potrebno je još istraživanja kako bi se optimizirao proces i kako bi se pronašle još neke moguće primjene elektrodijalize.

Ključne riječi: elektrodijaliza, reverzna elektrodijaliza, bipolarna elektrodijaliza, membrana za ionsku izmjenu, kation, anion

ABSTRACT

Wastewater are presenting a major problem for the environment. Therefore, it is necessary to remove certain contaminants in order to release the water from the system or to reuse it as a process water or potable water, depending on the quality of the feed. It is presented in this work one of the ways to eliminate certain contaminants, membrane operation electro dialysis. To get a broader picture, other membrane operations of separation such as microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis are explained in this thesis, as well as basic concepts of wastewater and membranes. Since the reverse osmosis is the major competitor to the electro dialysis, this thesis also talks about advantages and disadvantages of electro dialysis in reference to the reverse osmosis. Process of electro dialysis is explained in detail, starting from the historical background, general description, operating regimes, stack configuration, and continuing with membranes, electrodes, types of electro dialysis regarding to the operating regime and applications of electro dialysis. It is shown how the electro dialysis developed within last 50 years and became competitive to the other methods of separation, not just the ones that use membranes. More research is still necessary in order to optimize the process and also to find other potential applications of electro dialysis.

Keywords: electro dialysis, reverse electro dialysis, bipolar electro dialysis, ion-exchange membrane, cation, anion

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OTPADNE VODE	2
3. MEMBRANE I MEMBRANSKE OPERACIJE	3
3.1. Mikrofiltracija	6
3.2. Ultrafiltracija	7
3.3. Nanofiltracija.....	8
3.4. Reverzna osmoza.....	9
4. ELEKTRODIJALIZA	11
4.1. Povijesni pregled	11
4.2. Elektrodijaliza – općenito.....	12
4.3. Princip rada	13
4.4. Konfiguracija opreme.....	15
4.5. Membrane za elektrodijalizu.....	16
4.6. Elektrode	17
4.7. Analiza električnih otpora i izračun potrebne struje	18
4.8. Vrste elektrodijalize s obzirom na način rada	19
4.9. Usporedba elektrodijalize i reverzne osmoze.....	21
4.10. Primjena elektrodijalize.....	23
5. ZAKLJUČAK.....	25
6. POPIS LITERATURE	26

1. UVOD

Veliki problem industrije su otpadne vode. Za zbrinjavanje tog otpada plaćaju se veliki penali, stoga se posljednjih godina radi na tome da se otpadne vode sve više ponovno mogu koristiti, tj. reciklirati. Takve vode su po svom sastavu najčešće opasne za okoliš, tako da se moraju pročititi čak i prije ponovne upotrebe. Industrije u kojima je to najčešće potrebno su petrokemijska, farmaceutska, prehrambena, tekstilna industrija, ali i mnoge druge. Naravno, nije samo potrebno pročišćavati otpadne vode nego i procesnu vodu, vodu za piće, vodu za zagrijavanje sustava i sve vode kojima je promijenjen sastav, a kojeg je potrebno vratiti na početno stanje. Potrebno je bilo stoga pronaći sustav pročišćavanja koji će biti održiv, primjenjiv za različite vrste voda, lagan za postavljanje i održavanje, nezahtjevan za korištenje, ali i ekonomski isplativ. Proces pročišćavanja destilacijom, koji je isprva korišten za to, napušten je zbog velike potrošnje energije i ekonomske neisplativosti. Njegovo mjesto zamijenili su membranski procesi: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza zbog svojeg lakog postavljanja i održavanja, ali i puno manje potrošnje energije. No, prije nešto više od pedeset godina uvedena je i nova operacija, elektrodijaliza. Uvedena je jer ovi prethodno navedeni membranski procesi često zahtijevaju određeni predtretman vode koje je potrebno pročititi, a koji često stvara otpad koji je nepovoljan za okoliš. Predtretman je potreban najčešće za reverznu osmozu jer su te membrane osjetljive na neke kemikalije ili na mikroorganizme koji se često nalaze u otpadnim vodama. Zbog tih se uvjeta membrane mogu djelomično uništiti ili blokirati što dovodi do opterećenja sustava i usporavanje procesa pročišćavanja. Za elektrodijalizu najčešće nije potreban nikakav predtretman, a i za nju su potrebni blaži tehnološki uvjeti pa je i ekonomski isplativija za mnogo procesa pročišćavanja i koncentriranja. Membrane koje se koriste za proces elektrodijalize su također lagane za održavanje. Cilj ovog završnog rada je prikazati princip rada elektrodijalize i njezine prednosti u odnosu na druge membranske procese te njezinu primjenu u različitim tehnološkim procesima.

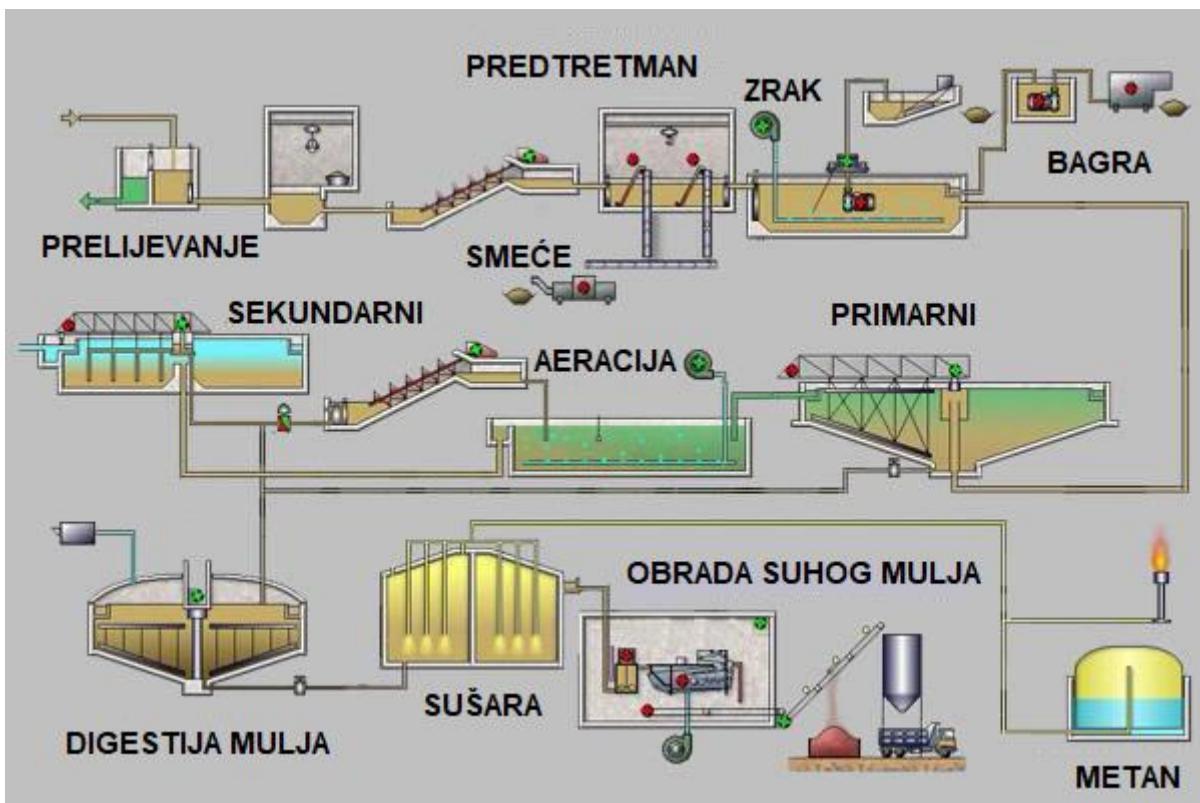
2. OTPADNE VODE

Prije nego što se objasne metode pročišćavanja otpadnih voda, potrebno je definirati otpadne vode i vrste onečišćenja. Otpadne vode su vode koje sadrže čvrste čestice koje su suspendirane i mogu se istaložiti, raspršene u koloidnom obliku i/ili su otopljene. Izvori otpadnih voda su kanalizacija (domaćinstva, poslovi objekti, institucije itd.) ili vode raznih industrija koje potječu od uporabe sanitarne vode, vode za hlađenje, procesne vode, vode za čišćenje itd. Kemijski gledano, otpadna voda je veoma kompleksna smjesa spojeva koji se općenito mogu podijeliti na organske i anorganske spojeve [1]. Otpadne vode često sadrže i velik broj mikroorganizama, od čega najviše bakterije koje mogu razgraditi organska onečišćenja u vodi. Postoji nekoliko izvora onečišćenja: industrijske otpadne vode koje se ispuštaju u rijeke ili mora, onečišćenje uzrokovano česticama iz zraka putem padalina, onečišćenja iz tla koja se ispiru vodom te tako završavaju u podzemnim i nadzemnim vodama, termalno onečišćenje koje smanjuje topljivost kisika i time otežava život u vodi, suspendirane čvrste anorganske čestice, plutajuće čestice (masti i ulja), organske tvari u obliku biološki razgrađenog otpada, anorganske otopljene soli, kiseline, baze i toksični materijal, mikroorganizmi te rijetko i radioaktivno onečišćenje. S obzirom na različite izvore onečišćenja i njihovu učestalost, a i zbog postojanja biološke komponente (razgrađivači-mikroorganizmi), otpadne vode imaju promjenjiv sastav [1]. Čvrsti dio otpadne vode najčešće ima najmanji udio, ali predstavlja najveći izazov u uklanjanju istog. U širom smislu, kaže se da otpadne vode u svom sastavu imaju tvari koje su organske i anorganske prirode. Najveća se važnost pridodaje čvrstim suspendiranim česticama, i tvarima koje su biološki razgradive. Tretman pročišćavanja otpadnih voda se provodi fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima, kako bi se uklonili fizikalni, kemijski te biološki onečišćivači. Taj tretman ima više svrha. Jedna od njih je proizvesti ekološki prihvatljivu i sigurnu vodu koja se dalje otpušta u prirodu (rijeke ili mora) ili ponovno koristi (reciklira). Ostali razlozi su: proizvodnja otpada u čvrstom stanju (ili tretirani mulj) koji se može zbrinjavati ili ponovno koristiti (najčešće kao gnojivo). Pročišćavanje uključuje četiri faze što se može vidjeti na sl. 1:

- Predtretman – uklanja se materijal koji se može lako izuzeti kako ne bi začepio pumpe i vodovode.
- Primarna obrada – privremeno držanje vode kako bi se istaložile teške čvrste čestice
- Sekundarna obrada – uklanjaju se otopljene ili suspendirane tvari biološke prirode s pomoću mikroorganizama koji se nalaze u otpadnoj vodi

- Tercijarna obrada – za dodatno pročišćavanje kako se ne bi narušio prirodni ekosustav. Voda se najčešće dezinficira kemijski ili fizikalno prije nego što se otpuste u vodeni tok [1].

U sekundarnoj i tercijarnoj obradi često se koriste i membranske operacije o čemu će biti riječ u idućem poglavlju.



Slika 1. Shematski prikaz predtretmana otpadne vode (po uzoru na VikranthPridhvi i sur. [1]). Slika prikazuje kako se odvija predobrada otpadne vode kroz faze i krajnji rezultat te predobrade.

3. MEMBRANE I MEMBRANSKE OPERACIJE

Membrana je tanak film koji razdvaja dvije faze i djeluje kao selektivna barijera za transport tvari. Ova definicija pretpostavlja polupropusnu membranu i razliku u kemijskom potencijalu između dvije faze. Membrane se najčešće klasificiraju prema tipu separacije koju možemo provesti koristeći ih. Membranski procesi separacije su operacije u kojima se polazni tok dijeli u dva toka: permeat koji sadrži tvari koje su prošle kroz membranu i retentat koji sadrži

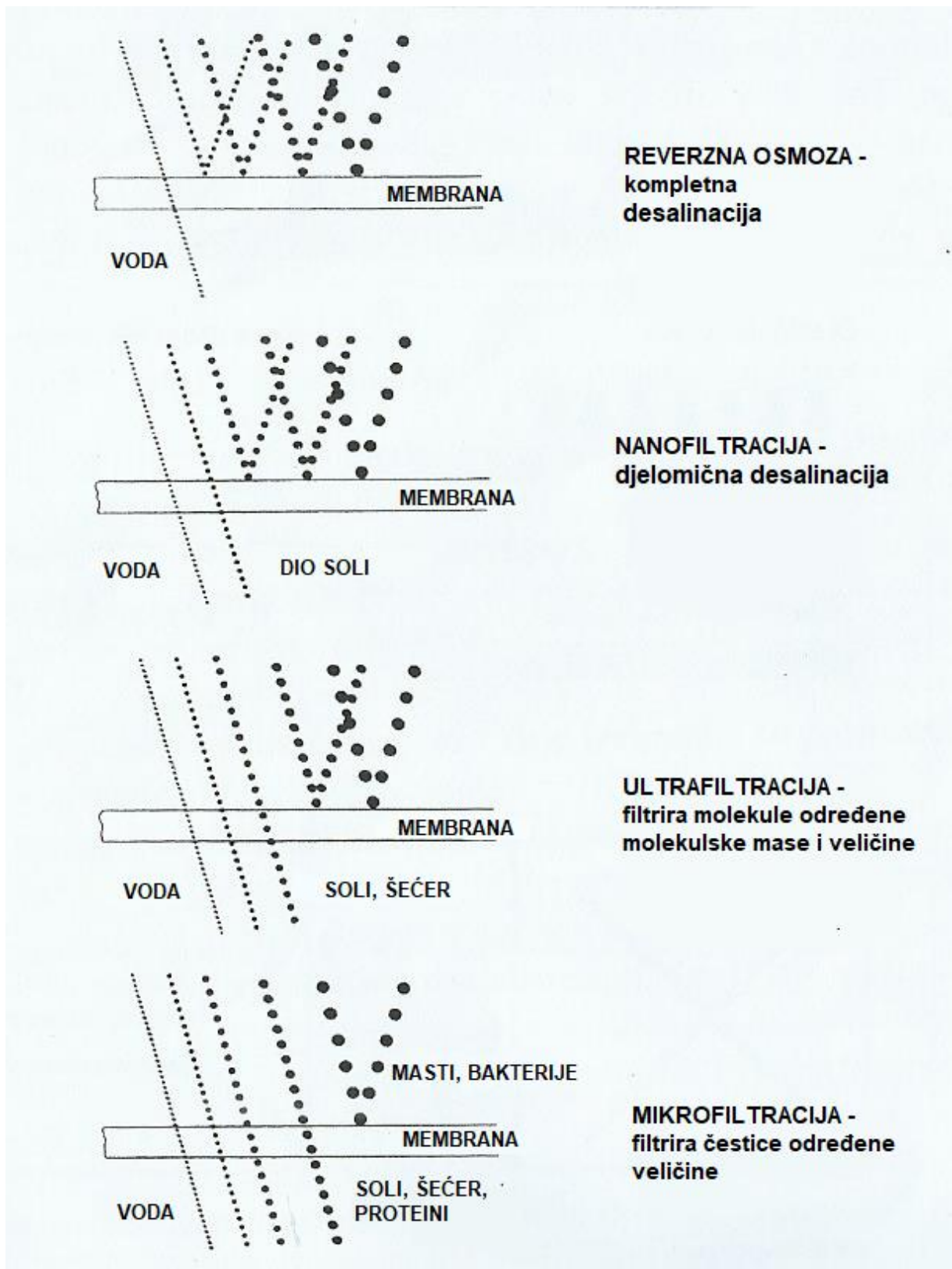
sve čestice iz polazne otopine ili suspenzije kojima je onemogućen prolazak kroz membranu. Membrane se koriste za koncentriranje ili pročišćavanje otopine ili suspenzije te za frakcioniranje smjesa [2]. U usporedbi s ostalim procesima separacije (npr. destilacija, kromatografija), membrane nude ove prednosti:

- razdvajanje se odvija pri sobnoj temperaturi bez promjene faze, što predstavlja energetska prednost
- separacija se provodi bez nakupljanja produkta unutar membrane; membrane su dobro adaptirane na kontinuirani rad bez ciklusa regeneracije (smola ionskog izmjenjivača) ili ispiranja (kromatografija)
- procesu razdvajanja nije potrebno dodati kemijske aditive kao u slučaju azeotropne destilacije – manje zagađenog otpada [2].

Kako bi se prijenos tvari kroz membranu odvijao, potrebna je pokretačka sila koja je različita za pojedinačne procese separacije. Pokretačka sila može biti razlika tlaka, aktiviteta (parcijalni tlak) ili električnog potencijala.

Membrane se mogu podijeliti prema mehanizmu separacije, prema morfologiji, geometriji i kemijskom sastavu. Postoje tri mehanizma separacije: razlika u veličini čestica, razlika u topljivosti i difuzivnosti te razlika u nabojima. Iz tog razloga membrane se dijele na porozne (makropore veće od 50 nm, mezopore u rasponu od 2 do 50 nm i mikropore manje od 2 nm), neporozne (gust medij) te membrane za ionsku izmjenu. Prema morfologiji, postoje asimetrične (od istog materijala) i kompozitne membrane (gornji sloj i podsloj od različitih materijala). Geometrijska podjela dijeli membrane na ravne i cilindrične (cijevne i šuplja vlakna). Prema kemijskom sastavu, membrane mogu biti proizvedene od organskih materijala (polimeri) i anorganskih materijala (metali, keramike, stakla itd.). Organske se membrane mogu napraviti različitim tehnikama kao što su: sinteriranje, rastezanje, premazivanje i fazna inverzija. Fazna inverzija je najčešće korištena metoda gdje se polimer otopi u odgovarajućem otapalu i razlije u obliku filma. Zatim se doda tvar koje nije topljiva u navedenom otapalu te uzrokuje razdvajanje faza i taloženje. Na površini između otopine polimera i netopljive tvari, otapalo se i netopljiva tvar izmjenjuju difuzijom. Struktura takvih membrana, ovisi o prirodi polimera, prirodi otapala i netopljive tvari, sastavu otopine polimera, geliranju i kristalizacijskim svojstvima polimera.

S obzirom na različite vrste membrana, postoje različiti membranski procesi separacije vidljivi na sl. 2. na koje će se, uz elektrodijalizu, ovaj rad ukratko osvrnuti.



Slika 2. Grafički prikaz različitih membranskih operacija prema mehanizmu razdvajanja (prema uzoru na Scott K. [3])

3.1. Mikrofiltracija

Filtracija je, općenito, proces separacije čvrstih čestica od tekućine ili plina putem prosijavanja. Diferencijal tlaka se primjenjuje duž filtra kako bi se održao protok tekućine kroz filtracijsko sredstvo. Cilj filtracije jest da filtrat u konačnici ne sadržava suspendirane čestice. Ponekad je potrebno filtraciju izvršiti nekoliko puta kako bi se došlo do željenog sastava filtrata, pogotovo kod konvencionalne filtracije. Ono što je važno kod tog procesa jest da je protok fluida kroz filtracijsko sredstvo proporcionalno primjenjenoj razlici tlaka na membranu. Brzina protoka je određena otporom filtra protoku fluida te su karakteristike filtracijskog sredstva definirane s obzirom na njegov otpor ili njegovu propusnost [3].

Filtri za membransku mikrofiltraciju su građeni od tankih polimernih filmova s uniformiranom veličinom pora i njihovom visokom gustoćom. Princip metode je u zadržavanju čestica koje su veće od promjera pora kroz proces „prosijavanja“ (0,025 - 10 μm). Na razdvajanje još utječu i interakcije između površine membrane i otopine (ili suspenzije). Zbog visoke gustoće pora filtera, hidrodinamički je otpor relativno nizak te su brzine protoka i membranskih fluksova visoke, pa za provođenje mikrofiltracije nije potreban velik diferencijal tlakova (najviše 200 kPa). Točno određeno razdvajanje nije moguće postići zbog nepravilnog oblika pora i čestica. No, ako se koriste asimetrične membrane (pore na površini membrane manjeg su promjera nego u sredini) moguće je zaustaviti velike čestice na površini membrane. Od svih membranskih procesa, mikrofiltracija ima najveći promjer pora [3].

Najčešća primjena mikrofiltracije jest uklanjanje velikih čestica (bistrenje) [2]. Mikrofiltracija se smatra tzv. „dead end“ vrstom membranskih postupaka [3]. U tom slučaju, početna suspenzija protječe okomito na površinu membrane i filtrirane čestice se skupljaju na njezinoj površini tvoreći sloj zadržanih čestica ili filtracijski kolač. Debljina filtracijskog kolača se povećava s vremenom i brzina prolaska se posljedično smanjuje povećanjem otpora kolača. Nakon nekog vremena, korištenje tog filtra postaje ekonomski neisplativo pa ga je potrebno očistiti ili zamijeniti [3]. Nakupljanje sloja čestica ili filtracijskog kolača moguće je spriječiti korištenjem tangencijalnog strujanja (križno strujanje – „cross flow“). Izvorna suspenzija protječe uz površinu membrane i permeat tangencijalno prolazi kroz membranu. Retentat postupno ostaje bez permeata. Ako se koriste brzine od nekoliko metara po sekundi, znatno će se smanjiti akumulacija čestica na membrani [3].

Za proces mikrofiltracije, jako je bitan odabir odgovarajuće membrane. Hidrofobne membrane su sklonije uništavanju te je još jedan njihov nedostatak to što voda obično ne

prolazi kroz njih pri niskim tlakovima, osim ako se ranije ne tretiraju alkoholom. Iz tog razloga se njihova upotreba često izbjegava. U svakom slučaju, mikrofiltracijske membrane je potrebno čistiti s vremena na vrijeme. Metode koje se koriste za sprječavanje polarizacije i uništavanje membrana su: vrtložno i pulsno strujanje, ultrazvuk, vibracijska smicanja i električno polje [3]. Kao zaključak svega bitno je naglasiti da se mikrofiltracija koristi u proizvodne i analitičke svrhe i to u procesima: filtracije čvrstih tvari iz tekućih ili plinovitih medija za kemijsku, biološku, farmaceutsku i prehrambenu industriju, bistrenja i sterilne filtracije toplinski osjetljivih otopina i pića, proizvodnje čiste vode, pročišćavanja proizvoda te tretmana otpadne vode.

3.2. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je membranski proces koji je sličan mikrofiltraciji. Razlike su minimalne: u veličini pora (0,05 μm do 1 nm) i u tome što se u ultrafiltraciji koriste asimetrične membrane za učinkovitije obavljanje filtracije. Njome se obavljaju operacije separacije ekstremno malih čestica i otopljenih molekula iz fluida [3]. U pročišćavanju vode, ultrafiltracija se može definirati kao membranska operacija bistrenja i dezinfekcije. Membrane koje se koriste u ultrafiltraciji su porozne i zadržavaju samo najgrublje čestice (makromolekule), kao i sve tipove mikroorganizama (virusa i bakterija) i sve vrste čestica [2]. Sumarno, ultrafiltracijske membrane se mogu koristiti za pročišćavanje i skupljanje filtrata i retentata. Materijali koji su manji od pora membrane (soli i voda) prolaze kroz filter i mogu se depirogenirati, izbistriti i separirati od kontaminanata velike molekulske mase. Materijali koji su veći od pora (molekulske mase od 1000 do 10 000 000) mogu se koncentrirati ili separirati od kontaminanata male molekulske mase [3]. Osnova za separaciju je veličina čestica, ali molekularni oblik i naboj mogu imati utjecaj. Ultrafiltracija se provodi pri tangencijalnom strujanju što osigurava maksimalne protoke i dulji vijek trajanja. Vijek se trajanja produljuje i s opetovanom regeneracijom pomoću jakih sredstava za čišćenje.

Osmotski su efekti ultrafiltracijske membrane niski te se tlak koji se primjenjuje drži na vrijednostima od 100 do 700 kPa i to kako bi se svladao viskozni otpor prolasku permeata kroz mrežu pora membrane. Iako je većina membrana izrađena od polimera, anorganske, keramičke membrane također su se počele sve više koristiti. Tipični materijali od kojih su membrane izrađene su: polisulfoni, polietersulfon, poliakrilonitril, poliamid, celuloza acetat, alifatski poliamidi i keramika (cirkonij i aluminij oksidi). Princip rada je sličan mikrofiltraciji i baziran je na finom prosijavanju [3]. Linearna je ovisnost između fluksa i

transmembranskog tlaka za vodu i druge tekućine. Kod pravih otopina, fluks se približava asimptotskoj vrijednosti s povećanjem tlaka. Na to utječe nekoliko faktora kao što su: koncentracijska polarizacija, gelacija, uništavanje membrane i osmotski efekti. Fluks također ovisi i o temperaturi; uglavnom se povećava jer se smanjuje viskoznost fluida. Brzina recirkulacije za vodu (tzv. „cross flow“) nema puno utjecaja na brzinu protoka. Kod pravih otopina, naprotiv, nakupljanje otopljenih tvari na površini membrane uzrokuje koncentracijske faktore što smanjuje fluks membrane. Iako se fluks može povećati povećanjem brzine križnog toka, pad tlaka u dijelu kojem protječe izvorna otopina može biti velik što utječe na velike promjene u transmembranskom tlaku, koji je pokretačka snaga ultrafiltracije, i tako do kontraproduktivnosti. Često je potrebna optimizacija između duljine membrane i brzine križnog (recirkulacijskog) toka [3]. Zaključno, može se još nadodati da se ultrafiltracija koristi za separaciju makromolekula, koloida iz otopina. Postoji široki spektar primjene u laboratoriju, u procesuiranju te u analizi.

3.3. Nanofiltracija

Nanofiltracija se naziva još i niskotlačna reverzna osmoza te membransko mekšanje vode i u odnosu na selektivnost membrane, nalazi se između ultrafiltracije i reverzne osmoze [2]. Pokretačka sila ove operacije jest tlak koji se održava na razini od 0,5 do 1,5 MPa. Može se koristiti za uklanjanje manjih molekula poput šećera, ali i dvovalentnih iona (npr. kalcij i magnezij) u procesima mekšanja vode. Monovalentni ioni uglavnom prolaze kroz membranu [2]. Membrane se izrađuju pomoću međupovršinske polimerizacije od poroznih supstrata polisulfona ili polieterosulfona.

Iako nanofiltracija za svoj rad koristi manje tlakove od reverzne osmoze, uspijevaju se postići veći protoci vode različite kvalitete u odnosu na reverznu osmozu [3]. Nanofiltracijom se može postići odvajanje tvari molekulske mase veće od 200 Daltona. Iz tog razloga se ona može koristiti za organsku kontrolu otopina. Sve te specifikacije pomažu u primjeni nanofiltracije koja je raznolika: od procesuiranja sirutke i farmaceutskih pripravaka, uklanjanja boja, uklanjanja organskih spojeva s ugljikom (TOC) i trihalometana iz površinskih voda, uklanjanja tvrdoće (mekšanja vode) do uklanjanja radija i svih otopljenih tvari (TDS) iz bunarskih voda.

3.4. Reverzna osmoza

Reverznoj osmozi će se posvetiti više pažnje iz razloga što je ona često konkurentni proces separacije elektrodijalizi kojoj je posvećen ovaj rad te će se kasnije rad osvrnuti i na neke njihove sličnosti i razlike.

Reverzna osmoza je proces kojemu je pokretna snaga razlika tlaka i gdje otapalo iz otopine prolazi kroz gustu membranu koja je napravljena na taj način da zadržava soli i otopljene tvari male molekulske mase [2]. Reverzna osmoza nije kao mikrofiltracija u kojoj je razdvajanje čisto fizikalni proces na osnovi razlike u veličini otapala i otopljene tvari već je ovdje slučaj o tvarima slične veličine i to slične veličini pora membrane. Pore RO membrane imaju promjer manji od 1 nm. [3]. Kako bi se objasnio proces reverzne osmoze, bitno je prvo objasniti proces osmoze. Osmoza je proces koji se događa kada otapalo iz manje koncentrirane otopine prolazi kroz polupropusnu membranu do koncentriranije otopine kako bi se izjednačile koncentracije otopljenih tvari u otopinama. Kada se primjeni tlak sa strane koncentriranije otopine, otapalo kreće u drugom smjeru iz koncentriranije otopine prema manje koncentriranoj. Kako bi se taj prijenos u drugom smjeru dogodio i održao, potrebno je upotrijebiti tlak koji je puno veći od osmotskog tlaka, čak i dvostruko (ponekad i u rasponu od 5 do 8 MPa). Reverzna osmoza može razdvojiti sve otopljene tvari, organske i anorganske [3]. Mehanizam separacije se temelji na razlici u veličini i obliku, difuziji (topljivosti) te interakcijama s membranom. Ovaj se mehanizam može smatrati termodinamički kontroliranim pregrađivanjem, analogno ekstrakciji otapala [3]. U slučaju ionskih vrsta, membrana generira elektrostatsku slobodnu energetska barijeru koja sprječava njihov ulazak u membranu. Iz tog razloga, mobilnost je nabijenih čestica u membrani puno manja od mobilnosti molekula vode, a stupanj sparacije ovisi o naboju, izvornoj otopini, ionskom sastavu te veličini hidratiziranih iona [3]. Za neionske vrste, stupanj separacije ovisi o njihovom afinitetu prema membrani i njihovoj molekulskoj masi. Čestice bez naboja najčešće uđu u pore mebrane, ali se tamo zadržavaju jer imaju puno nižu mobilnost od vode. Stoga, može se reći da je separacija ionskih vrsta procesom reverzne osmoze puno učinkovitija od separacije neionskih vrsta.

Membrane koje se koriste za reverznu osmozu su ili asimetrične ili kompozitne, koje imaju gust gornji sloj debljine manje od 1 mm i na kojeg se nastavlja podsloj debljine 50 do 150 μm [3]. Reverzna osmoza potpuno razdvaja veličine čestica od 1 do 10 Å, molekulske mase manje od 300 Da. Reverzna osmoza se najviše koristi u procesima: desalinacije bočate i morske vode, proizvodnje čiste vode za razne industrije, koncentriranje otopina

prehrambenih proizvoda, farmaceutskih otopina i kemijskih tokova te procesuiranja otpadnih voda [3].

Fluks kroz membranu ovisi o propusnosti membrane, tlaku koji se koristi za pokretačku stranu i razlici osmotskog tlaka duž membrane. Povećanje radnog tlaka povećava fluks vode i također uzrokuje povećanje kvalitete permeata dok opada prolazak otopljenih tvari kroz membranu. To, naravno, povećava produktivnost i kvalitetu vode, ali uz povišenje troškova čime se ekonomičnost procesa smanjuje. Potrebno je, stoga, naći optimalnu vrijednost tlaka pri kojoj će se dobiti zadovoljavajuća kvaliteta vode bez velikog povećanja troškova.

Mnogo je faktora koji utječu na učinkovitost membrane. Efekt temperature utječe na protok vode i osmotski tlak. Koeficijent propusnosti membrane se povećava s povišenjem temperature, što nije poželjno za prisutne otopljene tvari. Osmotski tlak se također povećava s povišenjem temperature i kao rezultat ima smanjeni protok vode kroz membranu. Protok produkta (otapala) i zadržavanje soli ovise o materijalu od kojeg je izrađena membrana, kao i o debljini membrane, kvalitete izvorne otopine te radnih uvjeta pri kojima se odvija proces reverzne osmoze [3]. Ono na što se također treba obratiti pozornost jest zbijanje membrane. Zbijanje je uzrokovano deformacijama polimernih struktura membrane tijekom vremena i ovisi o materijalu, tlaku i temperaturi [3]. Kako bi se izbjegao ovaj efekt, ali i ostali faktori koji uzrokuju smanjeni fluks otapala, membranski su moduli napravljeni s povećanim kapacitetom koji zahtijeva niži početni radni tlak. To također omogućuje postupno povećanje tlaka kako bi se osigurali potrebni protoci tijekom cijelog procesa separacije [3].

Što se izbora membrane tiče, veliku ulogu u tome ima kvaliteta ulazne otopine. Kvaliteta ulazne struje također utječe na broj potrebnih predtretmana (podešavanje pH, uklanjanje inhibitora, mekšanje, uklanjanje suspendiranih čestica, uklanjanje koloida, metalnih oksida i organskih spojeva te mikrobiološka kontrola kloriranjem i dekloriranjem) kako bi se postiglo najučinkovitije razdvajanje pomoću reverzne osmoze. Idealna membrana treba osigurati visok fluks otapala i odbijanje soli, biti tolerantna na oksidacije, posebno na klor, biti otporna na biološki materijal i uništenje uzrokovano koloidnim i suspendiranim česticama, imati veliku mehaničku čvrstoću i kemijsku stabilnost te biti jeftina [3]. Kao materijali, najčešće se koriste celulozni acetati, te kompozitne membrane s aktivnim slojem poliamida.

Također, potrebno je često čišćenje membrane ovisno o materijalu od kojeg je izrađena (poliamidne membrane su sklonije blokiranju) [3]. Smanjenje performansi membrane na što ukazuje povećanje radnog tlaka, pokazuje kako je membrani potrebno čišćenje. Tehnike čišćenja membrane su: kemijske (uz korištenje kemikalija), mehaničke (direktna osmoza, ispiranje spužvama ili četkama, upuhivanjem zraka itd.) i kombinacije mehaničkih, kemijskih

i ultrazvučnih čišćenja. Najviše se koristi čišćenje kemikalijama, koristeći posebno formulirana sredstva za čišćenje. Kemikalije koje se koriste su kiseline (klorovodična, fosforna i sumporna te oksalna i limunska), baze (fosfati, karbonati i hidroksidi), kelati (EDTA, fosfonokarboksilna kiselina, glukonska kiselina, limunska kiselina te polimerni kelati) i razni formulirani proizvodi [3]. Sve se to koristi u svrhu produljenja vijeka trajanja membrane.

4. ELEKTRODIJALIZA

Elektrodijaliza je još jedan primjer membranske operacije o kojoj će se više govoriti u sljedećem poglavlju. Detaljno će se prikazati opće informacije o tom procesu, kako se razvijao kroz povijest, membranama, režimu rada, kao i fenomenima prijenosa koji se vežu uz nju te o primjenama i kratko će se usporediti s reverznom osmozom jer je ta membranska operacija konkurentna u nekim procesima pročišćavanja tj. desalinacije (demineralizacije).

4.1. Povijesni pregled

Elektrodijaliza se dosta razvijala kroz povijest. Njezino istraživanje započinje kad i istraživanje na membranama za ionsku izmjenu [4]. Otkriće koje je obilježilo njegov početak jest svojstvo polupropusne membrane da bude nepropusna za neki elektrolit, ukoliko je nepropusna ili za njegov kation ili anion te uvođenja pojma „membranski potencijal“ na granici između membrane i otopine koji je uzrokovan razlikom u koncentraciji određenih tvari. Kasnije Donnan potvrđuje postojanje te granice i razvija matematičku jednadžbu za opisivanje ravnoteže koncentracija, tzv. Donnanov potencijal isključivanja. Nakon toga su znanstvenici najviše proučavali fizikalno-kemijska svojstva i mehanizme transporta membrana te su predložene mnoge hipoteze koje su pokušale objasniti „fenomen membrane“ [4]. Praktična primjena elektrodijalize započela je tek 50-ih godina prošlog stoljeća, kada je razvijena prva komercijalna oprema za elektrodijalizu [5]. Otad se elektrodijaliza dosta brzo razvijala zbog poboljšanja nekih bitnih značajki za taj proces kao što su svojstva membrana za ionsku izmjenu, materijali za izradu konstrukcije potrebne opreme te veliki napredak u tehnologiji same membranske operacije [5]. Malo kasnije, predložena je i reverzna elektrodijaliza kao odgovor na probleme oštećenja i blokiranja membrana organskim tvarima.

Reverzna elektrodijaliza je s vremenom postala membranski proces desalinizacije koji ekonomično i pouzdano radi sa površinskim vodama, vodom koja se reciklira i onom koja se koristi za neke specifične industrijske primjene [5]. U posljednje se vrijeme radilo na razvijanju posebnih membrana za ionsku izmjenu, kao što je bipolarna membrana. Ta je membrana, ali i mnoge druge specijalne membrane, uvela mnogo novih primjena tj. vrsta elektrodijalize. Neke od tih vrsta su: elektro-elektrodijaliza, elektrodeionizacija, dvofazna elektrodijaliza, elektrodijaliza s bipolarnom membranom, elektro-ion supstitucija [4]. U SCIE bazi podataka, može se pronaći 3038 znanstvenih radova objavljenih na temu elektrodijalize (u razdoblju od 1991. do 2014. godine), a istraživanja su po državama najviše bila provedena u Kini, Francuskoj, Japanu, Rusiji, SAD-u i Indiji [4]. Iz ovog se može zaključiti da je tehnologija tog procesa još uvijek zanimljiva za razvijanje i optimizaciju te za otkrivanje novih primjena.

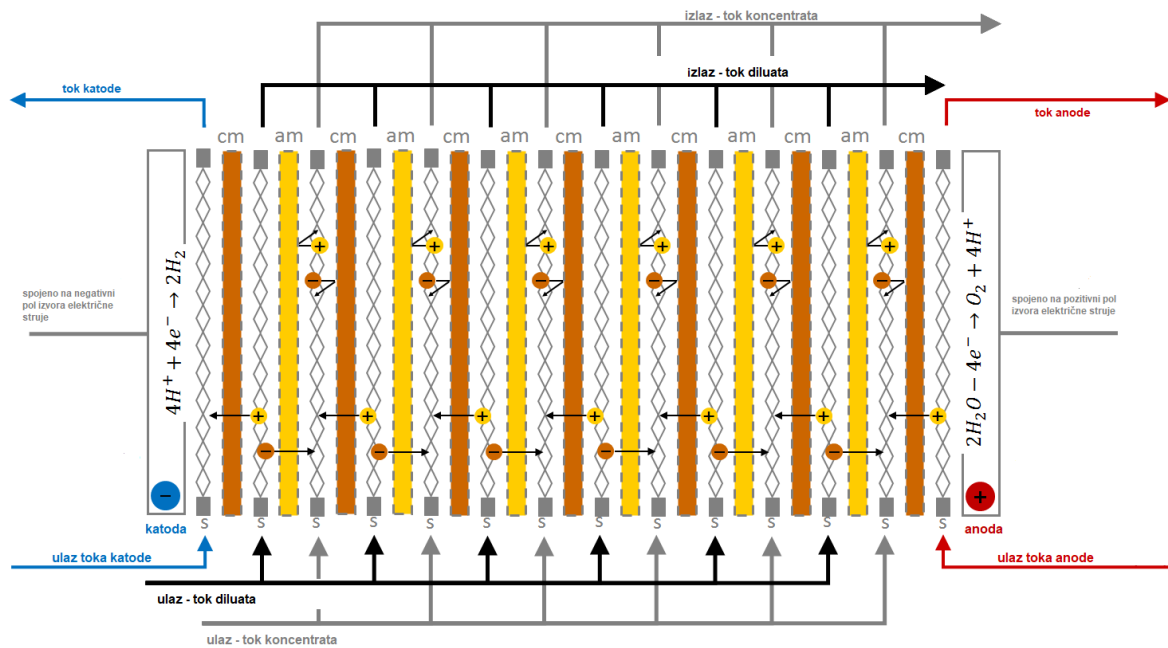
4.2. Elektrodijaliza – općenito

Kada se općenito govori o elektrodijalizi, može se reći da je to membranski proces razdvajanja čestica iz otopina i u kojem je pokretačka sila razlika električnog potencijala uslijed razlike u naboju i koncentraciji čestica. Elektrodijaliza je različita od prethodno navedenih membranskih procesa (mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije i reverzne osmoze) gdje je veliku ulogu u razdvajanju imala veličina čestica te je pokretačka sila bila razlika u tlakovima. Ova membranska operacija se temelji na elektrokemijskom razdvajanju u kojem ioni prolaze kroz ion-izmjenjivačke membrane do koncentracijskog toka kreirajući tok diluata, uslijed primjenjene istosmjerne struje određenog napona [4]. Ono po čemu se još razlikuju elektrodijaliza i ostali membranski procesi jest činjenica da prilikom pročišćavanja otapala iz otopine, u elektrodijalizi se uklanjaju otopljene tvari iz otopine dok otapalo ne prolazi (osim onog dijela otapala koje je solvatiralo ione). U drugim membranskim operacijama, otapalo prolazi kroz polupropusnu membranu, dok se otopljene ili suspendirane čestice zadržavaju na membranu [2]. Unatoč navedenim razlikama, postoje i neke sličnosti elektrodijalize i ostalih membranskih procesa. Te sličnosti su: svi se membranski procesi baziraju na pretpostavci propusnosti određenih tvari kroz polupropusnu membranu, u svim procesima se koristi mnogo membrana složenih paralelno u svrhu povećanja iskoristivosti i ekonomičnosti procesa te je za sve njih važna kontrola graničnog sloja uz membranu (zbog mogućeg ometanja prijenosa mase) kao i da moguće začepljenje membrane predstavlja velik problem [2].

Elektrodijaliza se u pravilu može koristiti u nekoliko različitih tipova razdvajanja: separaciji i koncentriranju soli, kiselina i baza iz vodenih otopina, razdvajanju monovalentnih od viševalentnih iona i višestruko nabijenih tvari te razdvajanju ionskih čestica od nenabijenih čestica. Postoji i modificirani proces elektrodijalize pri kojem se mogu razdvojiti smjese aminokiselina ili proteina [2]. U mnogim procesima pročišćavanja, elektrodijalizi su konkurentne destilacija, ionska izmjena, reverzna osmoza i različite kromatografske metode [2].

4.3. Princip rada

Elektrodijaliza selektivno uklanja otopljene čvrste tvari, s obzirom na njihov električni naboj, prenoseći ione kroz polupropusnu membranu. Postavljena je kako tipični „plate-and-frame“ (ploče i okviri) tip uređaja. Glavni dio sadrži membranski blok koji se sastoji od planarne ravne anionske i kationske selektivne membrane. Membrane su razdvojene inertnim mrežicama koje daju mehaničku potporu membranama [6]. Ploče s elektrodama su također odvojene mrežicom od terminalnih kationskih i anionskih membrana tvoreći anodni i katodni odjeljak. Početna otopina putuje kroz kanale tzv. „cik-cak“ tokom, čime se povećava prijenos mase iz otopine prema površini membrane [6]. Odgovarajući ioni zatim prolaze kroz membranu pod djelovanjem električne struje (direktnog električnog polja – napona) između dviju terminalnih elektroda. Izvorna (početna) otopina se time razdvaja u proizvodnu vodu (ili otapalo) - diluat (niske vodljivosti i udjela svih otopljenih čvrstih čestica (TDS)), rasol ili koncentrat (voda ili otapalo koje u sebi sadrži ione iz početne otopine) te elektrodnu vodu ili otapalo (ona koja prolazi direktno preko elektroda – pomoćni tok, različit od koncentrata i dilutata; cirkulira u zatvorenoj petlji između spremnika elektrodne otopine i elektrodnih odjeljaka) [4]. Kako bi se primjenilo električno polje i električna struja na sustav, potrebna je elektrokemijska reakcija. Na anodi se stvara kisik, a na katodi se reduciraju protoni vodika. Primjenjeno električno polje potiče migraciju svih iona koji su otopljeni u otopini i onih u membranu; kationi idu prema katodi, a anioni prema anodi. Shematski prikaz elektrodijalize vidljiv je na sl. 3.



Slika 3. Shematski prikaz membranskog bloka za elektrodijalizu (prema uzoru na Strathman i sur. [6]). Oznaka cm- katodna membrana za ionsku izmjenu, am- anodna membrana za ionsku izmjenu, S- razamknica. Ioni pod djelovanjem električne struje prolaze kroz odgovarajuću membranu – anioni kroz anionsku, a kationi kroz kationsku membranu. Nastaju tako dva toka diluat i koncentrat. Na elektrodama je navedena elektrokemijska reakcija koja se događa za vrijeme procesa elektrodijalize.

Postoji nekoliko režima rada elektrodijalize:

- Potenciostatski (konstantni napon) ili galvanostatski (konstantna jakost struje)
- Diskontinuirani (šaržni) ili kontinuirani (protočni)

Iz sigurnosnih razloga, koristi se potenciostatski način rada. Prilikom provođenja elektrodijalize, koncentracija iona opada, a time i vodljivost. To ima za posljedicu povećanje električnog otpora jedinice za elektrodijalizu. U slučaju galvanostatske analize, to može rezultirati nekontroliranim povećanjem napona koji se primjenjuje na jedinicu za elektrodijalizu i potencijalnim kolapsom izvora električne struje ili membranskog sloja (u ekstremnim slučajevima) [6]. U šaržnom pak načinu rada, diluat ili koncentrat se recikliraju (iz prihvatnog spremnika kroz demineralizirajuće razmaknice (eng. „spacer“) jednog membranskog sloja i onda natrag u prihvatni spremnik) dok se ne postigne odgovarajuća koncentracija soli u njima. Brzina proizvodnje je ovisna o koncentraciji otopljenih minerala u početnom uzorku i razini demineralizacije koju je potrebno postići. Prilikom protočnog načina

rada, diluat ili koncentrat se desalinizira ili koncentrira u jednom prolazu (protoku) kroz jedinicu za elektrodijalizu [5].

4.4. Konfiguracija opreme

Oprema za elektrodijalizu organizirana je u membranske blokove. Konfiguracija tih membranskih blokova određuje uspješnost izdvajanja iona iz otopina. Za sve procese elektrodijalize i reverzne elektrodijalize, dizajnirani su membranski blokovi posebno za određenu namjenu. Svaki sastavljeni membranski blok sadržava određeni broj parova ćelija (dvije elektrode, dvije membrane, razmaknica). Broj parova ćelija koji je potreban za proizvodnju vode ili nekog otapala određenog sastava, determiniran je kvalitetom početne otopine i može doći do više od 600 parova ćelija za industrijske primjene [2]. Par ćelija sadrži anion-propusnu membranu, razmaknicu za koncentrat, kation-propusnu membranu i razmaknicu za razrijeđeni tok (diluata). Nekoliko je različitih tokova u svakom membranskom bloku:

- početna otopina (prihrana) koja teče samo kroz odjeljke za demineralizaciju, dok tok koncentrata teče paralelno samo kroz odjeljke za koncentriranje
- dok početna otopina teče uz membranu, ioni se uz pomoć električne struje prenose kroz membranu iz toka demineralizirane otopine do toka koncentrata
- tokovi iz dva odjeljka elektroda koji se ne miješaju s ostalim tokovima; otplinjač uklanja reakcijske plinove iz tokova elektrode,

a čelične ploče na vrhu i dnu komprimiraju membrane i razmaknice kako bi spriječili curenje unutar bloka. Postoje dva tipa razmaknica koji se koriste u postavljanju modula za elektrodijalizu: pločasta (tzv. „sheet flow“) i zavijena („tortuous path“). Razlika je u putu kojim otopina struji, tok je puno dulji kroz zavijenu razmaknicu. Brzina prolaska u zavijenom putu je dovoljno visoka da omogući dovoljno vrijeme zadržavanja i da smanji polarizaciju membrane [3]. Razmaknice su najčešće građene od polipropilena ili polietilena male gustoće i naizmjenično su postavljene između membrana kako bi formirali neovisne tokove unutar membranskog bloka. Tako su svi tokovi diluata i svi tokovi koncentrata spojeni u jedno [5]. Razmaknice diluata omogućuju vodi da prolaze preko površine membrane gdje se uklanjaju ioni, dok razmaknice koncentrata sprječavaju kontaminaciju diluata ionima iz koncentrata [5].

4.5. Membrane za elektrodijalizu

Kao što je već ranije navedeno, za elektrodijalizu se koriste ion-izmjenjivačke membrane. Membrane su ravne ploče, najčešće građene od tankog filma, formiranog na platnu od sintetičkih vlakana, stakla ili drugih materijala koji membrani daju čvrstoću. Dva su osnovna tipa membrana: kation-izmjenjivačka i anion-izmjenjivačka. Selektivnost tih membrana se očituje u tome da membrana za katione ne propušta anione i obrnuto. To se postiže time što su polimeri od kojih su membrane građene fiksno negativnog naboja (kationska membrana) ili pozitivnog naboja (anionska membrana). Pozitivni, odnosno negativni ioni su slobodno raspršeni u prazninama membrane (polimeri membrane su isprepleteni i unakrsno povezani). Fiksno vezane grupe na membranama odbijaju ione istog naboja, stoga kroz kationsku membranu ne mogu proći anioni i obrnuto. Sama selektivnost membrane nije dovoljna za ekonomičnost njezinog korištenja [2]. Istraživanje je pokazalo da je selektivnost membrane veća pri nižim koncentracijama iona u vodi [7]. Bez obzira na tip, obje membrane imaju ista svojstva: nizak električni otpor, netopljivost u vodenim otopinama, jednostavnost korištenja, otpornost na promjene pH od 1 do 10, stabilnost na temperaturama do 46 °C, otpornost na osmotsko bubrenje, dug vijek trajanja, otpornost na uništenje i mogućnost ručnog pranja [5]. Otpor membrane pri prolasku iona mora biti nizak. Kako bi se smanjio otpor, smanji se stupanj umreženja kopolimera i time se povećava broj lanaca koji se mogu slobodno kretati. No, potrebno je biti oprezan u proizvodnji. Ako se pretjera sa smanjenjem stupnja umreživanja, a time i povećaju praznine u strukturi membrane, moguće su pojave prostora u prazninama na koje ne utječu fiksne funkcionalne grupe u membrani pa se može dogoditi proboj iona koje membrana inače odbija. Time se smanjuje selektivnost membrane. Iz tog razloga je potrebno naći optimalnu vrijednost selektivnosti i otpora membrane pri kojoj se to neće događati (ili će se događati u jako maloj mjeri). Membrana za elektrodijalizu mora imati sljedeće karakteristike: visoku termičku stabilnost, veliku mehaničku čvrstoću, visoku rezistenciju na kemijsku i biološku razgradnju, veliku dimenzijsku stabilnost, visoku ionsku selektivnost, cjenovno prihvatljiva, niski električni otpor i malu difuzivnost vode.

Što se tiče građe membrana, dva su osnovna tipa: heterogene i homogene. U slučaju homogenih membrana nabijene grupe su kemijski vezane na matricu membrane, dok su kod heterogenih membrana nabijene grupe fizikalno pomiješane s membranskom matricom [5]. Heterogene membrane (one u kojima su čestice za ionsku izmjenu uklopljeni u film-formirajuću smolu, tj. mjesta za ionsku izmjenu nisu ravnomjerno raspoređena po membrani) se proizvode na nekoliko načina: impregnacijom mješavina ion-izmjenjivačkih i film-

formirajućih materijala, razvijanjem filmova iz disperzija ion-izmjenjivačkih materijala u otopini film-formirajućih materijala i puštanjem otapala da ispari te razvijanjem filma disperzija ion-izmjenjivačkih materijala u djelomično polimeriziranim film-formirajućim materijalima te završnom polimerizacijom. Film-formirajući materijali su oni materijali koji imaju svojstvo da formiraju tanak film (sloj) nakon što se apliciraju na čvrstu površinu. To su najčešće neki polimeri male molekulske mase i reaktivni oligomeri kao što su fenol-formaldehid, epoksi i poliester smole, polinivinil klorid smole, poliakrilati i celulozni nitrati. [2]. Homogene membrane (one kojima su mjesta za ionsku izmjenu ravnomjerno raspoređena po membrani) proizvode se također na nekoliko načina: polimerizacijom mješavine reaktanata koji mogu proći kondenzacijsku polimerizaciju (barem jedan reaktant mora imati ionsku jezgru ili mu se može omogućiti da postane takva), polimerizacijom mješavine reaktanata (jedan od njih je ili anion ili kation) koji može proći daljnju polimerizaciju, graft polimerizacijom okosnica koje su pozitivno ili negativno nabijene (ili se mogu takvima učiniti) s već gotovim polimernim filmom te razvijanjem filma iz otopine linearnih film-formirajućih polimera i linearnog polielektrolita i puštajući otapalo da ispari [2].

Membrane se također razlikuju i po veličini, ovisno o njihovoj primjeni i proizvođaču. Deblje membrane imaju veću mehaničku čvrstoću, povišen otpor eroziji i dulji vijek trajanja, dok tanje membrane imaju manji električni otpor i time manju potrebu za energijom. Debljina membrana je najčešće od 0,15 do 0,56 mm [2].

Neke su membrane posebno dizajnirane da propuštaju samo monovalentne ione tj. da više propuštaju monovalentne ione od dvovalentnih. Još jedan poseban primjer membrana su anionske membrane koje imaju nisku propusnost za ione vodika. Te se membrane najviše koriste za koncentriranje kiselina i to su tzv. „membrane za blokiranje kiselina“ [2].

Učinkovitost demineralizacije otopine može biti smanjena uslijed nekoliko efekata: difuzije, osmoze, i prolaska vode povezanog s protu-ionskim kretanjem. Utjecaj tih efekata se može znatno smanjiti odabirom odgovarajuće membrane. Potrebno je obratiti pažnju na osmozu i elektroosmozu jer one smanjuju učinkovitost elektrodijalize kao metode koncentriranja otopina elektrolita.

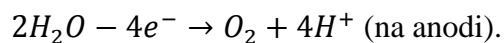
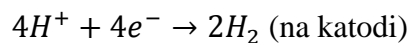
4.6. Elektrode

Elektrode na krajevima provode istosmjernu struju u membranski blok. Svaki membranski blok sadrži jedan elektrodni dio, a najviše dva. Za svaki elektrodni odjeljak potreban je par elektroda. Elektrodni odjeljak se sastoji od elektrode, elektrodne razmaknice za posebni

vodeni tok i teške kationske elektrode ili anodne elektrode. Elektrodna razmaknica deblja je od normalne razmaknice što povećava brzinu vode kako ne bi došlo do začepjenja. Razmaknica također sprječava da elektrodni otpad uđe u glavne tokove membranskog bloka [5]. Materijali za izradu elektroda su: niobij ili titanij s platinskom impregnacijom. Ponekad se koristi i grafit [2].

Anode su najčešće građene od titanija i impregnirane platinom, zbog korozije u anodnom odjeljku. Radni vijek anode ovisi o ionskom sastavu vode i jakosti struje koja se primjenjuje na elektrodu. Zbog toga, visoke količine klorida u vodi i velika jakost struje znatno smanjuju radni vijek anode.

Na svakoj se elektrodi događa reakcija. Ioni vodika i kisik i/ili plinoviti klor se formiraju na anodi (pozitivna elektroda), a vodik i hidroksilni ioni se formiraju na katodi [2]. Reakcije na elektrodama su:



Anodni tok je iz tog razloga kiseo (zbog vodikovih iona), dok je katodni tok bazičan (hidroksilni ioni). Razlika u pH vrijednost se djelomično neutralizira miješanjem tih tokova.

4.7. Analiza električnih otpora i izračun potrebne struje

Kako bi se odabrala elektrodijaliza za procese desalinacije, potrebno je da bude energetski učinkovitija, a time i ekonomičnija od ostalih membranskih procesa koji se mogu upotrijebiti u tu svrhu (navedeni su ranije u radu). Potrebna jakost struje može se izračunati iz Faradayovog zakona koji tvrdi da prolaz 96 500 A električne struje u jednoj sekundi će prenijeti jedan gram ekvivalenta soli. To odgovara 26,8 A električne struje koja prolazi u jednom satu. Kako bi se izračunala potrebna jakost struje, može se koristiti ova jednadžba [3]:

$$I = \frac{F^x \times F_d \times \Delta N}{e \times N_x}$$

gdje je I jakost električne struje u amperima (A), F^x Faradayova konstanta (96500 As/ekvivalent), ΔN promjena u normalitetu toka diluata između ulaza i izlaza postavljenih nizova membrana, F_d brzina protoka toka diluata kroz membranu (L/s), e je učinkovitost struje i N_x broj parova ćelija.

Postoji i otpor koji se mora uzeti u obzir. Otpor para ćelija jednak je zbroju pojedinačnih otpora: kationske membrane, anionske membrane, toka koncentrata i toka diluata. Svi otpori

se mogu odrediti preko Ohmovog zakona. Ohmov zakon tvrdi da je potencijal (E [V]) jednak umnošku jakosti struje (I [A]) i otpora sustava (R [Ω]). Jednadžba glasi [3]:

$$E = I \times R$$

gdje je $R_{cp} = R_{cm} + R_{am} + R_c + R_d$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] (te se iz njega izračuna ukupni otpor)

R_{cp} , otpor po jedinici površine jednog para ćelija

R_{cm} , otpor po jedinici površine kationske membrane

R_{am} , otpor po jedinici površine anionske membrane

R_c , otpor po jedinici površine toka koncentrata

R_d , otpor po jedinici površine toka diluata.

Postoji još jedan faktor kojeg treba uzeti u obzir, a to je učinkovitost struje (e). Učinkovitost struje se može odrediti prema ovoj jednadžbi [3]:

$$e = \frac{F^x \times F_d \times \Delta N \times 100}{I \times N^x}$$

Električni otpor ion-izmjenjivačkih membrana je jedan od faktora koji određuje energetske potrebe procesa elektrodijalize. No, on je uglavnom dosta niže vrijednost od otpora toka diluata oko membrane jer je koncentracija iona u membrani jako visoka [2]. Površinski otpor tih membrana se određuje mjerenjem električne vodljivosti u ćeliji koja se sastoji od dvije komore odvojene membranom, a ćelija je napunjena 0,5 N otopinom NaCl (koja je dobro izmiješana). Otpor se tad izračuna iz razlika električne vodljivost prema jednadžbi:

$$R_{mA} = K \left(\frac{1}{k_T} - \frac{1}{k'} \right)$$

gdje je R_{mA} površinski otpor membrane, k_T električna vodljivost ćelije i membrane, k' srednja vrijednost (mean) električne vodljivost ćelije i K konstanta ćelije [2]. Kada je ulazni tok s viskom koncentracijom soli, potrebno je uložiti i više električne struje za desalinaciju. Elektrodijaliza se, stoga, najviše koristi za desalinaciju vode s nižom koncentracijom soli. Ulazni tok može imati salinitet 100-12000 mg/L TDS i moguće je dobiti demineraliziranu vodu koncentracije ispod 10 mg/L TDS [5].

4.8. Vrste elektrodijalize s obzirom na način rada

S obzirom na način rada, postoje 3 vrste elektrodijalize: standardna elektrodijaliza, reverzna elektrodijaliza i bipolarna elektrodijaliza. Ovo poglavlje će se malo više posvetiti reverznoj elektrodijalizi jer je ona direktno, u mnogim slučajevima konkurentna reverznoj osmozi u procesu desalinacije. Istraživanje je pokazalo da je standardna elektrodijaliza važan proces u

proizvodnji pitke vode, dok se reverzna elektrodijaliza pokazala kao potencijalni obnovljivi izvor energije. Korištenjem ugljika zajedno sa $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ za elektrodu u redoks sustavu, moguće je Gibbsovu energiju miješanja ili odvajanja morske vode i vode iz rijeke pretvoriti u električnu [8].

Kao što je već spomenuto, prilikom elektrodijalize voda teče između naizmjenično postavljenih kation- i anion-propusnih membrana, koje su ugrađene u membranski blok (eng. „stack“). Istosmjerna struja omogućuje pokretnu silu za migraciju iona kroz membrane te se ioni ili uklanjaju (diluat) ili koncentriraju (koncentrat) u dva odvojena toka kroz polupropusnu membranu. Standardni proces elektrodijalize najčešće zahtijeva dodatak kiseline toku koncentrata kako bi se inhibiralo taloženje slabo topljivih soli kao što su kalcijev karbonat ili kalcijev sulfat [2]. Kako bi se održao normalan rad sustava, potrebno ga je periodički i očistiti da bi se spriječilo začepljenje ili uklonilo površinske čestice koje mogu uništiti membranu. To se odvija na dva načina: automatski (CIP- „cleaning in place“ sustavom) i ručno (rastavljanjem membranskog bloka). U CIP sustavu, posebne otopine za čišćenje se recirkuliraju sustavom (razrijeđene kiseline i baze), ali redovito se mora cijeli sustav rastaviti i očistiti ručno kako bi se spriječilo uništavanje membrane. Za rastavljanje je potrebno puno vremena i to je velik nedostatak standardnog procesa elektrodijalize.

Kao što je ranije navedeno, druga vrsta elektrodijalize jest reverzna elektrodijaliza. Princip rada je isti kao kod standardne elektrodijalize, ali uz jednu razliku. Polarnost elektroda se mijenja periodički, 3-4 puta u jednom satu te se tokovi svježije proizvodne vode i otpadne vode također međusobno izmjenjuju [2]. Ioni tada migriraju u suprotnom smjeru kroz membranu. Elektrodijaliza uklanja ione iz početne otopine kontinuiranim procesom te se koncentrat recirkulira preko membranskog bloka. Jedan dio početne otopine se dodaje koncentratu i dio koncentrata se uklanja. Primjenjeni napon različitih električnih ciklusa mogu se zasebno postaviti, a određuju se razinom kvalitete vode i željenim stupnjem blage desalinizacije [9]. Taj proces pomaže u uklanjanju začepljenja, mulja i drugih materijala koji su se nakupili na membrani. Zbog toga što se mijenja polarnost elektroda, mijenjaju se i reakcije na njima pa se zbog stalne izmjene bazičnih i kiselih uvjeta membrana čisti te nema potrebe za dodavanjem razrijeđenih kiselina i baza kako bi se očistio sustav. S vremena na vrijeme potrebno je očistiti membranske blokove, a to se odvija uz pomoć CIP-a, rastavljanja i ručnog čišćenja kao i kod standardne elektrodijalize te mijenjanjem polariteta elektroda i zamjenom tokova. Zbog potonjeg, povećavaju se intervali između ručnog čišćenja membrane jer mijenjanje polariteta uvelike smanjuje učestalost začepljenja membrane. Za vrijeme CIP-a kemikalije koje se koriste za čišćenje upumpavaju se u sustav za reverznu elektrodijalizu i

recikliraju preko membranskog bloka. Procedura ima dva koraka: prvo se koristi solni CIP (5% NaCl (w/w) + NaOH pH vrijednosti od 8 – 10,5) za uklanjanje organskih začepjenja i kiseli CIP (5% HCl (w/w), pH < 1,2) za uklanjanje koloidnih čestica sa membrane. Taj postupak se ponavlja tri puta uključujući odstojanje od pola sata između koraka. Prije započinjanja procesa elektrodijalize membranski blokovi se ispiru demineraliziranom vodom da bi se uklonili zaostali tragovi kemikalija [8]. To predstavlja prednost pred standardnim načinom rada elektrodijalize. No, potreba za stručnijim operatorima i zahtjevnije održavanje u usporedbi s reverznom osmozom, predstavlja nedostatak ove metode. Parametri kojima se određuje performansa reverzne elektrolize su: ukupna količina otopljenih tvari (TDS), električna vodljivost, otpornost membranskog bloka, iskoristivost struje, specifična potrošnja energije, pad napona kroz membranu za ionsku izmjenu i pojedinačna iskorištenja uklanjanja iona [8].

Treća vrsta elektrodijalize je bipolarna elektrodijaliza. Tim se procesom razdvajaju i koncentriraju kiseline i baze iz toka sa solima. Glavna značajka ovog procesa je bipolarna membrana koja je tako dobila naziv jer je građena od dva odvojena sloja koji su selektivni za ione suprotnih naboja [2]. Primjenom određenog napona voda difundira u membranu gdje disocira u vodikove i hidroksilne ione, a ti se ioni transportiraju kroz kationske i anionske selektivne slojeve do komora sa svake strane bipolarne membrane. Rezultat tog transporta je acidifikacija i bazifikacija tih komora. Kako bi se postigla proizvodnja kiseline i baza monopolarne (ili kation ili anion) membrane se koriste zajedno sa bipolarnom membranom. Početna otopina ulazi u komoru između kation i anion-selektivnih membrana. Kationi i anioni prolaze kroz monopolarne membrane i povezuju se s hidroksilnim, odnosno vodikovim ionima i tvore baze i kiseline [2]. U ovakvoj postavi može biti i do 200 ćelija između para elektroda. Ovisno o kiselini koju je potrebno proizvesti mijenja se broj odjeljaka u membranskom bloku.

4.9. Usporedba elektrodijalize i reverzne osmoze

Što se tiče uklanjanja različitih čestica iz vode, nije uvijek lako odlučiti koju bi se membransku operaciju trebalo koristiti. Većinom se za desalinizaciju koristi reverzna osmoza, ali je i elektrodijaliza pronašla svoje mjesto na tržištu kao ekonomičniji proces u mnogim industrijskim primjenama. Reverzna osmoza se najviše koristi za uklanjanje čestica veličine sličnoj vodi, dok se elektrodijaliza koristi za uklanjanje iona, pogotovo kad je potrebno koncentriranje više od 20 % (što je maksimalno moguće s reverznom osmozom zbog

ograničenja osmotskog tlaka) [2]. Reverzna osmoza zahtjeva velik predtretman, visoku snagu pumpe i više kemikalija, a također ima i nižu razinu povrata vode, ako voda sadrži koloide. Reverznu se elektrodijalizu ne može koristiti u ovim slučajevima: desalinizaciji morske vode koja će se direktno koristiti za piće jer nije ekonomično te u slučaju problema mikrobiološke kontaminacije jer elektrodijaliza nema barijeru koja zadržava bakterije, viruse ili plijesni i tada je puno bolje koristiti reverznu osmozu [5].

Bitno je napomenuti da iako su istraživanja reverzne osmoze postigla da je utrošak energije puno manji nego prije 30 godina, to je i dalje proces koji zahtijeva puno energije zbog potrebnog viskog hidrauličnog tlaka kojeg treba primjeniti kako bi se svladao osmotski tlak. Kao što je ranije navedeno, membrane za reverznu osmozu su sklone začepljenju što utječe na dugotrajno korištenje, a i zbrinjavanje koncentriranog otpada je još uvijek ekološki problem. Iz tog razloga, procesi desalinizacije, kao što je elektrodijaliza, koji ne zahtijevaju puno energije imaju sve više prednost pred reverznom osmozom jer čine taj proces ekonomičnijim [10].

Neke od prednosti korištenja reverzne elektrodijalize u usporedbi s reverznom osmozom su:

- reverzna elektrodijaliza ne zahtijeva visoku kvalitetu vode za pročišćavanje, kao u slučaju reverzne osmoze; također nije toliko osjetljiva na predtretmane pa se voda s visokim udjelom SiO_2 može demineralizirati bez opasnosti od taloženja na membranama
- reverzna elektrodijaliza se može provoditi na vodama sa slobodnim rezidualnim klorom u udjelu 1 ppm (time se smanjuje biološko začepljenje membrane), dok reverzna osmoza zahtijeva deklorizaciju da bi se zaštitila membrana od oksidacije
- iskorištenje procesa elektrodijalize je 80-90 % (pročišćene vode u odnosu na početnu vodu za pročišćavanje), dok je kod reverzne osmoze dosta niže, 65-75 %. Time se može dosta vode ponovno koristiti što je prednost u industrijskim procesima, a i smanjuje se udio otpada
- membrana u elektrodijalizi nije sklona uništavanju bakterijama, niti na nju utječu visoke temperature; opremi za reverznu osmozu potrebni su posebni uvjeti skladištenja i kontrolirana temperatura u slučaju dugotrajnog korištenja
- membrane za elektrodijalizu mogu se očistiti s kiselinom i rasolom dok se za čišćenje membrane za reverznu osmozu koriste posebne i skupe kemikalije (za koje je potrebno odrediti mogu li se pustiti u okoliš bez predtretmana)

- vijek trajanja membrane za reverznu elektrodijalizu je 7-10 godina, dok membrana za reverznu osmozu ima vijek trajanja 5-7 godina zbog svoje osjetljivosti
- operativni sustav reverzne elektrodijalize sprječava blokiranje i oštećenja membrane, dok je za sprječavanje blokiranja kod reverzne osmoze potrebno koristiti kiseline ili posebna sredstva za odvajanje (otpad koji tada nastaje, potrebno je neutralizirati i ne smije se slobodno odlagati u okoliš)
- membrane za reverznu elektrodijalizu mogu se ručno čistiti bez oštećenja membrane zbog svoje konfiguracije ploče i okvira (eng. „plate nad frame“); membrane za reverznu osmozu su složene spiralno te se ne mogu ručno očistiti već se moraju zamijeniti kada čišćenje kemijskim sredstvima više nije moguće [5].

4.10. Primjena elektrodijalize

Što se tiče uklanjanja kontaminanata iz vode, uz pomoć elektrodijalize moguće je ukloniti: natrij, kalij, kalcij, magnezij, amonij, arsen, nikal, krom, bakar, cink, stroncij, željezo, aluminij, klorid, sulfat, nitrat, fosfat, cijanid, srebro, fluorid, kromat, acetat, hidroksilni ion i dr. [2]. Veličina tih čestica varira u veličini, od 0,0004 do 0,1 μm . Kako je osnovna zadaća elektrodijalize desalinacija, koristi se kao konkurentna metoda reverznoj osmozi. Elektrodijaliza se najviše koristi u: desalinizaciji bočate vode, koncentriranju i desalinizaciji morske vode, demineralizaciji sirutke, dobivanje natrag metala i vode iz procesa elektroplatinga vode za ispiranje, desalinizaciji vode iz rashladnog tornja, dobivanju natrag kiselina i baza iz utrošenih efluenata iz procesa konzerviranja, dobivanju pitke vode, demineralizaciji vina i demineralizaciji šećera [2].

Elektrodijaliza ima važnu primjenu u farmaceutskim i biokemijskim industrijama zbog toga što su za neke separacijske procese u materijalima potrebni blagi uvjeti, kao što su krvna plazma i interferoni. Također, proizvodnja aminokiselina zahtijeva demineralizaciju.

U slučaju kad u vodi ima natrijevog klorida, natrijevog sulfata, natrijevog nitrata, kalijevog fluorida, natrijevog acetata, oni se mogu uz pomoć bipolarne elektrodijalize konvertirati u odgovarajuće kiseline i baze. Bipolarna elektrodijaliza se može primjenjivati u: regeneraciji utrošenih medija za zakiseljavanje u proizvodnji nehrđajućeg čelika, desumporizaciji ispušnih plinova da bi se proizveo natrijev sulfit, dobivanju natrag fluorovodične kiseline iz fluorosilicilne kiseline, dobivanju natrag organskih kiselina i aminokiselina, dobivanju natrag sredstava za regeneraciju ionskih izmjenjivača, pročišćavanju kiselina i baza te kontrole

onečišćenja [2]. Sumarno, može se zaključiti da se bipolarna elektrodijaliza koristi za recikliranje i ponovno dobivanje čitavog niza organskih kiselina i anorganskih soli.

Mnoge su primjene elektrodijalize koje je moguće pronaći u literaturi, od malih instalacija koje sadrže samo jedan membranski blok, do najvećih od 576 membranskih blokova. Desalinizacija je uglavnom primjenjiva za procese sa bočatom vodom, u proizvodnji tercijarne otpadne vode i specifičnim industrijskim primjenama, od miniranja do farmaceutske i prehrambene industrije i proizvodnje pića [5].

Elektrodijaliza nije toliko učinkovita u desalinaciji vode visokog udjela soli, kao što je učinkovita pri manjim koncentracijama jer je u tom slučaju potrebno primjeniti jako električno polje što skraćuje vijek trajanja membrane. Iz tog razloga razvijen je hibridni sistem osmoze i elektrodijalize, gdje se koristi solarna energija za pokretanje elektrodijalize. Hibridizacijom je omogućeno poboljšanje konvencionalnog procesa jer se smanjuje blokiranje i oštećenje membrane uklanjajući otopljene tvari iz vode koje nisu ionske. Fotonaponske ćelije se koriste tamo gdje je solarna energija jako dostupna, kako bi se smanjio udio ugljika u procesu. Hibridni sistem je razvijen za tretman bočate i otpadne vode i na taj način je moguće dobiti permeat visoke kakvoće, koji zadovoljava standard za pitku vodu. Cijena jednog m³ kreće se od 3,3 do 4,9 eura što čini sustav relativno konkurentnim [10].

Još jedan specifičan primjer primjene je razvitak sustava elektrodijalize za desalinizaciju vode u domaćinstvima. Nayar i sur. [11] su razvili u Indiji postavku opreme koja je za to potrebna i uzeli su u obzir ove zahtjeve: iskorištenje vode (dobivanje pročišćene vode u udjelu od 80 % od početne vode), vrijeme desalinacije (potrebno je tretirati 1 L vode u 5 min), kapacitet skladištenja (10 L), konkurentnu cijenu proizvodnje, određen salinitet vode koju je potrebno pročistiti te mogućnost rada pri uvjetima električne mreže u Indiji. Svojim prijedlogom i analizom, uspjeli su dizajnirati sustav za elektrodijalizu u malom mjerilu koji zadovoljava te zahtjeve.

Istraživanje Diniilidisa i sur. [7] pokazalo je kako je moguće dobiti električnu energiju iz Gibbsove energije miješanja voda različitih saliniteta uz pomoć reverzne elektrodijalize. Još je mnogo primjena elektrodijalize kao što je dobivanje električne energije iz otpadne topline [11], pročišćavanje hidrolizata proteina [12], izolacija i pročišćavanje mliječne kiseline uz pomoć bipolarne elektrodijalize [13], proizvodnja krupne soli i svježe vode iz retentata sustava za reverznu osmozu te općenito njegovo pročišćavanje i dobivanje kiselina i baza bipolarnom elektrodijalizom [14,15] i ekstrakcija ugljikovog (IV) oksida iz morske vode [16].

5. ZAKLJUČAK

Elektrodijaliza je proces razdvajanja u kojem se koriste ion-izmjenjivačke membrane koje se nalaze između dvije elektrode na koje se primjenjuje električna struja i time potiče migracija iona kroz membrane. Metoda se bazira na elektrokemijskoj reakciji koja se događa na elektrodama.

Elektrodijaliza se primjenjuje za proces desalinacije, ali i za mnoge druge primjene kao što je proizvodnja kiselina, pročišćavanje hidrolizata proteina, demineralizacija pri procesu proizvodnje kiselina, proizvodnja električne energije, ali i mnoge druge.

Nedostaci te metode su ti da se ne može koristiti pri izravnoj desalinaciji morske vode u pitku vodu jer je potrebno primjeniti jako električno polje što smanjuje vijek trajanja elektroda i membrane pa to nije ekonomično te pri pročišćavanju voda za piće sa mikrobiološkom kontaminacijom jer membrana za ionsku izmjenu ne predstavlja barijeru za viruse, bakterije, kvasce i plijesni.

Prednosti te metode su da je najčešće ekonomična, sustav je lagan za čišćenje i može se rastaviti i ručno očistiti, za čišćenje se ne koriste opasne kemikalije pa otpad nije potrebno posebno zbrinuti, reverzni način rada smanjuje začepjenja membrane i njezino zbijanje pa se time produljuje vijek trajanja, moguće je imati visoko iskorištenje vode (80-90 % od početne otopine) te se može pročišćavati i voda s rezidualnim klorom što smanjuje biološko začepljenje i oštećenje membrane.

Iz navedenih primjera u prethodnom poglavlju može se vidjeti da je primjena elektrodijalize raznovrsna. Bitno je samo dobro odabrati membranu za pojedine procese te način rada kako bi pročišćavanje bilo što učinkovitije.

Potrebno je, naravno, još raditi na tome da se smanje cijene membrana i time poveća ekonomičnost procesa, na optimizaciji procesa i provesti još istraživanja o mogućim daljnim primjenama elektrodijalize kao membranske metode separacije.

6. POPIS LITERATURE

1. Vikranth Pridhvi, Y., Musalaiah, M. A review on water and sewage water treatment processes, *IJPCBS*, 5 (2015) 225-231.
2. Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R., *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, 1996.
3. Scott, K, *Handbook of industrial membranes*, Elsevier, Oxford, 1995., str. 23-175.
4. Wang, J., Zheng, T., Wang, Q., Wang, C., Wang, L, Global trends of electro dialysis research during 1991-2014: a bibliometric analysis, *J. Chem. Soc. Pak.*, **38** (2016) 775-788.
5. Valero, F., Barceló, A., Arbós, R. *Electrodialysis technology, Theory and applications*, u: Schorr M. *Desalination, trends and technologies*, Rijeka, InTech, (2011) 1-20.
6. Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., *An introduction to membrane science and technology*, Institute on Membrane Technology, CNR-ITM, Rende, Italy, 2006.
7. Daniilidis, A., Vermaas, D.A., Herber, R., Nijmeijer, K., Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electro dialysis, *Renew. Energ.*, **64** (2014) 123-131.
8. Burheim, O.S., Seland, F., Pharoah, J.G., Kjelstrup, S., Improved electrode systems for reverse electro-dialysis and electro-dialysis, *Desalination*, **285** (2012) 147-152.
9. Bisselink, R., de Scheeper, W., Trampe, J., van den Broek, W., Pinel, I., Krutko, A., Groot, N., Mild desalination demo pilot: New normalization approach to effectively evaluate electro dialysis reversal technology, *Water. Res. Ind.*, **14** (2016) 18-25.
10. Chekli, L., Phuntsho, S., Kim, J.E., Kim, J., Choi, J.Y., Choi, J.S., Kim, S., Kim, J.H., Hong, S., Sohn, J., Shon H.K., A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: Performance, applications and future prospects. *J. Membr. Sci.*, **497** (2016) 430-449.
11. Luo, X., Cao, X., Mo, Y., Xiao, K., Zhang, X., Liang, P., Huang, X., Power generation by coupling reverse electro dialysis and ammonium bicarbonate: Implication for recovery of waste heat, *Electrochem. Commun.*, **19** (2012) 25-28.
12. Doyen, A., Udenigwe, C.C., Mitchell, P.L., Marette, A., Aluko, R.E., Bazinet, L., Anti-diabetic and antihypertensive activities of two flaxseed protein hydrolysate fractions revealed following their simultaneous separation by electro dialysis with ultrafiltration membranes. *Food Chem.*, **145** (2014) 66-76.
13. Wang, X., Wang, Y., Zhang, X., Xu, T., In situ combination of fermentation and electro dialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: Operational compatibility and uniformity, *Bioresour. Technol.*, **125** (2012) 165-171.

14. Jiang, C., Wang, Y., Zhang, Z., Xu, T., Electrodialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and fresh water, *J. Membr. Sci.*, **450** (2014) 323-330.
15. Yang, Y., Gao, X., Fan, A., Fu, L., Gao, C., An innovative beneficial reuse of seawater concentrate using bipolar membrane electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, **449** (2014) 119-126.
16. Eisaman, M.D., Parajuly, K., Tuganov, A., Eldershaw, C., Chang, N., Littau, K.A., CO₂ extraction from seawater using bipolar membrane electrodialysis, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 7346-7352.

ŽIVOTOPIS

Miroslav Štos [REDACTED] U Svetoj Nedelji pohađao je Osnovnu školu >Sveta Nedelja< nakon koje upisuje Opću gimnaziju >Antun Gustav Matoš< u Samoboru. Akademske godine 2013./2014. redovno upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Studentsku praksu odrađuje u tvrtki Genera d.d. u Svetoj Nedelji.